

**KİL VE AKTİF ÇAMUR BİR ARADA KULLANILARAK
KOMPOZİT ADSORBENTLERİN ÜRETİLMESİ VE
ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAKİ
ÇEŞİTLİ KİRLİTİCİLERİN GİDERİMİNDE
UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

**PRODUCTION OF COMPOSITE ADSORBENTS USING
CLAY AND ACTIVATED SLUDGE TOGETHER AND
INVESTIGATION OF APPLICATIONS FOR THE
TREATMENT OF VARIOUS POLLUTANTS IN
INDUSTRIAL WASTEWATERS**

AHMET BURAK AKIN

PROF. DR. ZÜMRİYE AKSU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2020



Arra, Asya ve Banu'ya

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

24/06/2020



AHMET BURAK AKIN

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan **“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H.Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- ☐ Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- ☐ Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibarenay ertelenmiştir.
- ☐ Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

24/06/2020


AHMET BURAK AKIN

ÖZET

KİL VE AKTİF ÇAMUR BİR ARADA KULLANILARAK KOMPOZİT ADSORBENTLERİN ÜRETİLMESİ VE ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAKİ ÇEŞİTLİ KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNDE UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

Ahmet Burak AKIN

Doktora, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zümriye AKSU

Haziran 2020, 226 sayfa

Bu tez çalışmasında, endüstriyel kaynaklı atıksularda sıklıkla rastlanan ve sulu çözeltilerinde anyonik formda bulunan Remazol Black B boyarmaddesi, moleküler formda bulunan fenol ve katyonik formda bulunan kadmiyum(II) kirleticilerinin sırasıyla aktif çamura, kile ve aktif çamur ile kilin polietileniminle kimyasal modifikasyonu ile oluşturulan kompozit adsorbente adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı kapta başlangıç pH'ı ve başlangıç kirletici derişiminin; üç kirleticinin kompozit adsorbente sürekli düzende çalışan dolgu kolonda adsorpsiyonu ise besleme akış hızının ve besleme kirletici derişiminin fonksiyonu olarak araştırılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında, yüksek mekanik dayanıklılığa ve yapısal kararlılığa sahip, adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan en uygun kompozit adsorbent üretimi, kurutulmuş aktif çamur ve montmorillonit kili 47/53 (w:w) oranında karıştırılarak ve polietileniminle kimyasal modifikasyonla gerçekleştirilmiştir.

Kesikli karıştırmalı kaptaki gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında Remazol Black B boyarmaddesinin, fenolün ve kadmiyum(II) iyonlarının en uygun çalışma pH değerleri, aktif çamura adsorpsiyonda sırasıyla 2.0, 2.0, 6.0; kile adsorpsiyonda sırasıyla 2.0, 2.0, 6.0 ve kompozit adsorbente adsorpsiyonda ise her üç kirletici için 7.0 olarak tayin edilmiştir. Her bir kirletici-adsorbent sistemi için başlangıç kirletici derişiminin 500 mg/L'ye kadar artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, adsorpsiyon verimliliğinin ise azaldığı saptanmıştır. Aktif amur, kil ve aktif çamur-kil kompozit adsorbente RBB, fenol ve kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek kapasite değerleri sırasıyla 131,17 mg RBB/g kuru aktif çamur, 78,92 mg fenol/g kuru aktif çamur ve 67,13 mg kadmiyum(II)/g kuru aktif çamur; 34,77 mg RBB/g kil, 27,23 mg fenol/g kil ve 21,77 mg kadmiyum(II)/g kil; 142,64 mg RBB/g kompozit adsorbent, 104,30 mg fenol/g kompozit adsorbent ve 87,90 mg kadmiyum(II)/g kompozit adsorbent olarak bulunmuştur. Kesikli sistemde adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmış, Langmuir modelinin tüm kirletici-adsorbent sistemleri için daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Her bir kirletici-adsorbent sistemi için adsorpsiyon kinetiğinin birinci ve ikinci derece kinetik modellere uygunluğu da araştırılmış, ikinci derece kinetik modelin adsorpsiyon kinetiğini çok daha iyi tanımladığı tespit edilmiştir.

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda polietileniminle modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente RBB adsorpsiyonunda besleme akış hızının etkisi 1,2-3,5 mL/dk aralığında incelenmiş ve en yüksek kolon kapasitesi ve kolon performansı değerlerine en düşük akış hızında ulaşıldığı gözlenmiştir. Diğer tüm kolon çalışmaları bu akış hızında gerçekleştirilmiştir. Kolonda, RBB, fenol ve kadmiyum(II) iyonlarının polietileniminle modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda besleme kirletici derişiminin etkisi 25-200 mg/L arasında incelenmiş ve her bir kirletici için besleme derişimi arttıķa, adsorplanan kirletici miktarının arttığı, kolon veriminin ise azaldığı saptanmıştır. RBB'nin, fenolün ve kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonunda, en yüksek kolon adsorpsiyon kapasite değerleri sırasıyla 49,62 mg RBB/g kompozit adsorbent, 46,24 mg fenol/g kompozit adsorbent ve 39,05 mg kadmiyum(II)/g kompozit adsorbent olarak bulunmuştur. Sürekli düzende

alışan dolgulu kolonda ayrıca her bir kirletici için deneysel kırılma eğrileri de elde edilmiştir. Kolon kırılma eğrisi verilerine Adams-Bohart (veya Wolborska), Thomas ve Yoon-Nelson modelleri uygulanarak kolona ait kinetik sabitler saptanmış, bu sabitler yardımıyla teorik kırılma eğrileri bulunmuş ve Thomas ve Yoon-Nelson modellerinin deneysel kırılma eğrilerini daha iyi tahmin ettiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atıksu, kesikli karıştırmalı kap, sürekli düzende çalışan dolgulu kolon, adsorbent, aktif çamur, kil, kompozit adsorbent, adsorpsiyon, Remazol Black B, fenol, kadmiyum(II) iyonları.



ABSTRACT

PRODUCTION OF COMPOSITE ADSORBENTS USING CLAY AND ACTIVATED SLUDGE TOGETHER AND INVESTIGATION OF APPLICATIONS FOR THE TREATMENT OF VARIOUS POLLUTANTS IN INDUSTRIAL WASTEWATERS

Ahmet Burak AKIN

Doctor of Philosophy, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Zümriye AKSU

June 2020, 226 pages

In this study, the adsorption of Remazol Black B (in anionic form in its aqueous solutions), phenol (in molecular form in its aqueous solutions) and cadmium(II) ions (in cationic form in its aqueous solutions), which are frequently found in industrial wastewaters, onto activated sludge, clay and activated sludge-clay composite adsorbent which is chemically modified with polyethylenimine, respectively was investigated in a batch stirred system and onto the composite adsorbent packed in a continuous column. The effects of initial pH and initial pollutant concentration on the adsorption for each pollutant and for each adsorbent were searched in a batch stirred system while the effect of feed flow rate for RBB and the effect of feed concentration for all pollutants on the composite adsorbent filled in a continuous column were studied.

At the first part of studies, the production of composite adsorbent with high mechanical strength and structural stability, and with high adsorption capacity, including activated sludge and clay at 47/53 (w:w) ratio and chemically modified with polyethylenimine was performed.

In the batch system adsorption studies, the optimum initial pH values for Remazol Black B, phenol and cadmium(II) ions were determined as 2.0, 2.0, 6.0 for activated sludge adsorption, respectively, as 2.0, 2.0, 6.0 for clay adsorption, respectively and 7.0 for all pollutants for composite adsorbent adsorption. It was stated that adsorption capacity increased and adsorption yield decreased with increasing initial pollutant concentration up to 500 mg/L for each pollutant-adsorbent system. Maximum adsorption capacities of activated sludge, clay and activated sludge-clay composite adsorbents for Remazol Black B, phenol and cadmium(II) adsorptions were found as 131,17 mg RBB/g dried activated sludge, 78,92 mg phenol/g dried activated sludge and 67,13 mg cadmium(II)/g dried activated sludge, respectively; 34,77 mg RBB/g clay, 27,23 mg phenol/g clay and 21,77 mg cadmium(II)/g clay, respectively, and 142,64 mg RBB/g composite adsorbent, 104,30 mg phenol/g composite adsorbent and 87,90 mg cadmium(II)/g composite adsorbent, respectively. In the batch system, to define the adsorption equilibrium mathematically, Langmuir and Freundlich adsorption models were used and it was seen that the Langmuir model fitted better to equilibrium data for each pollutant-adsorbent system. The suitability of the adsorption kinetics to the first and second degree kinetics models for each contaminant-adsorbent system was also investigated, and it was found that the second degree kinetics model defined the adsorption kinetics much better.

In RBB adsorption onto the activated sludge-clay composite adsorbent modified with polyethylenimine in the continuous packed bed column, the effect of the feed flow rate was studied in the range of 1.2-3.5 mL/min and it was observed that the highest column capacity and column performance values were reached at the lowest flow rate. All other column studies were carried out at this flow rate. In the column, the effect of the feed pollutant concentration between 25-200 mg/L on the adsorption of RBB, phenol and cadmium(II) ions onto the activated sludge-clay composite adsorbent modified with polyethylenimine and it was seen that as the feed concentration increased for each pollutant, the amount of adsorbed pollutant increased and the column yield decreased. In the

adsorption of RBB, phenol and cadmium(II) ions, the highest column adsorption capacity values were found as 49.62 mg RBB/g composite adsorbent, 46.24 mg phenol/g composite adsorbent and 39.05 mg cadmium(II)/g composite adsorbent, respectively. Experimental breakthrough curves were also obtained for each pollutant in the continuous packed column. By applying Adams-Bohart (or Wolborska), Thomas and Yoon-Nelson models to column breakthrough curve data, kinetic constants of the column were determined, theoretical breakthrough curves were found using these constants and it was found that Thomas and Yoon-Nelson models predicted the experimental breakthrough curves better.

Keywords: Wastewater, batch stirred tank, continuous packed bed column, adsorbent, activated sludge, clay, composite adsorbent, adsorption, Remazol Black B, phenol, cadmium(II) ions.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemedi yol gösteren, bilgi, anlayış ve desteğiyle daima yanımda olan, engin hoşgörüsü ve tecrübesi ile beni en doğru şekilde yönlendiren danışmanım ve çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zümriye Aksu'ya,

Değerli önerileri ile çalışmalarım önemli derecede katkıda bulunan ve ilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen Doktora Tez İzleme Komitesi hocalarım Sayın Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ ve Sayın Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ'e,

Sunmuş olduğu olanaklardan faydalanmamı sağlayan, parçası olmaktan gurur duyduğum Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü ile Makina ve Kimya Endüstrisi Kurumu'na,

Tüm çalışmalarım sırasında destek ve ilgilerini paylaşan değerli arkadaşlarım, Arş. Gör. Dr. Hande GÜNNAN YÜCEL ve Arş Gör. Dr. Pınar KODAL'a,

Son olarak; hayatıma anlam katan, sevgilerini benden hiçbir zaman esirgemedi yanımda olan, yoğun çalışmalarım her zaman anlayış, sabır ve hoşgörü gösteren eşim Banu AKIN ile kızlarım Azra AKIN ve Asya AKIN'a,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Ahmet Burak AKIN

Haziran 2020, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELER.....	xii
ŞEKİLLER.....	xxii
SİMGELEK VE KISALTMALAR	xxxı
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Su Kirliliği ile Atıksular.....	4
2.1.1. Atıksu Kalite Kriterleri ve Standartları	7
2.1.2. Atıksuların Arıtım Yöntemleri.....	11
2.2. Boyarmaddeler ve Boyarmadde Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı	13
2.2.1. Boyarmaddeler	13
2.2.2. Reaktif Boyarmaddeler	15
2.2.3. Remazol Black B	16
2.2.4. Boyarmadde Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı.....	17
2.3. Fenoller ve Fenol Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı	22
2.3.1. Fenoller.....	22
2.3.2. Fenol	22
2.3.3. Fenol Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı	23
2.4. Ağır Metaller ve Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı	26
2.4.1. Ağır Metallerin Yapısı ile Özellikleri	26
2.4.2. Kadmiyum.....	27
2.4.3. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı.....	28
2.5. Adsorpsiyon	31
2.5.1. Adsorpsiyon Türleri.....	32
2.5.2. Adsorpsiyon Mekanizması.....	34

2.5.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Özellikler	35
2.6. Adsorbent Türleri	36
2.6.1. Aktif Çamur ve Biyosorbent Olarak Kullanımı	36
2.6.2. Montmorillonit Kili ve Adsorbent Olarak Kullanımı	41
2.6.3. Kompozit Malzemeler ve Adsorbent Olarak Kullanımları	49
2.6.3.1. Polietilenimin ile Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Aktif Çamur- Kil Kompozit Adsorbenti	51
2.7. Polietilenimin (PEI)	52
3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLAMASI	54
3.1. Kesikli Karıştırmalı Sistemde Gerçekleştirilen Deneyler	54
3.1.1. Adsorpsiyonuna Ait Hız Değeri	54
3.1.2. Adsorpsiyona Ait Kapasite Değeri	54
3.1.3. Adsorpsiyona Ait Verim Değeri	55
3.1.4. Adsorpsiyonda Dengenin Modellenmesi	55
3.1.5. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi	58
3.2. Sürekli Sistemde Çalıştırılan Dolgulu Kolonda Gerçekleştirilen Deneyler	60
3.2.1. Sürekli Sistemde Çalıştırılan Kolonda Kırılma (Breakthrough) Eğrilerinin Elde Edilmesi	60
3.2.2. Sürekli Sistemde Çalıştırılan Kolonda Denge Değerlerinin Tanımlanması	62
3.2.3. Sürekli Sistemde Çalıştırılan Dolgulu Kolondaki Performansın (Kolon Veriminin) Tespiti	64
3.2.4. Sürekli Sistemde Çalıştırılan Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Kırılma Eğrisi Verilerinin Saptanması	64
3.2.4.1. Adams-Bohart Modeli	65
3.2.4.2. Wolborska Modeli	66
3.2.4.3. Thomas Modeli	67
3.2.4.4. Yoon-Nelson Modeli	68
4. DENEYSEL SİSTEM VE YÖNTEMLER	69
4.1. Adsorbentler ile Hazırlanma Yöntemleri	69
4.1.1. Aktif Çamur Biyosorbenti	69
4.1.2. Montmorillonit Kil Adsorbenti	69

4.1.3.	Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbentleri.....	70
4.1.4.	Aktif Çamur, Kil ve PEI ile Kimyasal Modifikasyonla Elde Edilen Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbentlerin Karakterizasyon Çalışmaları	73
4.2.	Kirleticilere Ait Çözeltilerin Hazırlanması	76
4.3.	Deney Düzenekleri.....	76
4.3.1.	Kesikli Sistemde Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	77
4.3.2.	Sürekli Düzende Çalıştırılan Dolgulu Kolonda Gerçekleştirilen Çalışmalar	77
4.4.	Remazol Black B, Fenol ve Kadmiyum(II) İyon Tayini	78
5.	DENEYSEL SONUÇLAR	79
5.1.	Kesikli Karıştırmalı Sistem Adsorpsiyon Deneyleri	80
5.1.1.	Kuru Aktif Çamur Adsorbentle Gerçekleştirilen Deneyler	80
5.1.1.1.	RBB Adsorpsiyonu.....	80
5.1.1.2.	Fenol Adsorpsiyonu	87
5.1.1.3.	Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu.....	94
5.1.2.	Kil Adsorbentle Gerçekleştirilen Deneyler.....	101
5.1.2.1.	RBB Adsorpsiyonu.....	101
5.1.2.2.	Fenol Adsorpsiyonu	108
5.1.2.3.	Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu.....	115
5.1.3.	Polietilenimin ile Kimyasal Modifikasyonla Elde Edilmiş Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbentle Gerçekleştirilen Deneyler	122
5.1.3.1.	RBB Adsorpsiyonu.....	122
5.1.3.2.	Fenol Adsorpsiyonu	129
5.1.3.3.	Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu.....	136
5.2.	Sürekli Düzende Çalışan Dolgulu Kolonda Polietileniminle Kimyasal Modifikasyonla Elde Edilmiş Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbentle Yapılan Çalışmalar	143
5.2.1.	Remazol Black B Adsorpsiyonu.....	143
5.2.1.1.	Akış Hızı Etkisi.....	143
5.2.1.2.	Farklı Akış Hız Değerlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilerek Kolona Ait Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi	145
5.2.1.3.	Beslemedeki Remazol Black B Konsantrasyon Etkisi	149

5.2.1.4. Farklı Besleme Remazol Black B Derişimlerinde Adsorpsiyon İzoterm Değerlerinin Bulunarak İzoterm Sabitlerinin Saptanması.....	151
5.2.1.5. Farklı Remazol Black B Besleme Konsantrasyonlarında Kırılma Eğrisi Verilerinin Tahmini ile Kolona Ait Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi	153
5.2.2. Fenol Adsorpsiyonu.....	158
5.2.2.1. Beslemedeki Fenol Konsantrasyon Etkisi	158
5.2.2.2. Farklı Besleme Fenol Derişimlerinde Adsorpsiyon İzoterm Değerlerinin Bulunarak İzoterm Sabitlerinin Saptanması	159
5.2.2.3. Farklı Fenol Besleme Konsantrasyonlarında Kırılma Eğrisi Verilerinin Tahmini ile Kolona Ait Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi	160
5.2.3. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu.....	166
5.2.3.1. Besleme Kadmiyum(II) Konsantrasyon Etkisi	166
5.2.3.2. Farklı Besleme Kadmiyum(II) Derişimlerinde Adsorpsiyon İzoterm Değerlerinin Bulunarak İzoterm Sabitlerinin Saptanması	167
5.2.3.3. Farklı Kadmiyum(II) Besleme Konsantrasyonlarında Kırılma Eğrisi Verilerinin Tahmini ile Kolona Ait Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi	168
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	174
KAYNAKLAR.....	195
EKLER	218
EK 1. FTIR Analizleri	218
EK 2. Kirlletici Derişimi Tayini	221
EK 3. Tez Çalışması Orijinallik Raporu	224
ÖZGEÇMİŞ.....	225

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1.	Atıksuların yapısal özellikleri	5
Çizelge 2.2.	Sınıflara göre su kaynakları genel kriterleri	8
Çizelge 2.3.	Atıksu deşarj sistemleri için belirlenen şartlar.....	10
Çizelge 2.4.	Elyafın yapılarına göre kullanılan boyarmaddelerin türleri	14
Çizelge 2.5.	Tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükü.....	18
Çizelge 2.6.	Tekstil işleme kategorilerinden kaynaklanan kirlilik yükleri	19
Çizelge 2.7.	Fenolün özellikleri.....	23
Çizelge 2.8.	Ağır metaller ile kullanıldıkları endüstriler.....	27
Çizelge 2.9.	Kadmiyum metalinin özellikleri	28
Çizelge 2.10.	Ağır metal yapılarının vücut sistemlerine olası zararları	29
Çizelge 2.11.	Adsorpsiyon türleri arasında bulunan farklar	33
Çizelge 2.12.	Killerin sınıflandırılması	44
Çizelge 4.1.	Montmorillonit kili bileşenlerine ait analiz.....	69
Çizelge 4.2.	Çeşitli yöntemlerle modifiye edilen kompozit adsorbentlerin boyarmadde, fenol ve ağır metal adsorpsiyon kapasitelerindeki değişimlerin karşılaştırılması.....	71
Çizelge 4.3.	Aktif çamur, kil ve PEI ile kimyasal modifikasyonla elde edilen kompozit adsorbentlerle Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve verim değerlerinin karşılaştırılması	72
Çizelge 5.1.	Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B miktarları ve adsorpsiyon verimleri	81
Çizelge 5.2.	Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B miktarları ve adsorpsiyon verimleri	82
Çizelge 5.3.	Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri	83

Çizelge 5.4.	Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması	84
Çizelge 5.5.	Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi	86
Çizelge 5.6.	Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan fenol miktarları ve adsorpsiyon verimleri	88
Çizelge 5.7.	Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan fenol miktarları ve adsorpsiyon verimleri ...	89
Çizelge 5.8.	Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri	90
Çizelge 5.9.	Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması	91
Çizelge 5.10.	Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi	93
Çizelge 5.11.	Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çalışılan pH'larda bulunan denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarları ile adsorpsiyon verimleri	95
Çizelge 5.12.	Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve adsorpsiyon verimleri	96
Çizelge 5.13.	Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri	97

Çizelge 5.14. Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, bulunan deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması	98
Çizelge 5.15. Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı başlangıç kadmiyum(II) konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi	100
Çizelge 5.16. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B miktarları ve adsorpsiyon verimleri	102
Çizelge 5.17. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B miktarları ve adsorpsiyon verimleri	103
Çizelge 5.18. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri	104
Çizelge 5.19. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması	105
Çizelge 5.20. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi	107
Çizelge 5.21. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan fenol miktarları ve adsorpsiyon verimleri.....	109
Çizelge 5.22. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, farklı fenol derişimlerinde elde edilen denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı ile adsorpsiyon verimleri	110
Çizelge 5.23. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri	111

Çizelge 5.24. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, alınan deney q_{den} değerlerinin, Langmuir-Freundlich modelleri ile elde edilen q_{den} değerleri ile % hata verilerek mukayese edilmesi	112
Çizelge 5.25. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi	114
Çizelge 5.26. Kile kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, çalışılan pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve adsorpsiyon verimleri	116
Çizelge 5.27. Kile kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında bulunan denge birim adsorplayıcı kütlesine başına adsorplanmış kadmiyum(II) miktar ile adsorpsiyon verimleri	117
Çizelge 5.28. Kil adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri	118
Çizelge 5.29. Kil adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, alınan deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması	119
Çizelge 5.30. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çalışılan kadmiyum(II) konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi	121
Çizelge 5.31. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonu için, farklı pH'larda oluşturulan denge birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış Remazol Black B miktarları ile adsorpsiyon verimleri	123
Çizelge 5.32. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B miktarları ve adsorpsiyon verimleri	124
Çizelge 5.33. Kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri	125

Çizelge 5.34. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması.....	126
Çizelge 5.35. Kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi	128
Çizelge 5.36. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonu için, farklı pH'larda oluşturulan denge birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış fenol miktarları ile adsorpsiyon verimleri	130
Çizelge 5.37. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan fenol miktarları ve adsorpsiyon verimleri.....	131
Çizelge 5.38. Kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri	132
Çizelge 5.39. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması	133
Çizelge 5.40. Kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi	135
Çizelge 5.41. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, farklı pH'larda oluşturulan denge birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış kadmiyum(II) miktarları ile adsorpsiyon verimleri	137
Çizelge 5.42. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve adsorpsiyon verimleri	138

Çizelge 5.43. Kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri	139
Çizelge 5.44. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması.....	140
Çizelge 5.45. Kompozit adsorbente kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, çalışılan başlangıç kadmiyum(II) konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi	142
Çizelge 5.46. Sürekli sistemde çalışan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan Remazol Black B miktarları ile % performans değerleri	144
Çizelge 5.47. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolonda PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için farklı akış hızlarında Adams-Bohart ve Wolborska modellerinden saptanan kinetik sabitlerin ve uyum sabitlerinin mukayese edilmesi	145
Çizelge 5.48. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolonda PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında Thomas modelinden saptanan kinetik sabitler ile uyum sabitlerinin mukayese edilmesi	147
Çizelge 5.49. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modelinden saptanan kinetik sabitler ile uyum sabitlerinin mukayese edilmesi	148

- Çizelge 5.50. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, farklı besleme konsantrasyonlarında bulunan kolona sevk edilen toplam Remazol Black B miktarlarının (M_{top}) toplam/dengede adsorplanan Remazol Black B miktarlarının (q_{top} , $q_{den,kolon}$), denge durumunda adsorplanmadan kalan Remazol Black B derişimleri ($C_{den,kolon}$) ile kolonun performans değerlerinin karşılaştırılması151
- Çizelge 5.51. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, oluşturulan Langmuir-Freundlich model sabit değerleri152
- Çizelge 5.52. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, çeşitli giriş RBB konsantrasyonlarında Adams-Bohart ve Wolborska modelleri ile bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması153
- Çizelge 5.53. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, farklı RBB besleme konsantrasyonlarında Thomas modeli için bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması155
- Çizelge 5.54. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, çeşitli giriş RBB konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının mukayese edilmesi156
- Çizelge 5.55. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonu için, farklı besleme konsantrasyonlarında bulunan kolona sevk edilen toplam fenol miktarlarının (M_{top}) toplam/dengede adsorplanan fenol miktarlarının (q_{top} , $q_{den,kolon}$), denge durumunda adsorplanmadan kalan fenol derişimleri ($C_{den,kolon}$) ile kolonun performans değerlerinin karşılaştırılması159
- Çizelge 5.56. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonu için, oluşturulan Langmuir-Freundlich model sabit değerleri ...160

- Çizelge 5.57. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonu için, çeşitli giriş fenol konsantrasyonlarında Adams-Bohart ve Wolborska modelleri ile bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması161
- Çizelge 5.58. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonu için, farklı fenol besleme konsantrasyonlarında Thomas modeli için bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması163
- Çizelge 5.59. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonu için, çeşitli giriş fenol konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının mukayese edilmesi164
- Çizelge 5.60. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, farklı besleme konsantrasyonlarında bulunan kolona sevk edilen toplam kadmiyum(II) miktarlarının (M_{top}) toplam/dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarlarının (Q_{top} , $Q_{den,kolon}$), denge durumunda adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) derişimleri ($C_{den,kolon}$) ile kolonun performans değerlerinin karşılaştırılması167
- Çizelge 5.61. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, oluşturulan Langmuir-Freundlich model sabit değerleri168
- Çizelge 5.62. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozite kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çeşitli giriş kadmiyum(II) konsantrasyonlarında Adams-Bohart ve Wolborska modelleri ile bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması169
- Çizelge 5.63. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, farklı kadmiyum(II) besleme konsantrasyonlarında Thomas modeli için bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması171

Çizelge 5.64.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompoziti ile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çeşitli giriş kadmiyum(II) konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının mukayese edilmesi	172
Çizelge 6.1.	Aktif çamur, kil ve PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbentlere Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) adsorpsiyonlarında en yüksek denge adsorpsiyon kapasitelerinin elde edildiği pH ve kapasite değerleri	174
Çizelge 6.2.	Kesikli karıştırmalı kapta aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç kirletici derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) miktarları ve % giderim değerleri	180
Çizelge 6.3.	Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, 100 mg/L başlangıç kirletici derişiminde elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızlarının, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kirletici miktarlarının ve % giderim değerlerinin karşılaştırılması	183
Çizelge 6.4.	Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon sabitlerinin karşılaştırılması	185
Çizelge 6.5.	Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, 100 mg/L başlangıç kirletici derişiminde elde edilen birinci ve ikinci derece kinetik model sabitlerinin karşılaştırılması	186
Çizelge 6.6.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin adsorpsiyonunda elde edilen toplam ve dengede adsorplanan kirletici miktarlarının ve kolon performans değerlerinin karşılaştırılması	187

Çizelge 6.7.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitlerinin karşılaştırılması	189
Çizelge 6.8.	Literatürde Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin tez çalışmasında kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon kapasite değerleriyle karşılaştırılması.....	192
Çizelge E.1.	AAS Çalışma Şartları	223



ŞEKİLLER

Şekil 2.1.	Reaktif boyarmadde genel gösterimi.....	15
Şekil 2.2.	Remazol Black B reaktif boyarmaddesinin kimyasal yapısı	17
Şekil 2.3.	Fenol molekülü.....	23
Şekil 2.4.	Katı fazın yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ile desorpsiyon	32
Şekil 2.5.	Adsorpsiyon mekanizması	34
Şekil 2.6.	Silisyum düzgün dört-yüzlüsünün görünümü	42
Şekil 2.7.	Tetrahedron birimler tarafından oluşturulan tetrahedral yapı	42
Şekil 2.8.	Alüminyum düzgün sekiz-yüzlüsünün görünümü	42
Şekil 2.9.	Oktahedron birimler tarafından oluşturulan oktahedral yapı	43
Şekil 2.10.	Kil tanelerinin oluşması	43
Şekil 2.11.	Montmorillonitin yapısı	45
Şekil 2.12.	Polietileniminin yapısı	52
Şekil 3.1.	Dolgulu kolon sistemi kırılma eğrilerinin incelenmesi	61
Şekil 3.2.	Dolgulu kolon sistemi adsorpsiyon bölgelerinin değişimi	62
Şekil 4.1.	PEI ile kimyasal modifikasyonla kompozit malzeme eldesinde kullanılan reaktör.....	72
Şekil 4.2.	Çalışmalarda kullanılan aktif çamur (a), montmorillonit kili (b) ve PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbent (c) yapı görüntüleri	73
Şekil 4.3.	Sürekli sistem deneylerinde kullanılan dolgulu kolon deney sistemi.....	78
Şekil 5.1.	Aktif çamur adsorbent ile RBB adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarı üzerindeki etkisi	80
Şekil 5.2.	Aktif çamur adsorbente RBB adsorpsiyonu için, başlangıç RBB derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış RBB miktarı üzerindeki etkisi	82

Şekil 5.3.	Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması	83
Şekil 5.4.	Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	85
Şekil 5.5.	Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	86
Şekil 5.6.	Aktif çamur adsorbent ile fenol adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerindeki etkisi	87
Şekil 5.7.	Aktif çamur adsorbente fenol adsorpsiyonu için, başlangıç fenol derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerindeki etkisi	89
Şekil 5.8.	Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması	90
Şekil 5.9.	Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	92
Şekil 5.10.	Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	93
Şekil 5.11.	Aktif çamur adsorbent ile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerindeki etkisi	94
Şekil 5.12.	Aktif çamur adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, başlangıç kadmiyum(II) derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerindeki etkisi	96
Şekil 5.13.	Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, bulunan deneysel denge değerlerinin Langmuir-Freundlich modellerinden oluşturulan izotermle mukayese edilmesi	97

Şekil 5.14.	Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	99
Şekil 5.15.	Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	100
Şekil 5.16.	Kil adsorbent ile RBB adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarı üzerindeki etkisi	101
Şekil 5.17.	Kil adsorbente RBB adsorpsiyonu için, başlangıç RBB derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış RBB miktarı üzerindeki etkisi	103
Şekil 5.18.	Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, alınan deney denge değerlerinin Langmuir-Freundlich modellerince oluşturulan izotermiler ile mukayese edilmesi	104
Şekil 5.19.	Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	106
Şekil 5.20.	Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	107
Şekil 5.21.	Kil adsorbent ile fenol adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerindeki etkisi	108
Şekil 5.22.	Kil adsorbente fenol adsorpsiyonu için, başlangıç fenol derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerindeki etkisi	110
Şekil 5.23.	Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, alınan deney denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması	111
Şekil 5.24.	Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	113
Şekil 5.25.	Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, farklı fenol derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	114

Şekil 5.26.	Kil adsorbent ile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerindeki etkisi	115
Şekil 5.27.	Kil adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, başlangıç kadmiyum(II) derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerindeki etkisi	117
Şekil 5.28.	Kil adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, alınan deney denge veri değerlerinin Langmuir ile Freundlich adsorpsiyon modellerine göre oluşturulan adsorpsiyon izotermi ile mukayese edilmesi	118
Şekil 5.29.	Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çalışılan kadmiyum(II) derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	120
Şekil 5.30.	Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çalışılan kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	121
Şekil 5.31.	Kompozit adsorbente RBB adsorpsiyonu için, başlangıç pH değerinin denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış RBB miktarı üzerine etkisi	122
Şekil 5.32.	Kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, başlangıç RBB konsantrasyonunun denge birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanan RBB miktarına etkisi	124
Şekil 5.33.	PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonu için, alınan deney denge verilerinin Langmuir ve Freundlich modellerine göre elde edilen izotermi ile mukayese edilmesi	125
Şekil 5.34.	PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	127
Şekil 5.35.	PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	128

Şekil 5.36.	Kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonu için, başlangıçtaki pH'ın denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerindeki etkisi	129
Şekil 5.37.	PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, başlangıç fenol konsantrasyonunun denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarına etkisi	131
Şekil 5.38.	PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması	132
Şekil 5.39.	PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular.....	134
Şekil 5.40.	PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular.....	135
Şekil 5.41.	Kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, pH'ın denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerindeki etkisi	136
Şekil 5.42.	PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, başlangıç kadmiyum(II) derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisi	138
Şekil 5.43.	PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması	139
Şekil 5.44.	PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	141
Şekil 5.45.	PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında saptanan ikinci derece modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular	142

Şekil 5.46.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, farklı akış hızlarında oluşturulan kırılma eğrisi verileri144
Şekil 5.47.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için, PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel verilerle karşılaştırılması ...146
Şekil 5.48.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması147
Şekil 5.49.	Sürekli sistemde çalıştırılan kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması149
Şekil 5.50.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için, PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde oluşturulan kırılma eğrisi verileri150
Şekil 5.51.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin deneysel $q_{den,kolon}$ verileriyle karşılaştırılması152
Şekil 5.52.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı besleme RBB derişimlerinde Adams-Bohart (ya da Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması ..154
Şekil 5.53.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı besleme RBB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması155

Şekil 5.54.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı besleme RBB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması	157
Şekil 5.55.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için, PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde oluşturulan kırılma eğrisi verileri	158
Şekil 5.56.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin deneysel $q_{den,kolon}$ verileriyle karşılaştırılması	160
Şekil 5.57.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonunda, farklı besleme fenol derişimlerinde Adams-Bohart (ya da Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması	162
Şekil 5.58.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonunda, farklı besleme fenol derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması	163
Şekil 5.59.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonunda, farklı besleme fenol derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması	165
Şekil 5.60.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için, PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompoziti ile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çeşitli giriş konsantrasyonlarında oluşturulan kırılma eğrisi verileri	166
Şekil 5.61.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin deneysel $q_{den,kolon}$ verileriyle karşılaştırılması	168

Şekil 5.62.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme kadmiyum(II) derişimlerinde Adams-Bohart (ya da Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması	170
Şekil 5.63.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme kadmiyum(II) derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması	171
Şekil 5.64.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çeşitli giriş kadmiyum(II) konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modeli ile oluşturulan kırılma eğrileri ve deneysel kırılma eğrisi verilerinin mukayese edilmesi	173
Şekil 6.1.	Remazol Black B'nin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, 100 mg/L başlangıç bileşen konsantrasyonunda oluşturulan birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarlarının zamana karşı değişim eğrisi	181
Şekil 6.2.	Fenolün aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, 100 mg/L başlangıç bileşen konsantrasyonunda oluşturulan birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarlarının zamana karşı değişim eğrisi	181
Şekil 6.3.	Kadmiyum(II)'nin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, 100 mg/L başlangıç bileşen konsantrasyonunda oluşturulan birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarlarının zamana karşı değişim eğrisi	182
Şekil 6.4.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente 25 ile 200 mg/L giriş konsantrasyonları ile 1,2 mL/dk akış hız değerinde Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin adsorpsiyonunda elde edilen kırılma eğrileri	188

Şekil 6.5.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente RBB adsorpsiyonu kapsamında, 100 mg/L başlangıç RBB konsantrasyonunda alınan deneysel kırılma değerlerinin Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson modelleri ile oluşturulan teorik eğrilerle mukayese edilmesi.	190
Şekil 6.6.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonu kapsamında, 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonunda alınan deneysel kırılma değerlerinin Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson modelleri ile oluşturulan teorik eğrilerle mukayese edilmesi	190
Şekil 6.7.	Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu kapsamında, 100 mg/L başlangıç kadmiyum(II) konsantrasyonunda alınan deneysel kırılma değerlerinin Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson modelleri ile oluşturulan teorik eğrilerle mukayese edilmesi	191
Şekil E.1.1.	Aktif çamur adsorbente ait FTIR spektrumu	218
Şekil E.1.2.	Kil adsorbente ait FTIR spektrumu	219
Şekil E.1.3.	Polietilenimin ile Kimyasal Modifiye Edilmiş Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbente ait FTIR spektrumu	220
Şekil E.2.1.	Remazol Black B derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu.....	221
Şekil E.2.2.	Fenol derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu.....	222
Şekil E.2.3.	Kadmiyum(II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu.....	223

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda adsorpsiyon eğrisi altında kalan alan (mg.dk/L)
b	Langmuir adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bileşenin adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabit (L/mg)
β_a	Wolborska modelinde dış kütle aktarımı için kinetik katsayı (1/dk)
β_o	Eksenel dağılım katsayısı
C	Kesikli karıştırmalı kapta herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L), Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda herhangi bir anda, kolon çıkışıındaki adsorplanmamış bileşen derişimi (mg/L)
$C_{ad,den}$	Kesikli karıştırmalı kapta dengede, adsorbentin adsorpladığı bileşen derişimi (mg/L)
$C_{ad,kolon}$	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda dengede adsorbentin adsorpladığı bileşen derişimi (mg/L)
C_b	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolon içindeki yığın bileşen derişimi (mg/L)
C_{den}	Kesikli karıştırmalı kapta dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan bileşen derişimi (mg/L)
$C_{den,kolon}$	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda, dengede adsorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L)
C_F	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolon besleme bileşen derişimi (mg/L)
C_o	Kesikli karıştırmalı kapta başlangıç bileşen derişimi (mg/L)
C_s	Katı-sıvı ara yüzeyindeki bileşen derişimi (mg/L)
D	Wolborska modelinde eksenel difüzyon katsayısı (cm ² /dk)
E	Dağılım katsayısı (cm ² /dk)
ε	Kolon gözenekliliği (cm/dk)

$k_{1,ad}$	Birinci derece kinetik model hız sabiti (1/dk)
$k_{2,ad}$	İkinci derece kinetik model hız sabiti (g/mg.dk)
k_{AB}	Adams-Bohart kinetik sabiti (L/mg.dk)
k_{Th}	Thomas hız sabiti (mL/mg.dk)
k_{YN}	Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk)
K_F	Freundlich adsorpsiyon sabiti (mg/g)(L/mg) ^{1/n}
M_{top}	Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan bileşen miktarı (mg)
N_o	Adams-Bohart ve Wolborska modellerinde doygunluk derişimi (mg/L)
n	Freundlich adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon derecesini gösteren sabit
q	Kesikli karıştırmalı kпта herhangi bir anda birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
$q_{den,den}$	Kesikli karıştırmalı kпта deneysel olarak bulunan, dengede birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
$q_{den,kolon}$	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
$q_{den,teo}$	Kesikli karıştırmalı kпта birinci ve ikinci derece kinetik modelden ve adsorpsiyon denge modellerinden hesaplanan dengede birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
$q_{den,teo,L}$	Langmuir adsorpsiyon modelinden teorik olarak hesaplanan dengede birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
$q_{den,teo,F}$	Freundlich adsorpsiyon modelinden teorik olarak hesaplanan dengede birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
q_{dk}	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda herhangi bir anda ve yükseklikte kolonda adsorbentin adsorpladığı bileşen derişimi (mg/L)
q_o	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolon kapasitesi (mg/g)

Q_{top}	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda toplam adsorplanan bileşen miktarı (mg)
Q	Besleme akış hızı (mL/dk)
Q^0	Langmuir adsorpsiyon modelinde, yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (adsorbentin toplam adsorpsiyon kapasitesi) (mg/g)
r_{ad}	Kesikli karıştırmalı kapta adsorpsiyon hızı (mg/(g.dk))
r_{dk}	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolon adsorpsiyon hızı (mg/(L.dk))
τ	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda % 50 adsorplama için gerekli zaman (dk)
t_b	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolon kırılma zamanı (dk)
t	Kesikli karıştırmalı kapta adsorpsiyon süresi (dk), Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda adsorpsiyon süresi (dk)
t	Zaman (dk)
V_{top}	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolondan geçirilen toplam çözelti hacmi (akış hacmi) (mL)
u	Wolborska modelinde aktarım hızı (cm/dk)
W	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolon toplam adsorbent miktarı (g)
X	Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)
Z	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolon yüksekliği (cm)
% Ads	Adsorpsiyon verimi
% P	Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kolon performansı

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AÇ	Aktif Çamur
ADMI	Amerikan Boya Üreticileri Enstitüsü
AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı

CAS	Kimyasal madde için tek olan tanımlayıcı sayı
Cd	Kadmiyum
d/dk	Devir/dakika şeklinde karıştırma hızı birimi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
K.H.	Karıştırma Hızı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LOI	Yanma Kaybı
MMT	Montmorillonit Kili
MS	Microsoft®
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
nm	Nanometre (10^{-9} m)
PEI	Polietilenimin
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonunun negatif logaritması
ppb	Milyarda bir birim derişim
ppm	Milyonda bir birim derişim
RBB	Remazol Black B
R ²	Korelasyon Katsayısı
t	Zaman (dk)
T	Sıcaklık (°C)
TOİ	Toplam Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
UV	Dalga boyu 100-400 nm olan ışın
µm	Mikrometre (10^{-6} m)

1. GİRİŞ

Teknolojik ilerlemenin hızlanması ve artan endüstrileşme ile birlikte artan nüfus, ülkemizde ve dünyada çevre kirliliğini ileri boyutlara taşımakta ve bununla birlikte geleceğimiz tehdit altına girmektedir. Çevre kirliliği, madde ve enerjinin doğal birikiminin üstündeki miktarlarda çevreye bırakılması şeklinde tanımlanabilir. Ekosistemdeki doğal dengenin bozulmasına yol açan çevre kirliliği içerisinde su kirliliğinin önemli bir payı bulunmaktadır. Sularda oluşan bu çevre kirliliğinin bertaraf edilebilmesi amacıyla öncelikle ilave çevre kirliliği oluşturmayan, maliyeti düşük ve etkin çözüm yollarının hayata geçirilmesi; üretilen kirliliğin giderilmesi için de atık arıtım tesislerinin işletmeye alınması gerekmektedir.

Artan sanayileşme ile birlikte, endüstri kaynaklı atıksuların kirlilik türleri çeşitlenmekte ve kimyasal olarak daha karmaşık bir hale gelmektedir. Birçok atıksuda organik kirleticiler ve/veya ağır metaller bulunmakta olup, bu atıksuların kullanım amaçlarına göre yasal standartlar bazında izlenmesi ve içerdikleri kirlilik miktarlarının gerekli seviyelere indirilmesi oldukça önemlidir.

Tekstil endüstrisi atıksuları içerdiği çeşitli boyarmaddeler, yüzey aktif maddeler, ağır metal iyonları ve tuzlar ile ciddi boyutta kirliliğe neden olmaktadır. Oluşan kirlilik alıcı ortamlarda canlılar için toksik bir etki yaratmakla birlikte estetik görüntüyü de olumsuz olarak etkilemektedir. Reaktif boyarmaddeler tekstil endüstrisi atıksularında sıklıkla karşılaşılan kirleticilerdendir. Bu boyarmaddeleri içeren atıksuların arıtımında koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, oksidasyon, ozonlama gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Plastiklerin en önemli bileşenlerinden olan fenoller, endüstriyel atıksularda sıkça rastlanan organik kökenli toksik bir kirleticidir. Tüm canlı türleri üzerinde olumsuz etkileri olup, sudaki varlığı tat ve koku olarak anlaşılmaktadır. Atıksularda bulunan fenolün gideriminde birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntem kullanılmakta olup, arıtım yöntemi suda bulunan fenol derişimine bağlı olarak belirlenmektedir.

Özellikle endüstriyel kaynaklı ağır metal kirliliğini yapılarında bulunduran atıksularda, Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) seviyeleri düşüktür ve bu sular canlı ortam için oldukça toksik, kendi kendine temizlenme ve arıtmada mikroorganizmaları öldürücü nitelikte olan inorganik karakterli sulardır. Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtılmasında, ağır metalin türü, arıtılacak suyun miktarı ve özelliklerine bağlı olarak kimyasal çöktürme, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme, iyon değişimi, elektrokimyasal arıtım, filtrasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Boyarmadde, fenol ve ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımında kullanılan yöntemlerin yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması ve başka birtakım kirliliklere yol açması gibi dezavantajları nedeniyle son yıllardaki çalışmalar, ucuz, etkin ve verimli adsorbentlerle bu kirleticilerin adsorpsiyonu üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Doğal adsorbentler kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla aktif karbon, aktif çamur, zeolitler, çeşitli bitkisel atıklar, uçucu küller ve killeri gibi adsorbentler kullanılmaktadır. Aktif çamur, biyolojik arıtım tesislerinden temin edilebilen, içerdiği mikroorganizma türleri sayesinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir biyosorbent olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Bununla birlikte aktif çamurun zayıf kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle birtakım dezavantajları bulunmaktadır. Killeri de, sahip oldukları kimyasal ve mekanik kararlılığa ve yüksek yüzey alanına bağlı olarak yine çeşitli kirleticilerin adsorpsiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak elde edilen düşük adsorpsiyon kapasiteleri killerin dezavantajı olarak bilinmektedir. Son yıllarda iki tür adsorbentin birlikte kullanılmasıyla daha iyi mekanik ve adsorpsiyon özelliklerine sahip kompozit adsorbentler geliştirilmekte olup, çeşitli kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır.

Tez çalışmasında, özellikle endüstriyel kaynaklı atıksularda sıklıkla bulunan Remazol Black B (RBB) boyarmaddesi, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin sırasıyla aktif çamura, kile ve aktif çamur ve kilin bir arada kullanılarak polietileniminle kimyasal modifikasyonu sonucu oluşturulan aktif çamur-kil kompozit adsorbentine adsorpsiyonları kesikli karıştırmalı kapta; kompozit adsorbent ile adsorpsiyonları ise sürekli düzende çalıştırılan dolgulu kolon

sisteminde incelenerek elde edilen sonuçlar hız ve verimlilik yönünden değerlendirilmiş; sistemin matematiksel tanımlamalarının yapılmasıyla ilgili parametreler bulunmuştur.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Su Kirliliği ile Atıksular

Günümüzde hızla gelişen endüstrileşme ve artan nüfusa bağlı olarak çevre kirliliği, mücadele edilmesi zorunlu bir alan olarak görülmektedir (Ahmed ve Ahmaruzzaman, 2016; Awad ve ark., 2020). Çevre kirliliğini oluşturan önemli parametrelerden biri ise “su kirliliği”dir. Bu parametre, temel olarak doğadaki kaynakların kimyasal, fiziksel, ekolojik, radyoaktif ve bakteriyolojik özelliklerinin negatif olarak etkilenmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Bu etkiler insan sağlığını bozucu özellikte ve suyun çeşitli amaçlarla kullanımını engelleyecek şekilde bozulma meydana getiren madde ve atıklarının boşaltılmasıyla oluşmaktadır (Akikol, 2005; Özverdi, 2005).

Atıksu, ev, tarım, sanayi ya da diğer alanlardaki kullanımların neticesinde kirlenerek yapıları değişen sular ve şehir, cadde, otopark gibi bölgelerdeki yağışların birikmesi sonucunda oluşan sular şeklinde tanımlanabilmektedir. Sanayi kaynaklı atıksular, yerleşim yeri kaynaklı atıksulara göre önemli farklılıklar göstermektedir (Akmırza ve ark., 2017). Evsel atıksularda bulunan kirleticilerin büyük ölçüde organik nitelikte olması, deşarj miktarlarına bağlı olmak kaydıyla alıcı ortamda bulunan mikroorganizmalar tarafından zararsız inorganik bileşiklere dönüşümünü olanaklı kılmaktadır. Buna karşın, sanayi kaynaklı atıksulardaki bazı kirleticiler ortamda birikime yol açmakta, canlı dokularındaki yoğunlaşmaya bağlı olarak belirli sınırların üzerinde toksik etkiye neden olmaktadır. Bu nevi kirlenmelerde ekolojik denge çoğunlukla geri dönülemez şekilde bozulmaktadır (Akın, 2006).

Su kirliliğinin temel nedenlerinden biri endüstriye ait faaliyetlerin sonucunda ortaya çıkan atıksuların herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesidir. Bu proseslerin neden oldukları olumsuzluklar neticesinde üretim kesimlerinin gelirleri ve fertlerin sağlığı ile iktisadi durumu negatif yönde etkilenmektedir (Arşad ve ark., 2019).

Atıksuların özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler olarak sınıflandırılabilir. Çizelge 2.1.’de atıksuları karakterize eden bu parametrelere yer verilmektedir. Çizelgede bulunan birçok parametre birbiriyle yakından ilgilidir

(örneğin fiziksel bir parametre olan sıcaklık, kimyasal bir parametre olarak atıksu içerisindeki biyolojik aktivite ve çözünmüş oksijen miktarını büyük ölçüde etkilemektedir) (Filiz, 2007).

Çizelge 2.1. Atıksuların yapısal özellikleri.

Fiziksel Parametreler	Kimyasal Parametreler	Biyolojik Parametreler
Katı asıtlılar	Proteinler, karbonhidratlar, yağlar	Patojen mikroorganizmalar (Koli basili, <i>Streptokok</i> vb.)
Sıcaklık	Azot, fosfor, sülfür	Patojen olmayan mikroorganizmalar (çeşitli bakteriler, algler, protozoalar vb.)
Renk	Fenoller, ağır metaller	
Koku	Yüzey aktif maddeler	
Bulanıklık	Klorür, zehirli bileşikler	
pH	Alkalinite	

Atıksularda bulunan katı madde miktarı ile sıcaklık, pH, renk, koku, tat ve bulanıklık gibi özellikler fiziksel karakterlidir ve bu özelliklerin değişmesi fiziksel kirliliği oluşturmaktadır. Sıcaklık ile pH, nehir ve göllerdeki ekolojik sistemi ilgilendiren kritik parametreler olup, Biyolojik Oksijen İhtiyacı ve çözünmüş oksijen gibi farklı kalite kriterlerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Atıksuyun yüksek sıcaklıkta deşarjı sonucunda alıcı ortamdaki su sıcaklığı da artacak, oksijenin sudaki çözünürlüğü azalacak ve buna bağlı olarak da alıcı ortamda bulunan oksijen, biyolojik çevrim için yetersiz kalacaktır (Gönen, 2000). Bununla birlikte sıcaklık, biyolojik aktivite (organizma gelişim hızı) ile tabakalaşma, viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimini de etkilemektedir.

Estetik özelliklerden olan koku/tat, insanın koku ve tat alma hassasiyetine bağlı olan bir parametredir. Birtakım kokular sanayi atıklarının veya evsel atıkların suya karıştığıнын göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Renk ile bulanıklık parametreleri (ışığın sızma oranı ve sonucunda canlı gelişimi), su yapısındaki katı maddelerin konsantrasyonları ile ilgili durumu göstermektedir. Türbidite değeri, suyun içerdiği katı maddeler tarafından belirli yoğunluktaki ışığın soğurulması ya da ışığın dağıtılması olarak açıklanabilir. Yine atıksularda görülen birtakım renkler, suya sanayi kaynaklı atıkların karışmasının göstergesi olarak değerlendirilmektedir.

Atıksuların içerdığı “Toplam Katı Madde” (TKM) parametresi, çözünmüş katıları, “Askıda Katı Madde” (AKM) ile birlikte çökebilen katıları içermektedir. AKM şeklinde bulunan katılar büyük kirleticilerin bir göstergesi olup, basit fiziksel yöntemlerle arıtılabilmektedir. Çökebilen katılar ise yerçekimi etkisi ile çökerler ve süzme işlemi ile filtre üzerinde tutulurlar. Çözünmüş maddeler, membran filtreden geçtikten sonra atıksuda kalan maddelerdir.

Atıksuların kimyasal karakterini, içerisinde bulunan organik bileşenlerle azot ve fosfor ihtiva eden yapılar oluşturmaktadır. Canlı sistemlerde parçalanabilen organik kökenli maddeler; karbohidratlar (selüloz, şeker vb.), proteinler (büyük moleküler ağırlığa sahip aminoasit yapıları) ile lipitler (katı-sıvı formda yağ) olarak sınıflandırılmaktadır. Genellikle evsel nitelikteki bir atıksuyun organik içeriği; % 40-60 protein, % 25-50 karbohidrat ve % 10 lipit şeklindedir. Atıksuyun muhteva ettiği organik maddeler Biyolojik, Kimyasal ve Toplam Oksijen İhtiyacı (BOİ-KOİ-TOİ) ile Toplam Organik Karbon (TOK) parametreleriyle gösterilmektedir. Atıksuda bulunan inorganik bileşiklerin de toksik nitelikte olmamakla birlikte, yalnız büyük miktardaki derişimlerde kirlilik oluşturdıkları değerlendirilmektedir (mineral tuzları gibi). Atıksularda ayrıca çeşitli miktarlarda çözünmüş halde gazlar da bulunabilmektedir.

Zamanla birikim yapan kurşun, kadmiyum, cıva vb. ağır metal iyonları, canlı yapılarında bozunabilen organik kökenli kimyasallar ve inorganik nitelikteki maddeler bulundukları atıksularda kimyasal kirliliğe neden olmaktadır (Snoussi, Abderrabba ve Sayari, 2016). Endüstriyel atıkların alıcı ortama arıtılmadan verilmesi de kimyasal kirliliğe yol açan önemli faktörlerdendir. Yağ ve gres havalanmayı ve dolayısıyla suda bulunan oksijen miktarını etkiler. Deterjan ve pestisitler köpük oluşturarak havalanmayı azaltır, oksijen gereksinimini artırır ve toksik etki yaratır. Azot, fosfor, ağır metal ve radyoaktif maddeler su yaşamını doğrudan etkilemektedir. Serbest amonyak ve nitrit toksik etki yaratırken, nitrat dolaylı olarak insan sağlığını etkilemektedir.

Kimyasal kirlilik oluşturan maddeler, içerdikleri yapılar açısından şu kategorilerde sınıflanabilir:

(i) Değişime Uğramayanlar:

Klorür vb. organik olmayan bileşikler için zaman içerisinde bozunma gözlenmemektedir. Sahip oldukları derişimler alıcı ortamda zamanla yükselirken ortamdaki diğer sular ile azalmaktadır.

(ii) Değişime Uğrayanlar:

Canlı sistemlerde bozunabilen organik karakterdeki kirlilik gruplarıdır. Mikroorganizma gibi canlıların parçalaması neticesinde inorganik karakter kazanırlar.

(iii) Bozunmadan Kalanlar:

Zaman içerisinde alıcı ortamda birikim yapan kadmiyum, cıva, krom, kurşun, nikel, arsenik vb. ağır metal formları, tarımsal ilaçlar ile uzun yarı ömre sahip nükleer maddeler bu gruba girmektedir (Gönen, 2000).

Atıksu içerisindeki biyolojik kirlilik, evsel atıklar nedeniyle üreyen küf, alg ve bakterilerden oluşmaktadır. Ortamda bulunan oksijen, bu biyolojik sistemler tarafından tüketilmektedir. Bu prosesler neticesindeki tepkimelerle ortaya çıkan ısı, su sıcaklığını yükseltmekte ve farklı biyolojik sistemlerin hayatta kalması için gerekli olan oksijen varlığını düşürmektedir (Özbelge, 1992). Patojenik bakteri ve virüsler insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. İçme ve kullanma sularının sağlığa uygun olup olmadığının ve kalite kriterlerini sağlayıp sağlamadığının belirlenmesi amacıyla çevreye bırakılmadan önce bakteriyolojik testler yapılması gerekmektedir. Sularda bulunması ihtimal dâhilinde olan tek/çok hücreli hastalık yapıcı organizma seviyesi söz konusu testler sonucunda belirlenmektedir. Atıksularda sıklıkla bulunan biyolojik kirlilikler *Streptokok* ile *Koli basili*'dir (Fırat, 2007).

2.1.1. Atıksu Kalite Kriterleri ve Standartları

Suların kullanılacakları noktaya ve kullanım amaçlarına göre kalite kriterlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Kalite değerleri, herhangi bir amaçla kullanılacak olan suyun, o amaç için uygun olup olmadığını belirten parametrelerdir.

Yüksek nüfuslu ve sanayileşmenin fazlaştığı alanlardaki kullanım suları, artırım noktalarından geçirilerek deşarj edilmelidir. Atıksuların birleşeceği göl, ırmak ya da denizdeki seyrelme oranı ve bu kaynağın ne amaçla kullanıldığı da incelenmesi gereken faktörlerdendir. Suyun kullanılacağı amaca göre gerekli kalite kriterleri ile alt/üst limitleri belirlenmektedir. Atıksuların standardında belirlenmesi gereken en önemli parametreler, biyolojik olarak parçalanabilen haldeki çözünmüş organik bileşikler, metaller, sülfatlar, klor ve fenol bileşikleri ile patojen bakterilerdir (Akırmak, 2010; Erol, 2013).

31 Aralık 2004 tarihli (Sayı no: 25687) T.C. Resmi Gazetesi ile çıkarılan “Türkiye Su Kirliliği Yönetmeliği”, suların kalitesine yönelik teknik ve yasal değerleri belirtmektedir. Yönetmelik kapsamında “kıta içi su kaynakları”nın kullanım amaçları doğrultusunda değerlendirilmesi ile sınıflar bazında yasal kalite sınırlamaları belirtilmiştir. Söz konusu yönetmelik ile dört temel su kategorisinin değerleri belirlenmiş ve Çizelge 2.2.’de sunulmuştur. Çizelgeye göre I. Kalite Sınıfı, içme ve kullanım sularını; II. Kalite Sınıfı, balıkçılık, yüzme ve rekreasyon sularını; III. Kalite Sınıfı, tarım ve sanayi sularını; IV. Kalite Sınıfı ise soğutma suyu olarak kullanılan suları kapsamaktadır (Akın, 2006).

Çizelge 2.2. Sınıflara göre su kaynakları genel kriterleri.

SU KALİTE PARAMETRELERİ	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik- kimyasal parametreler				
1) Sıcaklık (°C)	25	25	30	> 30
2) pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3) Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /L) ^a	8	6	3	< 3
4) Oksijen doygunluğu (%) ^a	90	70	40	< 40
5) Klorür iyonu (mg Cl ⁻ /L)	25	200	400 ^b	> 400
6) Sülfat iyonu (mg SO ₄ ⁻ /L)	200	200	400	> 400
7) Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	0.2 ^c	1 ^c	2 ^c	> 2
8) Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/L)	0.002	0.01	0.05	> 0.05
9) Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	5	10	20	> 20
10) Toplam fosfor (mg P/L)	0.02	0.16	0.65	> 0.65
11) Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	> 5000
12) Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	> 300
13) Sodyum (mg Na ⁺ /L)	125	125	250	> 250
B) Organik parametreler				
1) Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	25	50	70	> 70
2) Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) (mg/L)	4	8	20	> 20
3) Toplam organik karbon (mg/L)	5	8	12	> 12
4) Toplam kjeldahl-azotu (mg/L)	0.5	1.5	5	> 5
5) Yağ ve gres (mg/L)	0.02	0.3	0.5	> 0.5

6) Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri (MBAS) (mg/L)	0.05	0.2	1	> 1.5
7) Fenolik maddeler (uçucu) (mg/L)	0.002	0.01	0.1	> 0.1
8) Mineral yağlar ve türevleri (mg/L)	0.02	0.1	0.5	> 0.5
9) Toplam pestisid (mg/L)	0.001	0.01	0.1	> 0.1
C) İnorganik kirlenme parametreleri ^d				
1) Cıva ($\mu\text{g Hg/L}$)	0.1	0.5	2	> 2
2) Kadmiyum ($\mu\text{g Cd/L}$)	3	5	10	> 10
3) Kurşun ($\mu\text{g Pb/L}$)	10	20	50	> 50
4) Arsenik ($\mu\text{g As/L}$)	20	50	100	> 100
5) Bakır ($\mu\text{g Cu/L}$)	20	50	200	> 200
6) Krom (toplam) ($\mu\text{g Cr/L}$)	20	50	200	> 200
7) Krom ($\mu\text{g Cr}^{6+}/\text{L}$)	Ölçülmeyece k kadar az	20	50	> 50
8) Kobalt ($\mu\text{g Co/L}$)	10	20	200	> 200
9) Nikel ($\mu\text{g Ni/L}$)	20	50	200	> 200
10) Çinko ($\mu\text{g Zn/L}$)	200	500	2000	> 2000
11) Siyanür (toplam) ($\mu\text{g CN/L}$)	10	50	100	> 100
12) Florür ($\mu\text{g F/L}$)	1000	1500	2000	> 2000
13) Serbest klor ($\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)	10	10	50	> 50
14) Sülfür ($\mu\text{g S}^{2-}/\text{L}$)	2	2	10	> 10
15) Demir ($\mu\text{g Fe/L}$)	300	1000	5000	> 5000
16) Mangan ($\mu\text{g Mn/L}$)	100	500	3000	> 3000
17) Bor ($\mu\text{g B/L}$)	1000 ^e	1000 ^e	1000 ^e	> 1000
18) Selenyum ($\mu\text{g Se/L}$)	10	10	20	> 20
19) Baryum ($\mu\text{g Ba/L}$)	1000	2000	2000	> 2000
20) Alüminyum (mg Al/L)	0.3	0.3	1	> 1
21) Radyoaktivite (Bq/L)				
Alfa-aktivitesi	0,5	5	5	> 5
Beta-aktivitesi	1	10	10	> 10
D) Bakteriyolojik parametreler				
1) Fekal koliform(EMS/100 mL)	10	200	2000	> 2000
2) Toplam koliform (EMS/100 mL)	100	20000	100000	> 100000

Yönetmelik kapsamında ayrıca deşarj koşulları da belirlenmiştir ve kanalizasyona belirli konsantrasyonlarda deşarj edilebilecek kirlilikler için başlangıçta arıtım yapılma şartı getirilmiştir. Deşarja ait noktalara bağlantının kurulma aşamasındaki sınır değerler ise Çizelge 2.3.'de sunulmuştur (Özbelge, 1992).

Çizelge 2.3. Atıksu deşarj sistemleri için belirlenen şartlar.

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam antma ile sonuçlanan atıksu alt yapı tesislerinde maksimum	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu alt yapı tesislerinde maksimum
Sıcaklık (C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
Askıda katı madde (mg/l)	500	350
Yağ ve gres	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/l)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOl)(mg/l)	4000	500
SO ₄ ⁻²	1000	1000
Toplam sülfür (S) (mg/l)	2	2
Fenol (mg/l)	20	10
Serbest klor (mg/l)	5	5
As (mg/l)	3	10
Toplam CN ⁻ (mg/l)	10	10
Toplam Pb (mg/l)	3	3
Toplam Cd (mg/l)	2	2
Toplam Cr (mg/l)	5	5
Toplam Hg (mg/l)	0.2	0.2
Toplam Cu (mg/l)	2	2
Toplam Ni (mg/l)	5	5
Toplam Zn (mg/l)	10	10
Toplam Sn (mg/l)	5	5
Cl ⁻ (mg/l)	10000	-
Yüzey aktif maddeler	Biyolojik olarak parçalanması TSE standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

2.1.2. Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Atıksu arıtımı, suların, kullanım sonucu atıksu formuna dönüşerek kaybettikleri kalite kriterlerinin belirli bölümünün ya da tamamının yeniden kazanılabilmesi, deşarj edildikleri ekolojik sistemin karakteristik yapısını, doğal ve bakteriyolojik formunu etkilemeyecek şekilde getirilebilmesi için gerçekleştirilen fiziksel, biyolojik ve kimyasal işlemler olarak tanımlanmaktadır. Temel şekliyle atıksu arıtım işlemleri “fiziksel”, “kimyasal” ve “biyolojik” arıtım şeklinde gruplara ayrılmaktadır.

Fiziksel Atıksu Arıtımı

Bu yöntemler, atıksu içeriğindeki koloidal maddeler ile başka büyük partiküllerin su ortamından ayrılarak, devam eden proseslere arıtım amacıyla hazırlayan yöntemler olarak belirtilmektedir. Söz konusu yöntemler şu şekilde ifade edilebilir (Gönen, 2006):

Izgara ve Elekler: Atıksuların arıtım prosesinde yer alan ilk işlemdir. Temel olarak prosesin amacı, atıksu yüzeyinde yer alan katı maddelerin uzaklaştırılmasıdır.

Dengeleme Havuzları: Amacı atıksularda debi miktarı, bileşim ve kirlilik yükünün zaman içindeki değişimlerinin, sıcaklığın ve pH’ın dengelenmesini ve giriş atıksu miktarının düzenli olmasını sağlamaktır. Dengeleme havuzlarında, bileşimin homojen hale getirilmesi ve askıda katı maddelerin çökmesinin engellenmesi amacıyla karıştırma uygulanmaktadır. Bununla birlikte yapılan karıştırma ve havalandırma işlemleri ile indirgenmiş bileşiklerin oksidasyonu ve BOİ azaltılması da sağlanmaktadır.

Çöktürme Havuzları: Sıvı-katı karışımlardan yerçekimi etkisiyle katı parçacıkların, bulunduğu kabın ya da havuzun taban kısmında toplanarak ayrılması işlemidir. Bu işlem; tesise giren çakıl, kum ve diğer organik/inorganik maddelerin birinci çökeltme tanklarında ayrılmasında, sertlik gideriminde kullanılan maddelerin oluşturduğu bileşimlerin ayrılmasında ve biyolojik yöntemler sonucunda oluşan biyokütleinin ikincil tanklarda ayrılmasında kullanılmaktadır.

Yüzdürme: Atıksuda bulunan katı ve sıvı maddelerin yüzdürme ile su yüzeyinde toplanmasını ve sıyrılmasını sağlayan işlemdir. Bu işlem, ortama verilen gaz (genellikle hava) kabarcıklarının, yüzdürülecek partiküllere tutunarak yukarı doğru birlikte hareket etmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Sudan hafif olan ve çökelmeyen yağlar da bu yöntemle yüzeye taşınabilmektedir. Bu yöntem sayesinde su yüzeyinde köpükler halinde toplanmış olan katılar ve küçük yağ bileşikleri yüzeyden uzaklaştırılabilir.

Yağ Ayırma: Metal kaplama, demir-çelik, rafineri, maden arama endüstrisi atıksularının yağ içerikleri ile çevreye diğer şekillerde bırakılan yağlar alıcı ortama karışabilir. Yağ ayrılması amacıyla atıksuyun özelliği doğrultusunda birtakım fiziksel/kimyasal metotlar uygulanmaktadır (Çalık, 1998).

Kimyasal Atıksu Arıtımı

Atıksuların kimyasal arıtımı, moleküler yapılarının değiştirilerek kirliliğin ayrılması prensibine dayanmaktadır ve sonuçta zararsız/zararı azaltılmış atık oluşmaktadır. Kullanılan metotlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Büker, 2014):

pH Dengeleme: Endüstriyel atıksular, kaynaklandıkları prosese göre asidik ya da bazik karakter gösterebilir. Söz konusu atıksuların deşarj işleminden ya da diğer arıtım proseslerinin kullanılmasından önce nötralizasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Biyolojik arıtım ünitesindeki ideal pH değeri 6.5-8.5 aralığındadır.

Pıhtılaştırma ve Topaklaştırma: Su ya da atıksu içerisinde bulunan, koloidal/askıda maddelerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanan proseslerdir. Söz konusu maddeler, bilinen çökeltme yöntemleri sonucunda çökelemeyen, 10^{-7} - 10^{-9} cm parçacık büyüklüğünde olan ve bulanıklığa yol açan partiküllerdir. Bu yöntemde en çok kullanılan kimyasallar alüminyum sülfat (şap) ve demir tuzlarıdır.

Yumaklaştırma: Hızlı karıştırma sonrasında yüzey yükleri en düşük seviyeye indirgenen ve aralarında itici kuvvet bulunmayan parçacıkların bir araya getirilerek daha büyük tanecikler oluşturulması prensibine dayanmaktadır.

Kimyasal Çöktürme: Bu yöntemin atıksu arıtımında en yaygın kullanımı ağır metallerin giderilmesi noktasındadır. Amaç, atıksularda çözünmüş bileşikler

halinde bulunan ağır metallerin en az çözünür hale getirilmesi veya kimyasal dengenin çeşitli kimyasalların eklenmesi suretiyle bozularak yeni bir kimyasal dengenin sağlanmasıdır. Bu yöntemde, sönmüş kireç (CaO , CaO.MgO ve Ca(OH)_2), kostik soda (NaOH) ve soda (Na_2CO_3) yaygın olarak kullanılan kimyasallardır.

Dezenfeksiyon: Atıksularda bulunan hastalık yapıcı mikroorganizmaların yok edilmesi işlemidir. Bu amaçla oksitleyici maddeler, çeşitli ağır metal katyonları (Ag , Au , Hg) ve organik bileşikler ile ısı, UV ve pH gibi fiziksel faktörler uygulanabilmektedir (Atımtay ve Yetiş, 1992).

Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Biyolojik arıtım, atıksu içerisinde bulunan çözünmüş veya askıda bulunan organik bileşenlerin mikroorganizmalar tarafından bozunarak kararlılığı artırılmış inorganik bileşenlere çevrilmesi ve işlem sonucunda çökme kabiliyetine sahip mikroorganizma türlerinin oluşturulmasıdır. Organik maddelerin bir bölümü mikroorganizma hücrelerine, bir bölümü ise enerjiye dönüşmektedir. Yöntem, proseste oksijen kullanılıp kullanılmamasına oksijenli (aerobik) ve oksijensiz (anaerobik) olarak ayrılmaktadır (Erol, 2013).

2.2. Boyarmaddeler ve Boyarmadde Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı

2.2.1. Boyarmaddeler

Boyarmadde; bir malzemeye herhangi bir etki olmadan veya uygun kimyasallar ile ilgi duyan, muamele edildikleri yapıya renk veren kimyasal bileşiklerdir (Büker, 2014). Renklilik kavramı uygulanan alana gelen ışınları soğurma ve yansıtma sonucunda oluşmaktadır. Bileşik üzerine gelen ışınların soğurulması, enerjilerin bileşik molekülleri üzerindeki elektron yapılarının aktif hale gelmesine yetecek düzeyde olmasıyla olanaklıdır. Bu açıdan elektron yapıları, aktifleşmesine yetecek enerjideki rengi soğurur, diğerlerini ise yansıtır (Al-Khatib, 2012).

Boyarmadde, renklilik vereceği düzleme bir ya da daha fazla bağ ile bağlanmaktadır. Söz konusu ilişki, kovalent bağlar ile kimyasal bağlanma, Van der Waals, hidrojen, koordinasyon bağları ile elektrostatik bağları olabilir.

Tekstil boyarmaddeleri; pamuk, ynl, keten vb. doğal kumaşlar ile rayon, visko, polyamid, polyakrilik gibi elyaf yapılarının renklendirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Seğim aşamasında kumaşa olan ilgi, saflıklar, kullanılacak alanlar, renkler, renklendirme metotları ve proses sadeliği gibi parametreler önemli rol oynamaktadır. Belirli bir elyaf için boyarmadde seğiminde en önemli kriter elyafa olan ilginin belirlenmesidir. Çizelge 2.4., çeşitli elyafların hangi boyarmadde ile boyanabileceğini göstermektedir (Yakartepe, 1998):

Çizelge 2.4. Elyafların yapılarına göre kullanılan boyarmaddelerin türleri.

ELYAF CİNSİ	KULLANILAN BOYARMADDELER
Pamuk	Reaktif, direkt, kp, kükürt, pigment
Keten	Reaktif, kp
Viskon, Rayon	Reaktif, direkt
Asetat	Dispers, metal kompleks, az sayıda kp
Yn	Asit, metal kompleks, kromlama
İpek	Asit, metal kompleks, reaktif, direkt
Polyester	Dispers, nadiren kp, pigment
Poliamid	Metal kompleks, asit, kromlama, dispers, pigment
Poliakrilonitril	Az miktarda dispers, metal kompleks, pigment
Spandeks	Asit, metal kompleks, pigment

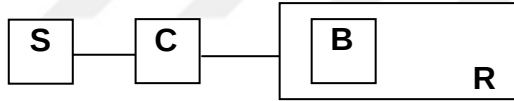
Boyarmadde yapıları, farklı kriterlere göre birtakım kategorilere ayrılmaktadır. Bu noktada sulu ortamda çözünme derecesi, boyama özellikleri, moleküler form ve uygulama noktaları şeklinde farklı kıstaslar göz önüne alınmaktadır. Literatürde çoğunlukla, proses yöntemi ile boyarmaddenin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması kullanılmaktadır. Proses yöntemine göre sınıflandırmada; anyonik ve katyonik yapıdaki boyarmaddeler, uygulama öncesi kimyasal tepkime gerektiren boyarmaddeler ile özel renklendirici sınıflar bulunmaktadır (Metin, 2009).

2.2.2. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmadde, belirli şartlar sağlandığında kumaşla tepkimeye giren ve kovalent bağ oluşturan, sudaki çözünürlüğü yüksek, anyonik karakterdeki boyarmaddeler olarak tanımlanmaktadır (Hassan ve Carr, 2018). Kovalent bağları sayesinde elyaf yapı üzerinde güçlü bir şekilde tutunurlar ve karakteristik olarak kompleks olmayan sade kimyasal yapıya sahiptirler. Molekül ağırlıkları 69 ila 221 g/mol aralığındadır ve basit yapıları ile kumaşa seri biçimde etki ederler. Oldukça parlak renk dağılımını içererek spektrum üzerinde son derecede dar, hacimli pik göstermektedir. Sıklıkla mavimsi, kırmızımsı, turuncu ve sarı renk elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Reaktif boyarmadde, öncelikle selüloz esaslı pamuk, viskon, keten gibi lifler için geliştirilmiştir. Yaygın olmamakla birlikte günümüzde ipek, akrilik, orlon ve karışımları için de kullanılmaktadır. Türkiye’de en fazla tüketilen boyarmadde olan reaktif sınıfı, pamuklu dokuma ve örme kumaşların yaklaşık % 80’inde kullanılmaktadır.

Bir reaktif boyarmadde molekülü Şekil 2.1.’deki gibi gösterilebilir (Arslan, 2013):



Şekil 2.1. Reaktif boyarmadde genel gösterimi.

Şekilde,

S: Sulu çözeltide çözünme kapasitesine sahip grubu (sülfonik asit),

C: Yapıya renklilik kazandıran grubu (sarı, kırmızı ile turuncu olanlar mono-azo, lila, lacivert ve koyu kırmızımsı olanlar di-azo yapıdadır),

B: Yapıdaki köprü bağlarını (renk grubuyla reaktif grupları bağlamakla görevli -NH-, -CO-, -SO₂- vb. grupları) ve

R: Reaktif grubu (kumaş üzerindeki bölge ile kovalent bağlanma yapan grup) temsil etmektedir. Reaktif grupla tepkimeye girecek grup, selülozda hidroksiller, ipekle yünde aminolar, karboksiller, hidroksiller ile tiyoalkoller olarak sınıflandırılabilir (Akın, 2006).

Reaktif boyarmaddeler, reaktif gruplarının tepkime verebilme kapasitelerine göre yüksek ve düşük reaktiviteye sahip boyarmaddeler olarak iki ana grupta toplanmaktadır. Yüksek reaktiviteye sahip boyarmaddeler, 50-60°C gibi düşük sıcaklıklarda boyama işlemine tepki vermekte iken, düşük reaktiviteye sahip boyarmaddeler ile 80-85°C gibi sıcaklık değerlerinde boya işlemi gerçekleştirilmektedir. Yüksek reaktivite gösteren boyarmaddeler ile daha hızlı boyama sağlanmaktadır, madde-enerji tüketimleri görece düşüktür. Düşük reaktivite gösteren boyarmaddelerin kullanıldığı işlemlerde ise hidrolize uğrama tehlikesi düşüktür, dolayısıyla boyarmaddenin kaybedilme oranı oldukça azdır (Lee, Low ve Gan, 1999; Arslan, 2013). Bu yapılar, pamuklu, viskon, rayon, keten ve yünlü kumaşlar üzerinde mat olmayan tonlarda büyük bir renk spektrumu sağlarlar. Daha düşük oranda naylon, asetat ve ipek üzerinde de kullanılmaktadır. Yıkama haslıkları çok iyi, ışığa ilgileri ise mükemmel derecededir. Renkleri parlak ve canlıdır. Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik oranlarına ulaşabilirler ve çok düzgün boyamalar elde edilebilir. Bununla birlikte, klor haslıkları ve bazik çözeltilere karşı haslıkları iyi değildir. Merserize, ağartma ve sodalı kaynama işlemleri açısından dayanıklılık gösteremediklerinden terbiye görece, boya içeren iplik gibi yüzeylerde kullanılmazlar. Boyama ya da baskılama sonrasındaki prosesler uzundur ve yüksek maliyet gerektirmektedir. Boyama esnasında boyarmaddenin reaktivite içeren grubu yalnız selüloz hidroksil gruplarıyla değil aynı zamanda suyun hidroksil gruplarıyla da reaksiyona girerek hidrolize uğrarlar. İstenmeyen bu yan tepkimeler neticesinde, boyarmaddenin % 15-40 arasındaki miktarı hidrolize uğrayarak kullanılmadan atılır (Yakartepe, 1998; Kodal, 2010).

2.2.3. Remazol Black B

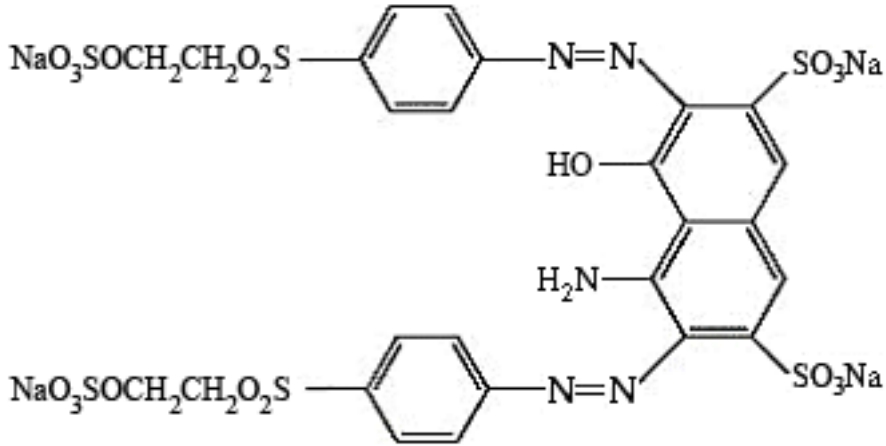
Türk tekstil endüstrisinde en çok kullanılan reaktif boyarmaddelerden olan Remazol Black B, kimyasal yapısında iki adet azot=azot çift bağı içerdiğinden “diazo boyarmaddeleri” kategorisinde bulunmaktadır (Aksu ve Akın, 2010). Reaktif grup olarak vinilsülfon içermesine bağlı olarak yüksek oranda reaktiviteye sahiptir. Kimyasal yapısında ağır metal içermemektedir. Renk kirliliği yanında atıksuya verdikleri zehirli arilamin grupları nedeniyle canlılar için zararlı etkiler

yaratabilir. Remazol Black B boyarmaddesinin bazı özellikleri aşağıda verilmiş olup, kimyasal yapısı Şekil 2.2.'de gösterilmiştir:

Molekül formülü : $C_{26}H_{25}N_5O_{19}S_6$

CAS No : 17095-24-8

UV dalga boyu : 597 nm



Şekil 2.2. Remazol Black B reaktif boyarmaddesinin kimyasal yapısı.

2.2.4. Boyarmadde Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı

Atıksularda bulunan boyarmaddeler canlılardaki metabolizma reaksiyonlarını yavaşlatmakla birlikte mutasyon, deri iltihabı, tahriş, alerjik reaksiyonlar ve kansere yol açabilmektedir. (Demir, Kanat ve Debik, 2000; Acemioğlu, 2004). Yine tekstil endüstrisi atıksularında bulunan boyarmaddeler, renk kirliliğinin yanında ışık girişimini de engelleyerek sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini düşürürler (Alkan ve ark., 2008). Boyarmaddelerin bir bölümü toksik nitelikte olmayıp, sadece su renginin değişmesine, tadının ve kokusunun etkilenmesine neden olurken, bir bölümü ise farklı ağır metal içerikleriyle suda bulunan biyolojik hayatı negatif etkiler. “Su Kirliliği Yönetmeliği” kapsamında çıkış suları için renk ile bağlantılı sınır değerler bulunmamaktadır ve bu atıksuların arıtımında çoğunlukla yüksek olan KOİ, BOİ ve AKM giderimi hedeflenmektedir (Kaushik ve Malik, 2009). Bununla birlikte ABD ve Avrupa Birliği ülkelerindeki deşarj kısıtlamaları nedeniyle son yıllarda çalışmalar çoğunlukla renk giderimi üzerine yoğunlaşmıştır (Gupta ve Suhas, 2009).

Tekstil endüstrisine ait haşıl-sökme, ağartma, kaynatma, boyama, nötralleştirme, yıkama ve baskılama proseslerinde büyük miktarlarda su tüketilmekte ve sonuç olarak ortaya çıkan atıksu debi değeri yükselmektedir. Söz konusu sular, içerdikleri çok farklı kimyasallar ve bilhassa boyarmaddeler nedeniyle arıtılması zor olan endüstriyel atıksular olup, yapılarında bulunan farklı organik maddeler, çözünmüş tuzlar, ağır metaller, renk ve bulanıklık değerleri, yüksek pH ve 60-70°C sıcaklıkları nedeniyle birincil derecede arıtıma ihtiyaç duyulmaktadır. Boyarmaddeler ile kumaş tür ve özelliklerine bağlı olarak boyama esnasında eklenen yardımcı maddeler nedeniyle bu atıksuların arıtımı daha da güçleşmektedir. Söz konusu yapılar genellikle yüksek uzunlukta, iki ya da daha çok aromatik halkaya ve çift bağa sahip, farklı fonksiyonel gruplar içermelerinden dolayı biyokimyasal olarak çözünmesi güç, yüksek dayanıklılıkta ve çoğunlukla toksik bileşiklerdir (Akırmak, 2010).

Tekstil endüstrisi atıksuları kirlilik yükleri, içerdikleri boyarmaddeler ve farklı kimyasallar nedeniyle oldukça değişken yapıdadır ve farklı endüstrilerde farklı bileşimlerde bulunabilir (Doğan, Özdemir ve Alkan, 2007). Çizelge 2.5., tipik bir tekstil endüstrisi atıksuyunun yıllık kirlilik yükünü, Çizelge 2.6. ise farklı proseslere ait değişik kategorilerin kirlilik yüklerini göstermektedir (Akırmak, 2010):

Çizelge 2.5. Tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükü.

Atıksu kaynağı	KOİ (ton/yıl)	%
Haşıl sökme ve yıkama	164.0	86.6
İndirgeyici maddeler	8.0	4.2
Deterjan ve ıslatıcı maddeler	7.0	3.7
Son işlemler	5.0	2.6
Organik asitler	3.0	1.6
Boyalar ve parlaticılar	2.5	1.3

Çizelge 2.6. Tekstil işleme kategorilerden kaynaklanan kirlilik yükleri.

Parametre	1	2	3	4	5	6	7
BOİ /KOİ	0.2	0.29	0.35	0.54	0.35	0.3	0.31
BOİ (mg/L)	6000	300	650	650	350	300	250
AKM (mg/L)	8000	130	200	300	300	120	75
KOİ (mg/L)	300000	1040	1000	1200	1000	1000	800
Yağ ve gres (mg/L)	5500	-	-	14	53	-	-
Krom(II),(III) ve (VI) (mg/L)	0.05	4	0.014	0.04	0.05	0.42	0.27
Fenol (mg/L)	1.5	0.5	-	0.04	0.24	0.13	0.12
Sülfid (mg/L)	0.2	0.12	8	3	0.2	0.14	0.09
Renk (ADMI renk endeksi)	2000	1000	-	325	400	600	600
pH	8	7	10	10	8	8	11
Sıcaklık (°C)	28	62	21	37	39	20	38
Su kullanımı (L/kg)	36	33	13	113	150	69	150

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı amacıyla farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en önemlileri şu şekilde açıklanabilir (Koçyiğit, 2008; Okur, 2011; Khosravi, Yahyaei ve Azizian, 2013):

Fiziksel metotlar arasında bulunan adsorpsiyon, özellikle tekstil sanayisindeki atıksularının arıtımında sıklıkla tercih edilen metotlardan birisidir. Granüler ve toz haldeki aktif karbon yüksek verimli bir adsorbent olarak kullanılmakta olup, aktif karbon adsorbentinin maliyeti ve geri kazanımının güç olması nedenleriyle kullanım alanı kısıtlıdır. Literatürdeki çalışmalar; uçucu kül, farklı tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler, odun talaşı gibi ucuz sorbentlerin kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır.

Renk giderimi konusunda tercih edilen membran yöntemleri; ters-ozmos, ultrafiltrasyon ile elektrodializ olarak sınıflanmaktadır. Ancak bu yöntemin kullanılması sonucu membran üzerinde yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemiyle karşılaşilmektedir.

Koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinde; kireç, demir tuzları ve magnezyum gibi inorganik çöktürücüler uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Son

zamanlarda boyarmadde yapılarının değışmesi nedeniyle bu kimyasallar ihtiyaca cevap vermemeye başlamış olup, bu nedenle organik polimer yapıları kullanılmaktadır. Söz konusu malzemeler, inorganik olanlara kıyasla avantajlı renk giderim etkinliğı yanı sıra düşük miktarda çamurun oluşmasını sağlamaktadır. Katyonik yapıdaki boyarmaddeler, moleküler formları nedeniyle oldukça düşük oranda koagölasyona uğramaktadır. Direkt, mordan, asit ile reaktif boyarmaddelerde koagölasyon olmakta ancak floklaşma kapasitesi düşük olmakla birlikte bu durum çökelme verimini etkilememektedir. Bu nedenle boyarmadde gideriminde bu yöntemin uygulanması uygun değildir.

Kimyasal metotlar arasındaki ozonlama yöntemi tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında, oldukça verimli ancak pahalı bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Yüksek miktarlardaki atıksuların arıtılması düşünüldüğünde bu yöntemin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksekliğı dikkat çekecektir. Ozonlama yöntemi renk gideriminde tamamen başarılı olamamakla birlikte, boyarmaddenin ozon tarafından parçalanması ile ortaya çıkan ürünler canlılar üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır. Kimyasal oksidasyon için kullanılan kimyasallar; klor, hidrojen peroksit ve klor dioksittir. Klor kullanılarak gerçekleştirilen giderimde “sodyum-hipoklorit” tercih edilmektedir. Söz konusu metotla da renk kirliliğinin tümünün giderilmesi sağlanamamakla birlikte oluşan farklı klor bileşikleri canlı sistemlerde birtakım negatif etkilere yol açmaktadır.

Kimyasal indirgeme yöntemi atıksu arıtımında genellikle ön arıtım prosesinde kullanılan bir yöntemdir. Elektrokimyasal indirgeme yöntemi ise genellikle alüminyum veya demirin floklama özelliğine sahip bileşiklerinin oluşturulmasında alüminyum veya demir elektrodu kullanılmasına dayanmaktadır. Oluşturulan flokların kendiliğinden çökmesi gerçekleşebilecek ya da çözeltiye eklenen inorganik maddeler daha iyi bir çökelme verimi sağlayabilecektir.

Biyolojik metotlar arasındaki biyodegradasyon yöntemi ile boyarmaddelerin canlı organizmalar tarafından oksijenli/oksijensiz ortamda parçalanması sağlanmakta olup, parçalanma ürünleri olan aminlerin toksik etkileri nedeniyle arıtım tam olarak sağlanamamaktadır (Robinson, Chandran ve Nigam, 2001; Selvam ve ark., 2008).

Biyobirikim yöntemi, boyarmaddeler üzerinde dirençli biyolojik yapılar tarafından (sıklıkla maya vb.), kirletici bileşenlerin hücresel yapılara biriktirilmesine dayanmaktadır. Arıtım sıklıkla doğal olmayan besi yerlerinde gerçekleştirilir. Söz konusu şartlarda atıksuda üreme kapasitesine sahip biyolojik organizmaların üremelerine ilişkin verimler ile biriktirdikleri kirleticilerin derişimleri artar (Dönmez, 2002; Aksu, 2003).

Biyosorpsiyon yöntemi, tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan yeni bir yöntem olarak bilinmektedir. Sıklıkla ağır metallerin uzaklaştırılmasında tercih edilen metodun ayrıca boyarmaddeler vb. kirliliklerin giderimlerinde kullanılabileceği gösterilmektedir. Kurutulan veya farklı yöntemlerde aktivasyonu kısıtlanan maya, mantar ile alg gibi biyolojik yapılar; süratli, etkin, güvenli ve ekonomik şartlarda birçok boyarmaddenin gideriminde kullanılmaktadır (Akin, 2006).

Atıksulardan Remazol Black B boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle arıtımına yönelik literatürde son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır. Farklı adsorbentler kullanılarak yapılan çalışmalarda adsorbent türüne, başlangıç pH'ına, başlangıç boyarmadde derişimine ve adsorbent derişimine bağlı olarak farklı RBB kapasite değerleri elde edildiği görülmektedir.

Meehan ve arkadaşları, *Kluyveromyces marxianus* mayası ile RBB adsorpsiyonunu incelemişler ve 200 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde ve 24 saat sonunda, 98.0 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır (Meehan ve ark., 2000).

Aksu ve Dönmez, *Saccharomyces cerevisiae* mayasını kullanarak gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmasında, RBB için 88.5 mg/g değerinde adsorpsiyon kapasitesi bulmuşlardır (Aksu ve Dönmez, 2003).

Supaka ve arkadaşları, karışık bakteri kültürü kullanarak RBB adsorpsiyonunda 24 saat sonunda 78.9 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır (Supaka ve ark., 2004).

Aksu ve Tezer, kurutulmuş yeşil alg *Chlorella vulgaris* biyosorbentine RBB adsorpsiyonunda pH 2 değerinde ve 35°C'da 800 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde, 24 saat sonunda % 85.2 verim saptamışlardır (Aksu ve Tezer, 2005).

Cardoso ve arkadaşları, Brezilya çam kozalağının doğal haline ve aktif karbon şekline getirilmiş haline RBB adsorpsiyonunu incelediklerinde, en yüksek RBB kapasitesini sırasıyla, 74.6 mg/g ve 446.2 mg/g şeklinde hesaplamışlardır (Cardoso ve ark., 2011).

Shah ve arkadaşları, karışık bakteri kültürünü kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada 25 mg/L başlangıç RBB derişiminde % 98.0 adsorpsiyon verimi elde etmişlerdir (Shah ve ark., 2013).

Gokulan ve arkadaşları ise *Caulerpa scalpelliformis*'den elde ettikleri biyoçar ile RBB adsorpsiyonunu incelemişler ve 30°C ve pH 2 değerinde % 81 adsorpsiyon verimi elde etmişlerdir (Gokulan ve ark., 2019).

2.3. Fenoller ve Fenol Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı

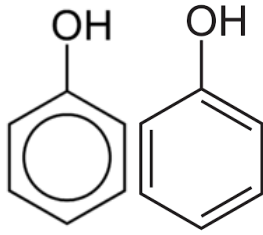
2.3.1. Fenoller

Plastik endüstrisinin son derece kritik hammaddelerinden biri olan fenol, Türkiye'de ve dünyada sıklıkla fenolik reçine üretimi, yalıtım, kauçukların işlenmesi ile sürtünme-dirençli ürünlerin üretiminde ve ilaç, zararlı otlarla mücadele araçları, boya, Bisfenol A (difenil propan) ve pestisitlerde kullanılmaktadır (Aksu ve Yener, 1998). Bununla birlikte fenoller; difenil propan, epoksi, polikarbonat, polisülfonat ve fenoksi reçineler ile korozyona karşı dayanıklı polyester üretiminde de yer almaktadır (Lin ve Juang, 2009; Balci, 2010).

2.3.2. Fenol

Benzen halkasında bulunan karbon atomlarından birine bir hidroksil (OH^-) grubunun doğrudan bağlanmasıyla oluşan fenol, zayıf asidik özelliğe sahip hidroksil benzen olarak da adlandırılan çok yönlü organik bir bileşiktir (Kong ve ark., 2020).

Şekil 2.3.'de fenolün kimyasal yapısı gösterilmiştir. Fenole ait özelliklerse Çizelge 2.7.'de sunulmuştur (Doğanay, 2013):



Şekil 2.3. Fenol molekülü.

Çizelge 2.7. Fenolün özellikleri.

Özellik	Açıklama
Kimyasal Formül	C_6H_6O / C_6H_5OH
Kimyasal Ad	Fenol, Fenik Asit, Karbolik Asit ve Hidroksi Benzen
Molekül Ağırlığı	94,11 g/mol
Kaynama Noktası	181,75°C
Erime Noktası	40,90°C
Yoğunluk	1,06 g/cm ³
Buhar Basıncı	47 Pa
Bağıl Buhar Yoğunluğu	3,2
Parlama Noktası	79°C
Tutuşma Sıcaklığı	715°C
Görünüm	Renksiz/beyaz-pembe kristal katı
Koku	Keskin, katran benzeri

2.3.3. Fenol Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı

Atıksularda 600 kadarı organik kökenli olmak üzere 2000'den fazla kimyasal kirletici bulunmakta olup, fenol ile farklı fenol formları toksiditesi oldukça yüksek ve zararlı organik kökenli kirleticiler arasında yer almaktadır. Fenoller, protoplazmik zehir oldukları için bilinen tüm canlı hücrelere zarar vermektedir. Fenollerin öldürücü miktarları deriyle absorblanabilmektedir. Fenolün bulunması, çözeltilde koku/tat şeklinde anlaşılabilir (0.01-0.10 mg/L) ve

bu etki fenolün derişiminin 1 µg/L artmasıyla 1-2 derece artmaktadır (Yener ve Aksu, 1999).

Endüstriyel proseslerde fenol ve türevleri oldukça yaygın bir kullanıma sahiptir ve deşarj noktalarından çıkan atıklar, atıksu fenolik bileşiklerin temel kaynağını oluşturmaktadır (Banat ve ark., 2000). Özellikle kömür işletmelerinin kömür distilasyon ve organik sentez atık noktalarında yüksek oranda fenol kirliliği gözlenmektedir. Fenol bileşenleri ayrıca kâğıt hamurlaştırma ve ağartma tesislerinde, pestisit endüstrisi atıklarında, reçine ve canlı idrarlarında belirli oranda bulunmaktadır. Soğutucularda, boya, yangın söndürücüsü, solvent endüstrisi atıksularında da oldukça fazla fenol kirliliği gözlenmektedir. Zehirli ve bozunamayan yapıları sebebiyle bu moleküller sürekli bir çevre problemine neden olmaktadır.

Fenol bileşiği, deşarj noktalarında insan ve çevre sağlığı açısından ciddi risk yaratmaktadır. Fenolün su ile karışması ve ağız yoluyla vücuda girmesi şiddetli ağrıya, böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara, dolaşım sistemi bozukluğu ve beyin hasarı ile ölüme yol açabilmektedir. Böbrek yetmezliği, deri yanıkları, akciğer hasarı, katarakt, mesane tümörü, hemolitik tümör ve kanser yine olası risk faktörleridir (Öztürk, 2018). Balıklar için öldürücü dozlar, canlıların türleri, sıcaklık, sulu ortamda bulunma süresi, çözünmüş haldeki oksijen ve minerallerin miktarları ile değişmektedir. Bunun yanında fenol içeren sular klorlandığında kanserojen poliklorlu bileşikler oluşarak canlılara karşı doğrudan zehirli etki yapmaktadır. Bu nedenle EPA (Environmental Protection Agency) standartları doğrultusunda yüzey sularındaki fenol derişimi 1 ppb sınırını geçmemelidir (Kaya, 2018).

Fenol, yapısal olarak mikroorganizmalar için de toksik etkiye sahiptir (Ahmaruzzaman, 2008) ve ancak fenole karşı dirençli bakteriler tarafından biyolojik olarak parçalanmaya uğrayabilirler. Büyük ölçüde yükseltgenebilir olan fenol ve türevleri sudaki çözünmüş oksijeni alarak suyun oksijen miktarını da azaltmaktadır (Bülbül, 1995).

Fenol giderimi amacıyla atıksular üzerinde birtakım fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri uygulanmakta olup, arıtım amacıyla kullanılacak yöntem fenol derişimine bağlı olarak değişmektedir. 500 mg/L'den daha yüksek

fenol ve türevlerini içeren atıksular için kullanılan yöntem organik çözücülerle ekstraksiyondur. 5-50 mg/L aralığındaki orta seviye fenol içeren atıksular için kullanılan yöntemlerden biriye biyolojik arıttır ve oksidasyon havuzları, lagonlar, damlatmalı filtreler ve aktif çamur sistemleri sıklıkla tercih edilmektedir. Bu tür atıksular için kullanılan diğeri bir yöntem ise adsorpsiyon olup, granül/toz aktif karbon sıklıkla tüketilen adsorbenttir. Aktif karbonun maliyeti dolayısıyla diğeri birtakım uçucu ve volkanik küllerin kullanımı da giderek yaygınlaşmaktadır (Gönen, 2000).

Atıksularda bulunan fenolün adsorpsiyon yöntemiyle giderimiyle ilgili literatürde farklı çalışmalar bulunmaktadır.

Calace ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada, kağıt endüstrisi atıklarını kullanarak fenol adsorpsiyonunu incelemiş ve 800 mg/L başlangıç fenol derişiminde, 260 saat sonunda 0.4 mg/g kapasite değerine ulaşmışlardır (Calace ve ark., 2002).

Zhu ve Zhu, gerçekleştirdikleri çalışmada Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ile modifiye ettikleri bentonit kilini kullanarak fenol adsorpsiyonunu incelemişler ve 150.0 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir (Zhu ve Zhu, 2007).

Liao, Sun ve Gao'nun karbon nanotüpleri kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada 15.9 mg/g fenol adsorpsiyonu elde edildiği belirtilmektedir (Liao, Sun ve Gao, 2008).

Hameed, Ahmad ve Tan ise hindistan cevizi esaslı aktif karbon kompoziti ile 2,4,6-triklorofenol adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada 716.0 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır (Hameed, Ahmad ve Tan, 2008).

Yine Sulaymon ve Ahmed'in granüler aktif karbon kullanarak fenol adsorpsiyonunu inceledikleri bir çalışma sonunda pH 5.7 değerinde 350.0 mg/g adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır (Sulaymon ve Ahmed, 2008).

Nadavala ve arkadaşları, kitosan ile fenol giderimini inceledikleri çalışmalarında 108.7 mg/g kapasite bulmuşlardır (Nadavala ve ark., 2009).

Achak ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada fenol adsorpsiyonu için buğday kepeği kullanmışlar ve 487.3 mg/g adsorpsiyon kapasite değerine ulaşmışlardır (Achak ve ark., 2014).

Modifiye şeker kamışı küspesinin kullanıldığı çalışma neticesinde Akl, Dawy ve Serage, pH 8 değerinde 60 dakika sonunda 101.0 mg/g fenol adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir (Akl, Dawy ve Serage, 2014).

Navarro ve arkadaşları *Sargassum* ve *Chaetomorpha* alglerini kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada sırasıyla 88.1 ve 17.7 mg/g fenol kapasite değeri bulmuşlardır (Navarro ve ark., 2017).

Canbay, gerçekleştirdiği çalışmada kitosan ile triklorofenol ve pirinç saplarından elde edilen aktif karbon adsorbenti ile diklorofenol adsorpsiyonunu incelemiş ve her bir adsorbent ve kirletici için adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla 4.9 mg/g ve 188.0 mg/g olarak bulmuştur (Canbay, 2019).

Tao ve arkadaşları ise atık maya ve meyve ezmesi özütünden elde edilen adsorbente fenol adsorpsiyonunda, adsorpsiyon verimini % 62.7 olarak belirlemişlerdir (Tao ve ark., 2019).

2.4. Ağır Metaller ve Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı

2.4.1. Ağır Metallerin Yapısı ile Özellikleri

Ağır metallerin oluşturduğu grup, 5 g/cm³ üzerinde yoğunluğa sahip, farklı kimyasal, fiziksel ve biyolojik özellikler içeren, canlılar üzerinde zehirleyici etkileri bulunan altmışın üzerinde metali kapsamaktadır. Söz konusu metaller kimyasal yapıları nedeniyle günümüzde birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 2.8.'de ağır metallerin kullanıldıkları endüstriler belirtilmiştir (Sezer, 2015):

Çizelge 2.8. Ağır metaller ile kullanıldıkları endüstriler.

Ağır Metal Endüstri	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Tl	V	Zn
Metal Alışımı	•		•	•	•	•			•		•	•	•	•		•			•
Pil Üretimi		•						•	•		•	•		•					•
Tarım	•							•	•						•	•			
Seramik ve Cam Üretimi	•			•							•	•		•			•		
Kimya, İlaç ve Dişçilik	•		•		•	•				•		•	•	•	•				•
Kaplama			•		•	•				•		•			•				•
Elektronik Cihaz Üretimi		•						•					•						
Gübre	•		•		•			•	•		•	•							•
Fosil Yakıt Yakımı	•		•					•				•	•	•					
Madencilik	•	•	•		•	•		•	•		•	•	•	•		•	•		•
Boya ve Pigment	•		•	•	•	•					•	•	•	•		•			•
Petrol Rafinasyonu				•	•	•					•	•						•	•
Makine					•	•	•					•							
Plastik Üretimi			•									•							
Kağıt Üretimi					•			•				•							
Tekstil	•				•														

2.4.2. Kadmiyum

Kadmiyum, oldukça parlak görünüşte, beyazımsı-gümüş renkte, iletkenlik özelliğine sahip bir metaldir. Yüzeyi kısmen mavimsi olmakla birlikte yumuşaktır. Havada çok çabuk kararır, asitlerle çözünürken bazlarla çözünmez. Kadmiyum metalinin özellikleri, Çizelge 2.9.'da sunulmuştur (Molla, 2007):

Çizelge 2.9. Kadmiyum metalinin özellikleri.

Özellik	Açıklama
Atom Numarası	48
Kütle Ağırlığı	112,41 g/mol
Fiziksel Hal	Oda Koşullarında (25°C): gümüş renkli katı metal
Elektronik Konfigürasyon	[Kr].4d ¹⁰ .5s ²
Kabuk Yapısı	2.8.18.18.2
Elektronegatiflik	1,69 (Pauling birimine göre)
İzotoplar	¹⁰⁸ Cd, ¹⁰⁹ Cd, ¹¹⁰ Cd, ¹¹¹ Cd, ¹¹² Cd, ¹¹³ Cd, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁶ Cd, ¹¹⁷ Cd
Yoğunluk	8,65 g/cm ³
Erime Noktası	321,07°C (594,22 K)
Kaynama Noktası	767°C (1040 K)
Molar Hacim	13,00 mL/mol
Buharlaşma Entalpisi	100 kJ/mol
Atomlaşma Entalpisi	112 kJ/mol
Bileşikler	CdH ₂ , CdF ₂ , CdCl ₂ , CdBr ₂ , CdI ₂ , CdO, CdS, CdSe, CdTe, Cd ₃ N ₂

2.4.3. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksuların Arıtımı

Farklı ağır metallerin yaygın olarak kullanılması, atıksu içerisindeki derişimlerinin artmasına neden olmaktadır (Dinu ve Dragan, 2010). Endüstriyel atıksuların içinde önemli miktarlarda bulunan ağır metal formları primer kirleticiler arasında bulunmaktadır (McKay, 1996; Filiz, 2007).

Madencilik sanayii (kömür ile farklı madenlerin işletilebilmesi amacıyla madenlerden uzaklaştırılması gereken drenajların içerdiği ağır metaller nedeniyle), kaplama ve metal sanayiinde (özellikle demir/çelik sanayii temel olmak üzere bakırcılık, krom/çinko endüstrilerinde) ve sanayi tesisleri (metal kaplama, otomotiv fabrikaları, elektronik malzemeler, boru, kapsül, makine ve silah endüstrileri) ağır metal kirliliğine sahip ana endüstri dallarıdır (Altun, 2009; Sezer, 2015).

Ağır metaller canlı ortamda kendiliğinden parçalanamamakta dolayısıyla birikim yaparak canlıların sağlıkları üzerinde büyük tehlike teşkil etmekte, derişimleri ile paralel şekilde zehirleyici etki yaratmaktadır (Özkök, 2008). Bilhassa cıva(I) ve

cıva(II), kadmiyum(II), kurşun(II), krom(II), krom(III) ve krom(VI), arsenik(III), nikel(II), çinko(II), demir(II ile III) ile bakır(I ile II) gibi ağır metal iyonları besinlerin tüketilmesi ile yerleştikleri ortamlardan uzaklaştırılamamaları nedeniyle fiziksel birikim yapmakta ve özel değerleri aşması durumunda tehlike yaratmaktadır. Önemli ağır metal formları ile canlı sağlığı açısından olası etkileri Çizelge 2.10.'da sunulmuştur (Siegel, 2002; Filiz, 2007; Lesmena ve ark., 2009):

Çizelge 2.10. Ağır metal yapılarının vücut sistemlerine olası zararları.

Ağır Metaller	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
Hg Pb	Merkezi sinir sistemi	Beyinde tahribat Nörolojik fonksiyonların azalması
Cd	Böbrek	Glomerular tahribat
Hg, As	Üreme sistemleri	Çocuk düşürme
Pb Cd As	Kan dolaşımı	Kan hücresi üretimi azalması Hafif anemi (kan eksikliği) Anemi
Cd As Hg Se Zn Cu	Solunum sistemi	Anfizem Hücre aralarındaki lifli bağ dokunun artması Bronşit etkileri Solunum yolları iltihabı Akut zehirlenmeler
Hg Cu	Beyin	Deformasyon
As	Karaciğer	Siroz
Cd	Akciğer	Kanser
As	Cilt	Kanser
Cd Se Zn	İskelet	Osteomoloz Dişlerde çürüme Adale/eklem ağrıları
Cd, As	Kromozom	Kromozomal bozukluk

Ağır metal kirliliğini ihtiva eden atıksular, BOİ açısından oldukça düşük değerde, yüksek oranda asit karakter gösteren, suda bulunan canlı hayat üzerinde

oldukça toksik, kendiliğinden temizleme ya da arıtmada etkin mikroorganizmaları öldürme potansiyeline sahip zehirli karakterdeki inorganik atıksulardır (Paşaoğlu, 2009). Kirlilik temelini oluşturan en önemli metal iyonları; cıva(I) ve cıva(II), arsenik(III), kurşun(II), kadmiyum(II), krom(II), krom(III) ve krom(VI), demir(II-III), bakır(I-II), çinko(II), nikel(II) vb. iyonlar ile radyoaktif elementlerdir. Atıksularda bulunan ağır metaller çoğunlukla arıtım çamurlarında yer almaktadır.

Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımı genellikle atıksu debisine, işletmenin kapasitesine, arıtma tesisinde kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olarak değişmektedir (Bediako ve ark., 2020). Temel yöntem, kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşik formuna dönüştürülmesine dayanmaktadır. Arıtım yöntemleri arasında; indirgeme-çökeltme (özellikle krom(VI) gibi yüksek değerlikli metal iyonunun çökebilen bir şekle indirgenerek nötralize edilmesi), yükseltgeme-çökeltme (özellikle demir ve mangan gibi indirgenmiş metalin kararlı yükseltgenmiş ve çözünmeyen forma dönüştürülmesi), nötralizasyon-çökeltme (öncelikle atıkların nötralize edilmesi işlemi) ve iyon değişimi (ağır metal iyonunun elektrostatik kuvvetlerle gruplar şeklinde yüzeyde tutulması ve ortamda bulunan diğer iyonlar ile değişimi) sayılabilir (Ahluwalia ve Goyal, 2007; Febrianto ve ark., 2009; Sezer, 2015).

Metallerin kaplanması ve işlenmesi, elektro kaplama, boya ile batarya sanayilerinden kaynaklanan atıksularda yüksek konsantrasyonlarda kadmiyum(II) kirliliğine rastlanmaktadır. Bu atıksularda söz konusu ağır metal; Cd(I) (oldukça küçük konsantrasyonlarda) ve Cd(II) iyonları olarak aminler, halojenler ya da siyanür içeren organik kompleks formlarında bulunmaktadır. Kadmiyum metali, sulu ortamda pH 2.0 ila 4.5 gibi düşük seviyelerde kadmiyum(II) iyonları formunda bulunabilirken, pH 8.0 ila 11.0 gibi yüksek pH'larda Cd(OH)₂ formunda çökmektedir. Kadmiyum(II) iyonlarının atıksulardan arıtımında; indirgenerek çöktürülme, buharlaştırarak geri kazanım, iyon değişimi, elektroliz vb. yöntemler kullanılmaktadır (Beyazıt ve Peker, 1998; Paşaoğlu, 2009).

Literatürde atıksulardan kadmiyum(II) iyonlarının giderimine yönelik pek çok çalışma mevcuttur.

Anwar ve arkadaşları, kadmiyum(II) adsorpsiyonu için kurutulmuş muz kabuğunu adsorbent olarak incelemişler ve 30 g/L adsorbent derişiminde 5.7 mg/g adsorpsiyon kapasitesi hesaplamışlardır (Anwar ve ark., 2010).

Visa ile Duta, yaptıkları çalışmada kraft ligninine kadmiyum(II) adsorpsiyonunu incelenmişler ve 35.8 mg/g adsorpsiyon kapasitesi bulmuşlardır (Visa ve Duta, 2013). Yine Visa ve Chelaru'nun yaptıkları bir çalışmada, kadmiyum(II) adsorpsiyonu için hidrotermal olarak modifiye edilmiş uçucu kül kullanılmış ve 87.7 mg/g adsorpsiyon kapasitesi tespit edilmiştir (Visa ve Chelaru, 2014).

Pandey ve arkadaşları, modifiye *Cucumis sativa* bitkisinin kabuğunu kadmiyum(II) adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanmışlar ve 1 g/L adsorbent derişiminde ve pH 5 değerinde 58.1 mg/g kapasite değeri bulmuşlardır (Pandey ve ark., 2014).

Biyoçar gibi karbon bazlı nanokompozitlerin kadmiyum(II) adsorpsiyonunda kullanılabilirliği Wan ve arkadaşları tarafından araştırılmış ve yapılan çalışmada % 93.0 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir (Wan ve ark., 2018).

Moreira ve arkadaşları ise *Fucus vesiculosus* yosununu kullanarak kadmiyum(II) adsorpsiyonunu incelemişler ve 135.8 mg/g kapasite değeri hesaplamışlardır (Moreira ve ark., 2019).

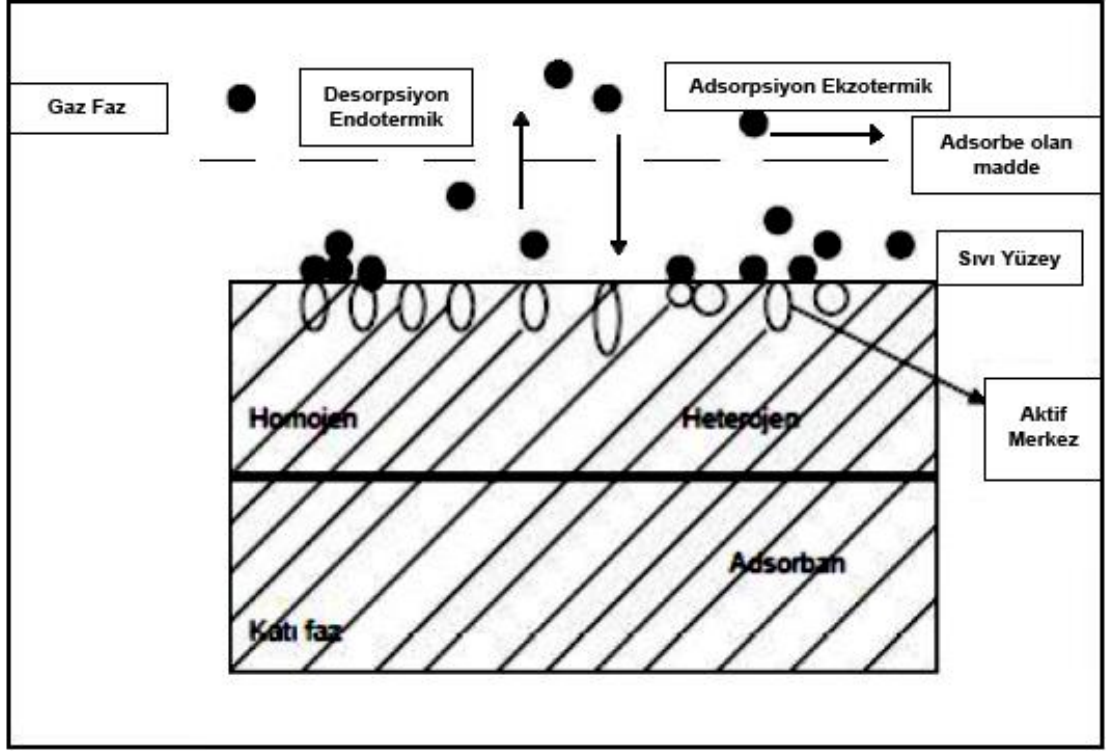
2.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi, akışkan olarak çözülmüş halde bulunan birtakım formların katı bir adsorplayıcı yüzeyinde tutunması prensibine bağlı olan ve faz üzerindeki yüzey tutunması şeklinde açıklanan bir mekanizmadır. Farklı bileşenlerin yüzeye tutunması adsorpsiyon, tutulan partiküllerin katı yüzeyinden ayrılması işlemi desorpsiyon, kullanılan katı malzeme adsorplayıcı (adsorbent), tutulan bileşense adsorplanan (adsorbat) olarak adlandırılmaktadır.

Söz konusu mekanizma sabit basınç ve sıcaklıkta gerçekleşen bir prosestir ve kendi kendine gerçekleşmesi nedeniyle mekanizmadaki “serbest entalpi değışimi” her zaman eksi işaretlidir. Çözültiden bir katıya adsorpsiyon, iki belirgin özelliğın neticesinde oluşmaktadır. Bu özellikler, temel “sürücü güç” olan hidrofobik özellik ve adsorplayıcı için çözünen bileşenin yoğun ilgi özellikleridir.

Çözünürlük derecesi iki sürücü gücün birincisinin saptanmasında önemli bir parametredir (Akçay, 2011).

Katı fazda gerçekleşen adsorpsiyon ile desorpsiyon aşamaları Şekil 2.4.'de verilmiştir (Fırat, 2007):



Şekil 2.4. Katı fazın yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ile desorpsiyon.

Adsorpsiyon işlemleri atıksularda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesinde yoğun olarak kullanılmakta, ekonomik avantajları ve çevreye duyarlı olması gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır.

2.5.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplanan tanecikler ve yüzey arasında bulunan çekme kuvvetinin türüyle bağlantılı farklı adsorpsiyon çeşitleri tanımlanmaktadır:

Fiziksel (Van der Waals) Adsorpsiyonu: Adsorplanan bileşen, katının kristal yapısı içerisine girmemekte ve çözünmemekte, fakat yüzeyi tamamıyla kaplamaktadır. Adsorpsiyon birden fazla tabaka içermekte ve rejenerasyon imkânı kolay olmaktadır. Sıklıkla düşük sıcaklıklarda gözlenmekte, kıyasla düşük enerji gerektiren bir adsorpsiyon mekanizmasıyla ayırt edilmektedir.

Verilen ısı, gazların yoğunlaşması işleminde verilen ısı ile aynı miktardadır. Fiziksel adsorpsiyon derecesi katı-gaz sisteminde gaz basıncından, katı-sıvı sisteminde ise çözünen derişiminin değıştirilmesinden etkilenmektedir (Fırat, 2007; Shaker, 2015).

Kimyasal Adsorpsiyon: Bileşen ile katı yüzeyinin arasında oluşan kimyasal bağla karakterize edilmektedir. Yüksek enerji gerektiren bir proses olup, adsorbat, yüzeydeki aktif bölgelerle güçlü bağ yapmaktadır. Söz konusu bağlar kimyasal reaksiyonlardaki şekliyle sıcaklığa karşı duyarlı olup, sıcaklık arttıkça güçlenir ve genellikle tersinmez yapıdadır (Fırat, 2007).

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun arasında bulunan farklar Çizelge 2.11.'de gösterilmiştir (Kızılkaya, 2011):

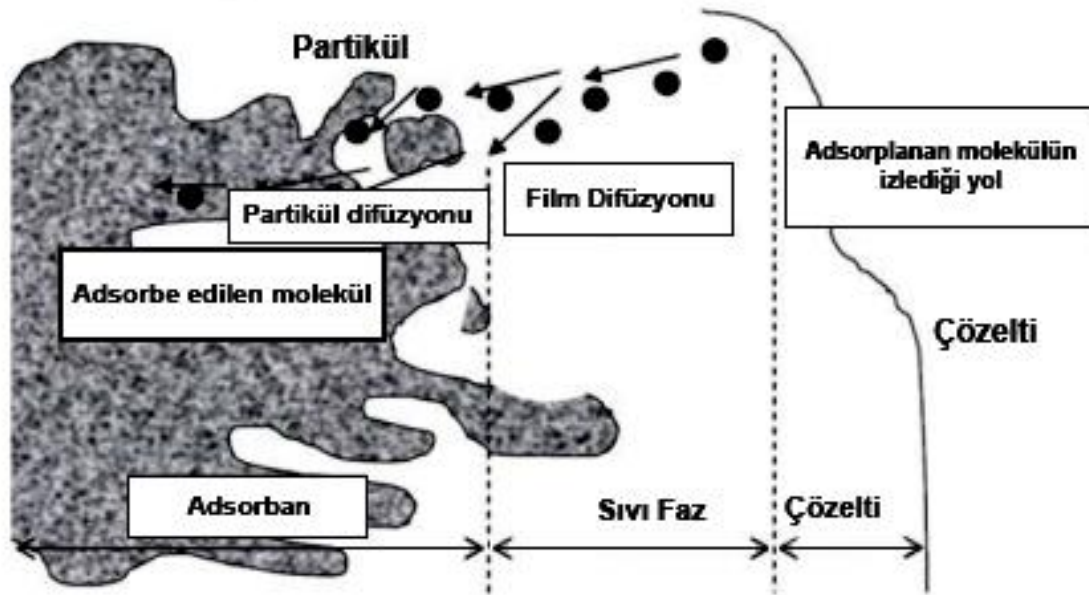
Çizelge 2.11. Adsorpsiyon türleri arasında bulunan farklar.

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Zayıf Van der Waals etkileşimleri vardır	Daha kuvvetli kimyasal bağlar vardır
Tersinir	Tersinmez
Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır	Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler
Aktivasyon enerjisi gerekmez	Aktivasyon enerjisi gerekir
Sıcaklık ile azalır	Sıcaklık ile artar

İyonik Adsorpsiyon: Çözelti fazdaki iyonun, adsorbent yüzeyinde tutunmasında elektrostatik kuvvetlerin etkinliği şeklinde tanımlanmaktadır. Belli türdeki katı ile elektrolit çözeltisi arasında bulunan iyonların tersinir değışimi “iyon değışimi” olarak adlandırılmaktadır. Söz konusu süreç adsorpsiyona göre daha karmaşık görünse de temel mekanizma ile gerçekleşen neticeler oldukça yakındır (Fırat, 2007).

2.5.2. Adsorpsiyon Mekanizması

Bu proses temel olarak yüzeyde etkin halde bulunan yüzey enerjisinden etkilenmektedir. Sıvı-katı adsorpsiyonunda süreç, çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi ile çözücü ve adsorplanan arasındaki çekim kuvvetine bağlı olarak değişmektedir. Sıvı içinde çözülmüş formda bulunan moleküller, adsorpsiyon sırasında adsorbent tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılır. Sıvıdaki büyük moleküller adsorbent gözenekleri içindeki geniş yüzeylere tutunur ve çok az bir miktarı yüzey dış kısmına adsorbe olur. Çözeltiden adsorbente doğru olan adsorbat akışı, çözeltide kalan çözülmüş haldeki adsorbatın derişimi ile yüzeye adsorplanmış adsorbat miktarı arasında denge oluşuncaya kadar sürer. Adsorpsiyon sürecinin oluşması, Şekil 2.5.'de gösterilen üç durumun gerçekleşmesine bağlıdır (Sezgin, 2014):



Şekil 2.5. Adsorpsiyon mekanizması.

1. Adsorbent yüzeyine tutunacak adsorbatın adsorbent etrafını çevreleyen sıvı-film içerisinde geçme işlemi (film-difüzyon)
2. Adsorbent yüzeyinin üzerindeki adsorbatın, gözenek içine doğru ilerlemesi (adsorbent içi partikül difüzyonu)
3. Her iki aşamayı tamamlayan çözülmüş maddenin, adsorbent yüzeyine tutunması ile sürecin tamamlanması

2.5.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Özellikler

Adsorpsiyon prosesini etkileyen bileşenler ana hatları ile adsorbent fizikokimyasal yapısı, bileşenin fizikokimyasal yapısı ile adsorpsiyon çözeltisinin özellikleri olarak sınıflandırılabilir.

Adsorbent fiziksel ve kimyasal özellikleri; yüzey alanı, gözenek yapısı ve büyüklüğü, dağılımı, partikül büyüklüğü, yüzeydeki aktif gruplar olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon hız ve kapasitesi, adsorpsiyon için uygun özgül yüzey alanı ile doğrudan ilişkilidir ve bu anlamda adsorbent gözenekli ya da parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilmektedir (Metcalf ve Eddy, 1991; Shen ve Gao, 2019).

Adsorbent gözenekliliği aşağıdaki gibi değişik dağılımda olabilir:

- Gözeneklilik < 1 nm : mikro-gözeneklilik,
- Gözeneklilik 1-25 nm : mezo-gözeneklilik,
- Gözeneklilik > 25 nm : makro-gözeneklilik olarak adlandırılmaktadır.

Adsorbatın fiziksel ve kimyasal özellikleri; derişimi, çözünürlüğü, polaritesi, kimyasal yapısı, moleküler boyutu, yükü ve içerdği fonksiyonel gruplar şeklinde sıralanabilir. Temel olarak adsorbat derişiminin artmasıyla adsorbent aktif merkezlerinin miktarıyla orantılı şekilde adsorpsiyon hızı artmaktadır. Adsorbatın çözünürlük değeri, denge adına kontrol sağlayan özelliktir. Bileşenin adsorplanma hız değeri ve sıvı faz çözünürlük değeri ters ilişkilidir ve bu kurala “Lundelius kuralı” denilmektedir. Bununla birlikte herhangi bir organik bileşimin zincir uzunluğunun artmasına bağlı olarak sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Bu kural, çözünenin türü ile adsorpsiyon arasında bulunan ilişkiyi nitelendiren ikinci ana parametredir ve “Traube kuralı” olarak adlandırılmaktadır. Hidrokarbon yapısı arttıkça çözünen için hidrofobik özellik yükselmektedir. İyonlaşmanın azalmasına bağlı olarak ise adsorpsiyon azalmaktadır. Yük içeren bileşenlerde adsorpsiyon en az, nötr olan türlerde ise en fazladır.

Adsorpsiyon çözeltisinin özellikleri; sıcaklık, pH, iyonik kuvvet, ortamda bulunan diğer bileşenler gibi parametrelerdir. Adsorpsiyon türüne göre sıcaklığın adsorpsiyon hızını artırıcı ya da azaltıcı etkisi gözlenmektedir. Çözelti pH’ı da adsorpsiyonu etkilemektedir, bunun nedeni hidronyum iyonlarının son derece

güçlü şekilde adsorplanmasıdır. Bununla birlikte, çözeltideki asidik/bazik bileşenlerin iyonizasyon dereceleri de adsorpsiyonu etkilemektedir (Etçi, 2008; Deniz, 2010; Akçay, 2011).

2.6. Adsorbent Türleri

Atıksuların arıtılmasında sıklıkla tercih edilen metotlar arasında bulunan adsorpsiyon işlemindeki başlıca adsorbentler; aktif karbonlar, aktif-alümina, silika jel, farklı zeolit yapıları, doğal/modifiye edilmiş killer ve bazı boksitlerdir (Filiz, 2007).

Adsorpsiyon işleminde adsorbentin rolü, adsorplanacak olan türleri seçici bir şekilde giderecek yüzey alanını sağlamaktır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek seçicilik aranan en önemli özelliklerdir (Günan-Yücel, 2017). Bu özellikler gereken reaktörün tasarımının yapılmasında ve tesis maliyetlerinin belirlenmesinde önem arz etmektedir. Yüksek kapasiteli adsorbentlerin elde edilmesinde genellikle mikrogözenek boyutlu malzeme yapıları kullanılmaktadır. Adsorpsiyon/desorpsiyon hız değerleri gözeneklerin arasındaki difüzyonla belirlendiği için söz konusu özelliklerin, adsorbentlerin seçilmesi ile işletim şartlarının tespit edilmesinde göz önünde bulundurulması gerekmektedir (Pollard ve ark., 1992).

Adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak biyolojik kökenli malzemelerin kullanılması süreci “biyosorpsiyon”, kullanılan adsorbent ise “biyosorbent” olarak tanımlanmaktadır. Çeşitli mikroorganizmalar (çeşitli bakteriler, algler, küf mantarları ve mayalar), tarımsal atıklar ve böcekler ile bunlardan elde edilen aljinat, karajen, kitin ve kitosan gibi biyopolimerler biyosorbent olarak geniş kullanım alanı bulmaktadır (Beni ve Esmaeili, 2020).

2.6.1. Aktif Çamur ve Biyosorbent Olarak Kullanımı

Aktif çamur; gerek arıtım tesislerinden artan miktarlarının atılması sebebiyle ucuz olması ve kolay temin edilmesi, gerekse de içerdiği canlı türleri sayesinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle biyosorbent olarak geniş kullanım alanı bulmaktadır (Remenarova, 2012). Temel olarak atıksularda çözünmüş ve asıltı katı halde bulunan organik bileşenleri aerobik ortamda

yükseltgeyerek enerji ve sentez gereksinimlerini karşılayan ve böylelikle kirliliği uzaklaştıran mikroorganizma gruplarıdır. Arıtılan atıksuyun özellikleri, kullanılan arıtım sistemleri ve işletme şartları düşünüldüğünde oldukça büyük dağılımda olan bu canlı organizma sistemi temel olarak, floklaşmayı gerçekleştiren organizmalar, saprofit yapıları, farklı biyolojik kütlelerle beslenen organizma yapıları ile toksik organizma yapılarını içermektedir.

Floklaşmayı gerçekleştiren organizmalar, atıksulardan aktif çamurun ayrılmasını kolaylaştırdığı için en önemli canlı topluluğu; saprofitler ise organik maddelerin parçalanmasından sorumlu organizma grubudur. Temelde bakterileri içermekte olup, topaklaşma sağlayan bakterilerin çoğu da bu gruba dâhildir. Genellikle iki türü olup, birinci türdeki saprofit yapıları direkt olarak organik madde parçalamasını, ikinci türdekiler de birinci saprofit yapılarının üretmiş olduğu metabolit ürünlerin yükseltgenme işlemini gerçekleştirmektedir. Çoğu gram negatif olan saprofitlerin yanında, mantar, maya ve kamçılı protozoaların da organik maddeleri direkt olarak parçaladığı bilinmektedir.

Aktif çamur yapısında diğer canlılarla beslenen organizmaların çoğunluğu bakterilerle yaşamlarını sürdüren protozoalardır. 230 çeşitten daha fazla türü olduğu bildirilen protozoalar, aktif çamurun %5'i oranına ulaşabilirler. Bunlardan şilatlar en baskın protozoa grubu olup, çoğunlukla aktif çamur topakları üzerinde gözlenmektedir. Bu toplulukta amip ve kamçılı protozoalar da görülmekle birlikte en uygun koşullarda çalışan aktif çamur sistemlerinde baskın halde değildir.

Zararlı organizmalar, sayı olarak yeterli orana ulaştınca aktif çamur sistemlerinin uyumlu olarak çalışmalarını engelleyen mikroorganizmalardan oluşmaktadır. Karşılaşılan ana problem, ipliksi bakteriler veya mantarlar nedeniyle kolaylıkla çökelmeyen çamur oluşmasıdır ve aktif çamur topluluğunun küçük bir bölümü bile bu mikroorganizmalardan oluşturulursa çamur nitelikleri hızla kötüleşir. Buna neden olan organizmalardan en bilinenlerini *Sphaerotilus natans* ve *Geotrichium* mantarıdır. Aktif çamurda baskın halde bulunan mikroorganizmalar, sarkodina, yüzücü silisat, ağır silisat, protozoa, rotifer ve bakterilerdir (çubuk, yuvarlak, spiral) (Tanyolaç ve Çelebi, 1992).

Farklı kirleticilerin aktif çamura difüzyonu incelendiğinde hem hücre duvarlarına, hem de mikroorganizma içindeki diğer bileşenlere taşınımının etkili olduğu söylenebilir (Bell ve Tsezos, 1987). Yine Aksu ve Yener'in belirttiği gibi yapısında temel olarak bakteri ve protozoa bulunduran aktif çamura organik ve inorganik maddelerin adsorpsiyonunda; hücre duvarında bulunan asidik polisakkaritler, kitin, lipitler, aminoasitler ve diğer hücresel bileşenlere bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi oldukça yükselmektedir. Fenolik bileşenlerle biyosorbent yüzeyindeki gruplara bağlı olarak alıcı-verici (donor-acceptor) etkileşimleri de kapasiteyi etkilemektedir (Aksu ve Yener, 2001).

Aktif çamurun atıksularda bulunan boyarmaddeler, fenoller ve metal iyonları gibi kirleticilerin gideriminde biyosorbent olarak kullanılmasıyla ilgili literatürde son yıllarda pek çok çalışmanın yapıldığı görülmektedir. Literatür incelendiğinde, aktif çamurun hazırlanma (önişlem) tekniğine, kirletici türüne, başlangıç pH'ına, başlangıç kirletici derişimine ve adsorbent derişimine bağlı olarak farklı kapasite değerleri elde edildiği tespit edilmiştir.

Aktif çamur biyosorbentine boyarmadde adsorpsiyonuna ilişkin literatürde yer alan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Aksu, Reactive Blue 2 (pH 7.0) ve Reactive Yellow 2 (pH 5.0) boyarmaddelerinin aktif çamur ile giderimini incelemiş ve 25°C'da ve 200 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde 1 saat sonunda sırasıyla aktif çamurun adsorpsiyon kapasitesini 102.0 mg/g ile 119.4 mg/g şeklinde bulmuştur. Bununla birlikte denge adsorplama kapasitesinin artan başlangıç derişimine bağlı olarak arttığını tespit etmiştir (Aksu, 2001).

Chu ve Chen, yaptıkları bir çalışmada, kurutulmuş aktif çamur biyosorbentine Basic-Violet3, Basic-Blue3, Basic-Blue29, Basic-Blue47, Basic-Yellow24 ve Basic-Blue54 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. 500 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde ve 6 saat sonunda sırasıyla 113.6, 36.5, 113.2, 157.5, 105.6 ve 86.6 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde etmişler, kimyasal yapı ve molekül ağırlığının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğunu bildirmişlerdir (Chu ve Chen, 2002).

Başıbüyük ve Forster, Maxilon Red BL-N boyarmaddesinin aktif çamura adsorpsiyonunda 20°C'da sıcaklık ve 200 mg/L başlangıç boyarmadde

derişiminde 2 saat sonunda 123.2 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişler, negatif elektrik yükünün asit boyarmaddenin düşük adsorpsiyon kapasitesi üzerinde doğrudan etkili olduğunu saptamışlardır (Başibüyük ve Forster, 2003).

Gülnaz ve arkadaşları, Basic Blue 9 ve Basic Red 18 boyarmaddelerinin aktif çamura adsorpsiyonunu incelediklerinde, pH 7’de 5 saat sonunda sırasıyla 256.4 mg/g ve 285.7 mg/g kapasite değerlerine ulaşmışlardır (Gülnaz ve ark., 2004).

Kargı ve Özmihçi’nin tozlaştırılmış aktif çamuru adsorbent olarak kullandıkları bir çalışmada 24 saatlik adsorpsiyon süresi sonunda Direct Yellow 12 boyarmaddesi için 98.0 mg/g kapasite değeri elde etmişlerdir (Kargı ve Özmihçi, 2004).

Aksu ve Akin, Remazol Black B boyarmaddesinin farklı önışlemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentine adsorpsiyonunda; önışlenmemiş aktif çamur için 134.8 mg/g, kurutulmuş aktif çamur için 124.5 mg/g, otoklavlanmış aktif çamur için 125.1 mg/g, asitle muamele edilmiş aktif çamur için 111.2 mg/g, son olarak bazla muamele edilen aktif çamurda 123.2 mg/g adsorpsiyon kapasite değerleri elde etmişlerdir (Aksu ve Akin, 2010).

Mirbolooki, Amirnezhad ve Pendashteh, yüksek tuz derişimi varlığında Remazol Brilliant Blue R boyarmaddesinin aktif çamura adsorpsiyonunu incelemişler ve % 60.0 adsorpsiyon verimi tespit etmişlerdir (Mirbolooki, Amirnezhad ve Pendashteh, 2017).

Aly-Eldeen ve arkadaşlarının Eriochrome Black T boyarmaddesinin kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada, pH 6.0’da, 2.1 g/L adsorplayıcı, 70.0 mg/L çözelti boyarmadde derişimlerinde 17,5 dakika sonunda % 97.1 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir (Aly-Eldeen ve ark., 2018).

Liu ve arkadaşları, hücre dışı polimer malzemeler varlığında aktif çamur ile Methylene Blue adsorpsiyonunu incelemişler ve çalışmaları neticesinde 366.3 mg/g kapasite değeri hesaplamışlardır (Liu ve ark., 2019).

Literatürde yer alan aktif çamur biyosorbentine fenol ve fenol bileşiklerinin adsorpsiyonuyla ilgili çalışmalar aşağıda belirtilmiştir.

Aksu ve Yener, fenolün, o-klorofenolün, p-klorofenolün kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında 25°C sıcaklıkta, pH 1.0 ve 100 mg/L fenol kirlatici konsantrasyonunda sırasıyla 50, 350 ve 350 dakikalık denge sürelerinde 86.1, 102.4 ve 116.3 mg/g kapasitesi değerleri elde etmiş ve fenolik yapının giderim üzerindeki etkilerini göstermişlerdir (Aksu ve Yener, 1998).

Aktif çamurun biyosorbent olarak kullanıldığı bir başka çalışmada ise pentaklorofenol için pH 7.0 ve 25°C'da 2 saatlik adsorpsiyon süresi sonunda 2.6 mg/g kapasite değeri elde edilmiş ve başlangıç pH'ının artmasıyla kapasite değerinin düştüğü saptanmıştır (Jianlong, Yi ve Horan, 2000).

Moura, Martin ve Burguillo, aktif çamuru kullanarak fenol adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında pH 6.8 değerinde ve 25 g/L adsorbent derişiminde 0.1 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir (Moura, Martin ve Burguillo, 2007).

Aktif çamur biyosorbentine metal iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Norton, Baskaran ve McKenzie, atıksu arıtım tesisinden temin ettikleri aktif çamuru susuzlaştırarak çinko(II) adsorpsiyonunda kullanmışlar ve 36.6 mg/g kapasite değeri elde etmişlerdir (Norton, Baskaran ve McKenzie, 2003).

Hammaini ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, bakır(II), kadmiyum(II) ve çinko(II) iyonlarının kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu incelenmiş ve sırasıyla 20.3, 32.6, 20.9 mg/g kapasite değerleri hesaplanmıştır (Hammaini ve ark., 2003).

Wang ve arkadaşları, kurutulmuş aktif çamura kadmiyum(II) ve kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişler, 25°C ve sırasıyla pH 6.0 ve 4.0 değerlerinde 84.3 ile 131.6 mg/g kapasite değerleri bulmuşlardır (Wang ve ark., 2006).

Yine Hammaini ve arkadaşlarının yaptıkları başka bir çalışmada, aktif çamurun kadmiyum(II), bakır(II), nikel(II), kurşun(II) ile çinko(II) iyonlarını

adsorpsiyonunda, sırasıyla pH 4.0, 4.0, 5.0, 4.0 ve 6.0 değerlerinde 28.1, 19.1, 7.8, 143.0 ile 15.7 mg/g adsorpsiyon kapasite değerleri bulunmuştur (Hammami ve ark., 2007).

Zare ve arkadaşları, bakır(II) iyonlarının kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonunu incelemişler ve 25°C ve pH 5.0 değerinde % 85.0 adsorpsiyon verimi elde etmişlerdir (Zare ve ark., 2015).

Wei ve arkadaşları, 1 yıl ve üzeri operasyon süresine sahip tesislerin havalandırma bölümlerinden elde ettikleri aktif çamuru kullanarak çinko(II) adsorpsiyonunu incelemişler ve pH 5'de ve 28°C'da gerçekleştirilen çalışmada 120 dakikalık denge süresi sonunda 91.6 mg/g kapasite değeri bulmuşlardır (Wei ve ark., 2017).

Chen ve arkadaşları, sulu çözeltiden gümüş nanopartiküllerinin aktif çamura adsorpsiyonunda 1000 mg/L başlangıç derişiminde ve pH 7.0 değerinde % 93.0 adsorpsiyon verimi elde etmişlerdir (Chen ve ark., 2020).

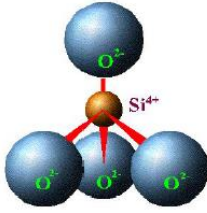
2.6.2. Montmorillonit Kili ve Adsorbent Olarak Kullanımı

Killer, uzaydaki formları birbirlerinden ayrı olan birden fazla mineral tarafından oluşturulan karışımların ana yapısıdır (Sağır, 2016). Buna göre killer, temel kil minerallerinin, diğer kil minerallerinin ve eser miktardaki organik maddelerin toplamından oluşmaktadır.

Kil minerali kimyasal olarak sulu formdaki "alüminyum silikat" yapıları şeklinde tanımlanmaktadır. Gerçekleştirilen analizler neticesinde kil formlarının; alümina, silikat, demir, su yapısı, alkaliler ve toprak alkali metallerden ve kil mineralinden olmayıp kalsit, quartz, pritin ile illit benzeri minerallerden oluştuğu görülmüştür. Kimyasal içerik ile mineral içeriklerine göre değişmekle birlikte kil renkleri, beyazımsı, pembe, grimsi, yeşil, mavi ile kahverengi'nin farklı yoğunluklarında olabilmektedir (Bektaş, 2009).

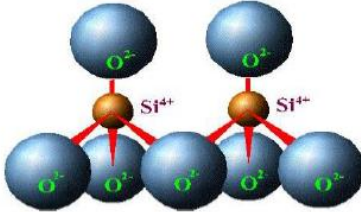
Kil formları, tabakalı yapılar olmakla birlikte, söz konusu tabaka/kristal formları dört-yüzlü ve sekiz-yüzlü birimlerden oluşmaktadır (Bhattacharyya, SenGupta ve Sarma, 2014).

Dört-yüzlü (tetra-hedral) birim, merkezde silisyum atomu içeren ve bunların dört adet oksijen atomuyla çevrilmesi sonucu oluşan düzgün-dört-yüzlü şekildir. Orta noktada bulunan silisyum (Si), yük değerini oksijen atomları (O_2) ile eşit paylaşır ve kendini saran atomların eksi yükte olmasına yol açar. Oluşan SiO_4^{-4} anyonları, alkali/toprak alkali iyonlarla etkileşim yapabilir. Şekil 2.6.'da verildiği şekliyle, bir O_2^- iyonu 2 adet Si^{+4} atomu ile bağlanabilmektedir (Yalçınkaya, 2008):



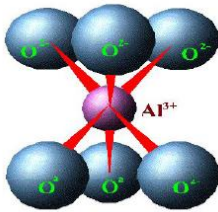
Şekil 2.6. Silisyum düzgün dört-yüzlüsünün görünümü.

Köşe noktalarda yer alan oksijen iyonları ile tek silisyum atomu bağlanarak söz konusu yapıyı iki uçta genişletebilir ve böylelikle silikat-tetrahedron yapısı oluşturulabilir. Bu tabakanın genişlemesi Şekil 2.7.'de sunulmuştur:



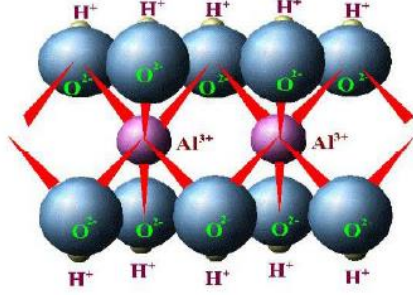
Şekil 2.7. Tetrahedron birimler tarafından oluşturulan tetrahedral yapı.

Oktahedral yapı, merkezde tek alüminyum atomunu bulunduran, bu atomun 4 ila 6 O_2 atomuyla çevrenmesi ile oluşmuş düzgün sekiz-yüzlü görünümüdür. Şekil 2.8.'den görüldüğü gibi, merkez noktadaki Al, 4 ila 6 O_2^{-2} iyonu ile bağlanabilir.



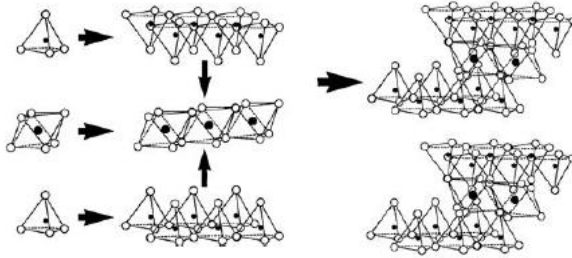
Şekil 2.8. Alüminyum düzgün sekiz-yüzlüsünün görünümü.

Benzer şekilde oktahedral tabakaların birleşmesi sonucunda oluşmuş eksi yük içeren parçacıklar, artı yük içeren hidrojenlerle dengelenmektedir. Şekil 2.9., oktahedral tabakanın oluşmasını göstermektedir:



Şekil 2.9. Oktahedron birimler tarafından oluşturulan oktahedral yapı.

Kristal formların birleşmesi neticesinde oluşan yapı, Şekil 2.10.'dan görüldüğü üzere bir "kil tabakası"dır. Birden fazla tabakanın üst üste gelmesi ve büyümesiyle kil partikülleri oluşmaktadır. Tabakaların arasında ise alkali ve toprak alkali katyonlar yer almaktadır (Yalçınkaya, 2008).



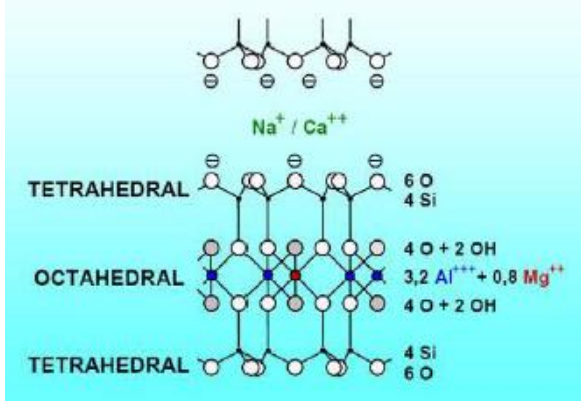
Şekil 2.10. Kil tanelerinin oluşması.

Kil mineral yapılarının farklı özelliklerinin değerlendirilmesi ile birtakım sınıflamalar oluşturulmuştur. Bunlar arasında sıklıkla kullanılanlar mineralojik, genetik ve kullanım bölümleri bazında oluşturulan sınıflamadır ve Çizelge 2.12.'de verilmiştir (Etçi, 2008; Özdemir, 2018):

Çizelge 2.12. Killerin sınıflandırılması.

Jenetik Sınıflandırma	Mineralojik Sınıflandırma	Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırma
- Rezidüel killer: - Kaolinler - Kırmızı pişen killer - Kolloidal killer - Taşınmış killer: - Sedimanter killer - Buzul killer - Rüzgar killer	- Amorf killer - Kristal killer i.İki Tabakalı killer (kaolinit grubu): Kaolinit, Dikit, Nakrit, Anoksit, Halloysit, Endelit ii.Genişleyen kafesli üç tabakalı killer (montmorillonit): Montmorillonit, Notronit, Saponit, Beydellit iii.Genişlemeyen kafes yapılı üç tabakalı killer (illit): İllit, Profillit iv.Zincir yapılı killer: Atapulgit, Sepiolit v.Kaşıklık tabakalı killer (klorit): Klorit	- Kaolinler - Plastik killer - Ateşli killer - Saksı kili - Döşeme ve künk - Tuğla ve kiremit

Kristal killer arasında yer alan “Montmorillonit (MMT)” 1847’de Fransa’nın “Montmorillon” adlı yerleşim yerinde ortaya çıkmış olup, ismini buradan almıştır. Bentonit killerinin minerali şeklinde olup, genişleyen kafes yapısındaki-smektit kil ailesinde yer almaktadır (Chantawong, 2004). Şekil 2.11.’de görüldüğü gibi iki adet silisyum tetrahedralinin arasındaki bir alüminyum oktahedrali ile oluşmuş, T/O/T (Tetrahedral/Oktahedral/Tetrahedral) yapıdadır. Bir adet T/O/T yapısı bir “birim hücre” şeklinde ifade edilmektedir ve çok fazla sayıda birimin üst üste yerleşmesiyle Montmorillonit minerali oluşmaktadır.



Şekil 2.11. Montmorillonitin yapısı.

Birim hücreler birbirlerine “Van der Waals” bağları ile bağlı olup, bundan dolayı son derece kırılğan bir forma sahiptir. Kalınlığı 1 nanometre olan T/O/T tabakaları bir araya gelerek yaklaşık 1 mikrometre boyutundaki MMT partiküllerini oluşturmaktadır. Tabakaların arasında sodyum(I) veya kalsiyum(II) iyonları yer almaktadır.

MMT’nin genel yapısı “(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂(Si₄O₁₀)(OH)_{2n}(H₂O)” olarak ifade edilmektedir. Kristal formu monoklinik/prizmatik olan kilin ortalama özkütlesi 2.35 g/cm³ ve moleküler ağırlığı 549.07 g/mol’dür. Kil gözenekli, yumuşak ve şekillenebilir, 1.5 ila 2.0 sertlik değerinde oldukça ince partikül yapısındadır. Montmorillonitin iyonlaşma kapasitesi de oldukça yüksektir (Sezer, 2015).

Birim hücrelerin içindeki Al ve Si atomları görece az değerlikteki olan atomlar ile yer değiştirebilir. Örnek olarak oktahedral formda Al(III) iyonlarının yerine Fe(II), Li(II), Mg(II) iyonları gelerek ya da tetrahedral formda Si(IV) iyonlarının yerine Fe(III), Al(III) iyonları gelerek kristal-yapı farklılaşmaları oluşmaktadır. Söz konusu iyon değişimleri sistemdeki elektrik dengesini de değiştirmekte, sonuç olarak pozitif yüklerin azalmasına bağlı olarak yüzeyin negatif, kenarların ise pozitif yüklü olmasına neden olmaktadır (Bektaş, 2009).

MMT kristallerinin şişme özelliği, katmanlar üzerindeki elektriksel yüklerin dengesiz dağılmasından kaynaklanmaktadır. Silika ve alümina tabakalarının arasındaki güçlü iyonik bağlara nazaran birim hücreler, zayıf “Van der Waals” bağları ile bağlanmaktadır. Bununla birlikte, katmanlar üzerindeki negatif yüklerin fazla olması halinde söz konusu fazlalığın değiştirilebilir sodyum

iyonlarıyla dengelenmesi söz konusu olmaktadır ve bu iyonlar MMT'nin kristal yapısının çevresinde ve tabakaların ortasında bulunmaktadır. Ortamdaki suyun varlığı halinde bu iyonlar hidratlaşmaya girerler, sonuçta silikat-tabakaları ortasına kolayca giren sular, bu tabakaların arasındaki yolu artırarak “şişme”ye yol açar. Öte yandan tabakalar arasına giren su nedeniyle bağlar zayıflar ve tabakalar belirli oranda hareket kabiliyeti kazanırlar, bu nedenle su ile şişirilmiş MMT sabit bir formda bulunamamaktadır (Sezer, 2015). Tabakaların arasında bulunan sodyum ve kalsiyum katyonları, “değişebilen katyonlar” olarak adlandırılır ve yer-değiştirme tepkimeleri ile farklı ajanlarla yerlerini değiştirir. Söz konusu değişimin büyüklüğü “100 gramlık örnekteki yer değiştirebilen katyonların mili eşdeğer miktarı” şeklinde (meq/100 g biriminde) belirlenmektedir.

Literatürde modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş çeşitli yapıdaki killerin, atıksulardan boyarmadde, fenol ve metal iyonlarının gideriminde adsorbent olarak kullanılmasıyla ilgili son yıllarda yayınlanmış pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda, kil ve kirleticinin türüne, başlangıç pH'ına, başlangıç kirletici derişimine ve adsorbent derişimine bağlı olarak farklı kapasite değerleri elde edildiği görülmektedir.

Çeşitli killere boyarmaddelerin adsorpsiyonuna ilişkin literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Bagane ve Guiza, Basic Blue 9 boyarmaddesinin $71 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip sepiolit kiline adsorpsiyonunda, 300.0 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir (Bagane ve Guiza, 2000).

Basic Blue 9 boyarmaddesinin adsorpsiyonunun incelendiği bir başka çalışmada ise Gürses ve arkadaşları, $30 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip bentonit kil adsorbentle 1 saatlik adsorpsiyon süresi sonunda 6.3 mg/g adsorpsiyon kapasitesi değerine ulaşmışlardır (Gürses ve ark., 2004).

Wang ve Wang tarafından montmorillonit kiline gerçekleştirilen bir çalışmada, Kongo Kırmızısı adsorpsiyonunda 12.7 mg/g adsorpsiyon kapasitesi değeri elde edilmiştir (Wang ve Wang, 2007).

Dodesilamin ile modifiye edilmiş montmorillonit kiline Remazol Brilliant Blue R boyarmaddesinin adsorpsiyonunda, Silva ve arkadaşları adsorpsiyon

kapasitesini 50 dakikalık süre sonunda 39.0 mg/g olarak saptamışlardır (Silva ve ark., 2012).

Cottet ve arkadaşları, demir oksit ile modifiye edilmiş montmorillonit kiline Methylene Blue adsorpsiyonunda 71.1 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde ederek, adsorbente manyetik özellik kazandırılmasının adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını göstermişlerdir (Cottet ve ark., 2014).

Elmoubarki ve arkadaşları, Fas bentoniti ile Methylene Blue, Malachite Green ve Methyl Orange boyarmaddelerinin adsorpsiyonunu incelemişler ve sırasıyla 114.2, 176.4 ve 93.5 mg/g kapasite değerleri hesaplamışlardır (Elmoubarki ve ark., 2015).

Anirudhan ve Ramachandran, bentonit kiline Methylene Blue adsorpsiyonunda 4 saat sonunda 399.4 mg/g kapasite değeri bulmuşlardır (Anirudhan ve Ramachandran, 2015).

Chicinaş ve arkadaşlarının Romanya bentonitini, Toluidine Blue, Malachite Green ve Congo Red boyarmaddeleri için adsorbent olarak kullandıkları çalışmada, sırasıyla 33.0, 39.0 ile 9.0 mg/g kapasite hesaplanmıştır (Chicinaş ve ark., 2018).

Chaari ve arkadaşları, Tunus doğal kiline Acid Brown 75 ve Basic Yellow 28 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda, sırasıyla 76.9 ile 8.3 mg/g kapasite değerleri bulmuşlardır (Chaari ve ark., 2019).

Farklı killere fenol ve fenol bileşiklerinin adsorpsiyonuyla ilgili literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Bentonit kiline fenol adsorpsiyonu, Banat ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Araştırmacılar pH 5 değerinde 1.7 mg/g kapasite değeri bulmuşlar ve adsorpsiyon kapasitesinin fenolün çözündüğü çözücü türüne bağlı olarak önemli ölçüde değiştiğini saptamışlardır. Çalışma sonunda fenolün sikloheksan ortamında en yüksek, metanol ortamında ise en düşük adsorpsiyon kapasitesiyle adsorplandığını tespit etmişlerdir (Banat ve ark., 2000).

Nayak ve Singh ise 50 µm büyüklüğündeki quartz kilini fenol adsorpsiyonunda kullanmışlar ve pH 6.5'da 30 dakikada 30.3 mg/g kapasite değerleri elde etmişlerdir (Nayak ve Singh, 2007).

Santos ve arkadaşları, katyonik sürfaktant ile modifiye ettikleri montmorillonit kiline sulu çözeltide p-nitrofenol adsorpsiyonunu incelemişler ve 25°C'da 79.1 mg/g kapasite değeri hesaplamışlardır (Santos ve ark., 2018).

Li ve arkadaşları, montmorillonit kilinin fenol adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için, kili (11-Ferrosenilundesil) trimetilamonyumbromür (FTMA) sürfaktantı ile modifiye etmişlerdir. Modifiye kilin fenol adsorpsiyon kapasitesi 25°C'da 7 saatlik adsorpsiyon süresi sonunda 18.5 mg/g şeklinde tespit edilmiştir (Li ve ark., 2018).

Ouallal ve arkadaşları, ham ve 1000°C'da kalsine edilen Fas killerine fenol adsorpsiyonunda, sırasıyla 1.6 ile 2.9 mg/g kapasite değerleri hesaplamışlardır (Ouallal ve ark., 2019).

Literatürde yer alan farklı killere çeşitli metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları aşağıda verilmiştir.

Arsenik(III) ve arsenik(V) iyonlarının iyon değişimi mekanizması ile hegzadesiltrimetilamonyum iyonu ilaveli kaolinit tarafından adsorpsiyonu neticesinde sırasıyla 524.4 ile 449.5 mg/g kapasite değeri bulunmuştur (Li ve Bowman, 2001).

Bhattacharyya ve SenGupta, kaolinit, montmorillonit ve bentonit killerine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile arttığını saptamışlardır. Araştırmacılar kaolinit, montmorillonit ve bentonit killerinin kadmiyum(II) adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 9.9, 32.7 ile 9.3 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir (Bhattacharyya ve SenGupta, 2008).

Hamidpour ve arkadaşları, bentonit ve zeolite sulu çözeltilerden kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesi değerlerini sırasıyla 9.0 ile 18.0 mg/g şeklinde saptamışlardır (Hamidpour ve ark., 2010).

Wu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada humik asit ile modifiye edilmiş montmorillonit kiline bakır(II) adsorpsiyonunda, yüzey karakterinin değişmesine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin 12.6 mg/g'dan 15.3 mg/g değerine çıktığı bildirilmiştir (Wu ve ark., 2011).

Bilgiç, çinko(II) ve bakır(II) iyonlarının montmorillonit ve boksite adsorpsiyonunu incelemiş ve çalışmasında denge süresinin 60 dakikada oluştuğunu, adsorbent

derişimi ile ortam pH'ın artmasıyla tüm metal iyonları/tüm adsorplayıcı sistemleri için adsorpsiyon kapasitesinin arttığını saptamıştır. Araştırmacı, montmorillonit kili ve boksitin sırasıyla bakır(II) giderim verimlerini % 98 ve % 99, çinko(II) giderim verimlerini ise % 97 ve % 99 olarak bulmuştur (Bilgiç, 2013).

Taha ve arkadaşları, sodyum montmorillonit kiline kurşun(II), kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişler ve 60 dakikalık denge süresi sonunda sırasıyla 3.7, 2.4 ile 1.8 mg/g kapasite değerleri hesaplamışlardır (Taha ve ark., 2017).

Es-sahbany ve arkadaşları ise doğal kil kullanarak nikel(II) adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada, 6.2 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır (Es-sahbany ve ark., 2019).

2.6.3. Kompozit Malzemeler ve Adsorbent Olarak Kullanımları

İki ya da daha fazla malzemenin, öne çıkan özelliklerinin geliştirilmesi ya da başka bir özelliğin oluşturulması amacıyla birleştirilmesi yöntemiyle gerçekleştirilen yapılara “Kompozit Malzeme” denilmektedir. Diğer bir deyişle kompozit malzemeler, birbirlerinin dezavantajlı alanlarını geliştirerek daha iyi özelliklerin elde edilmesi amacıyla bir araya getirilmiş malzemelerdir. Her kompozit malzemedeki ana bileşenlerin oluşturduğu matriks yapı ile ilave edilen destek malzemesi şeklinde iki tip bileşen bulunmaktadır. Bu malzemeler birbirlerinden farklı özelliklerdedir ve oluşan kompozit malzeme de her iki malzemedeki farklı özellikte olacaktır (Yalçınkaya, 2008; Qui ve ark., 2014).

Kompozit oluşturma teknikleri arasında kompozit yapıya polimerlerle sertlik kazandırma ve dayanıklılık geliştirme yöntemleri önemli teknikler olarak son yıllarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu şekilde oluşturulan yapılar polimerik nanokompozitler olarak adlandırılmaktadır (Yadav, Gadi ve Kalra, 2019). Polimer-Kil nanokompozit hazırlama yöntemleri olarak; eş-anlı (in-situ) polimerizasyon metodu, eriyikle harmanlama (melt intercalation) metodu ve çözeltide harmanlama metodu gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Killerin çeşitli şekillerde modifiye edilerek yeni adsorbent hazırlama teknikleri geliştirilmesi ve atıksulardaki farklı kirleticilerinin gideriminde adsorbent olarak kullanılması özellikle son yıllarda ilgi gören bir çalışma alanı olarak dikkat

çekmektedir. Modifikasyon sonucu adsorbentin daha ucuz bir şekilde elde edilmesi ve tersinir/tekrarlı şekillerde kullanılması gibi avantajları, bu alanda birçok çalışma yapılmasına neden olmaktadır.

Literatürde son yıllarda, çeşitli yapıdaki killerin değişik adsorbent ve biyosorbentlerle bağlayıcıların eşliğinde bir arada kullanılmasıyla elde edilen kompozit adsorbentlere boyarmadde, fenol ve metal iyonlarının adsorpsiyonuyla ilgili yayınlanmış yeni çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda da kompozit malzemenin cinsine, başlangıç pH'ına, başlangıç kirlenici derişimine ve adsorbent derişimine bağılı olarak farklı kapasite değerleri elde edildiği görölmektedir.

Gholamvaisi, Azizian ve Cheraghi, aktif karbon ve demir oksitten hazırlanmış nanokompozitin Bismark Kahverengisi adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini göstermişlerdir (Gholamvaisi, Azizian ve Cheraghi, 2014).

Khosravi ve Azizian, farklı öncü maddeler ve Fe_3O_4 'ten oluşturdukları kompozit nanosorbentlerle Reactive Orange, Reactive Yellow ve Bismarck Brown Y boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda 89.0, 57.0 ile 87.6 mg/g kapasite değerleri hesaplamışlardır (Khosravi ve Azizian, 2015).

Biswas ve arkadaşları, şeker kamışı küspesi ve kalsiyum aljinattan oluşan bir kompozit adsorbent geliştirerek ve Methylene Blue adsorpsiyonunda kullanmışlar ve 30 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda % 70 adsorpsiyon verimi ve 71.2 mg/g kapasite değerleri bulmuşlardır (Biswas ve ark., 2020).

Polubesova, Eldad ve Chefetz, demir(III) ile zenginleştirilmiş montmorillonite fenolik asitlerin adsorpsiyonunun mekanizmasını incelemişler ve adsorpsiyonun kompozit üzerindeki demir(III) iyonlarının demir(II) iyonlarına indirgenmesiyle gerçekleştiğini ve adsorpsiyonun azalan pH ile arttığını göstermişlerdir (Polubesova, Eldad ve Chefetz, 2010).

Sezer, çalışmasında atıksularda bulunan Cd(II) ile Ni(II) ağır metallerinin kitosan, kil ve kitosanla kilin birleştirmesiyle oluşturulan kompozit adsorbente adsorpsiyonunu incelemiştir. Tüm metal-adsorbent sistemi için pH değerini 6.0 şeklinde bulmuş ve başlangıç kirlenici konsantrasyonunun 200 mg/L'ye kadar arttırılmasıyla kapasitelerin arttığını, buna karşın verim değerlerinin azaldığını belirlemiştir. Her bir adsorbent için kapasiteler 53.3 mg kadmiyum(II)/g kitosan,

47.2 mg nikel(II)/g kitosan; 17.6 mg kadmiyum(II)/g kil, 16.1 mg nikel(II)/g kil; 32.6 mg kadmiyum(II)/g kompozit, 29.1 mg nikel(II)/g kompozit olarak tespit edilmiştir (Sezer, 2015).

Hu ve arkadaşları, kurşun(II), bakır(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının kitosan-montmorillonit kompozit adsorbente adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında kompozit adsorbentin hidrofobik özelliğinin ve fonksiyonel grup etkisinin artırılarak adsorpsiyon kapasitesinin artırılabilirliğini göstermişler ve sırasıyla 20.6, 28.2 ile 49.3 mg/g kapasite değerleri hesaplamışlardır (Hu ve ark., 2017).

Hocaoğlu, Wakui ve Suzuki, arsenik(V) iyonlarının zirkonyum oksit ve titanyum oksitten oluşan kompozit adsorbente adsorpsiyonunda 5 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda % 92 adsorpsiyon verimi elde etmişlerdir (Hocaoğlu, Wakui ve Suzuki, 2019).

Günan-Yücel ve Aksu, *Pichia stipitis* maya hücrelerinden ve aktif karbondan demir(III) iyonları varlığında oluşturdukları hibrit adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda, yüzeyin negatif yükünün artırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermişlerdir. pH 10.0'da 2.0 g/L adsorplayıcı ve 50 mg/L lityum(I) derişimlerinde en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasite değerlerini yaş maya hücrelerinde 1.06 mg/g, kuru maya hücrelerinde 1.24 mg/g ve hibrit adsorbentte 1.70 mg/g olarak tespit etmişlerdir (Günan-Yücel ve Aksu, 2019).

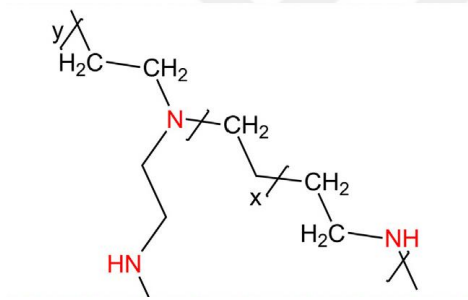
2.6.3.1. Polietilenimin ile Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbenti

Aktif çamurun boyarmaddelerin, fenol ile fenolik bileşiklerin ve ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına karşın, çok küçük tanecik boyutları bu biyosorbentin karıştırmalı kapta ve dolgulu kolonda kullanımını kısıtlamaktadır. Montmorillonit kili ise bu tür kirleticileri adsorplama kapasitesinin düşük olmasına karşın, sulu ortamda şişme ve yapısına farklı bileşenleri alma özelliği sayesinde kompozit adsorbent bileşeni olarak kullanım alanı bulmaktadır. Tez çalışmasında da aktif çamur taneciklerinin kilin içine sokulması ile daha büyük tanecik boyutunda ve adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek, kolon uygulamaları için uygun kompozit bir

adsorbent geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ancak kompozit yapının daha kararlı hale getirilebilmesi için bir bağlayıcı ajana ihtiyaç duyulmuştur. Bu ajanlardan bir tanesi ise “polietilenimin”dir.

2.7. Polietilenimin (PEI)

Polietilenimin endüstride sıklıkla kullanılan, primer, sekonder ve tersiyer amino gruplarına (1:2:1 oranında) sahip, katyonik yapıda uzun-zincir bir polimerdir. Yapısı Şekil 2.12.’de gösterilen polietilenimin molekülünün iki köşesi $-\text{CH}_2-$ bağlarından, üçüncü köşe ise sekonder bir amin grubu olan $=\text{NH}$ ’dan oluşmaktadır (Thakur ve ark., 2017). Zincirde dallanmış olarak bulunan sekonder amin grupları organik gruplarla etkileşimi artırmaktadır (Beypınar, 2014).



Şekil 2.12. Polietileniminin yapısı.

İçerdiği yüksek orandaki azot gruplarından ($-\text{NH}$ ve $-\text{NH}_2$ gibi) dolayı iyi adsorpsiyon özelliklerine sahip olan katyonik yapıdaki PEI, suda çözülebilir bir polielektrolit olması nedeniyle doğrudan adsorbent olarak kullanılamamaktadır (Xie ve ark., 2019). PEI’nin adsorpsiyon özelliklerinin kullanılması için katı bir taşıyıcıya bağlanması gerekmektedir (Wong ve ark., 2019). Adsorpsiyon yüzeylerinin modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasında ve kompozit adsorbent eldesinde bağlayıcı olarak PEI’den yararlanılmaktadır. Literatürde PEI’nin reaktif boyarmadde adsorpsiyonunda (Mao ve ark., 2011), fenol gideriminde (An ve Gao, 2008) ve ağır metal adsorpsiyonunda (Deng ve Ting, 2005; Zhou ve ark., 2017; Park, Choi ve Won, 2018) adsorbentlerin yüzey geliştirilmesi noktasında uygulamaları bulunmaktadır.

Anyonik aktif çamur ve yine anyonik kilden oluşan anyonik kompozit yapıya katyonik PEI katıldığında, PEI kompozit yüzeyi kaplayarak yapının katyonik karakter kazanmasını sağlamıştır. Bu durumda çok düşük pH değerlerinde gerçekleşen negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu çok daha yüksek pH değerlerine kaymıştır. Söz konusu durum kompozit adsorbentin endüstriyel uygulamasında ilave bir avantaj sağlayacaktır.



3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLAMASI

3.1. Kesikli Karıştırmalı Sistemde Gerçekleştirilen Deneyler

Kesikli karıştırmalı kap; sabit sıcaklık ile sabit karıştırma hızında çalışan, sisteme madde girişi ve çıkışı bulunmayan, adsorpsiyon dengesinin ve kinetiğinin incelendiği kapalı bir sistem olarak tanımlanmaktadır. Bu sistemde adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için en geçerli yöntem, adsorplanan bileşen derişiminin zamana bağlı değışiminin ölçülmesidir. Kesikli sistemin işletim maliyetlerinin yüksek olması ve ölçek büyütme zorlukları dezavantajları arasındadır.

3.1.1. Adsorpsiyonuna Ait Hız Değeri

Bu kavram, birim adsorplayıcı kütlesince adsorplanmış bileşenin miktarının (q) zamana karşı grafiğinden, t=0 anında alınan teğet eğim değeri şeklinde tanımlanmaktadır.

$$r_{ad} = \left[\frac{\Delta q}{\Delta t} \right]_{t \rightarrow 0} \quad (3.1.)$$

Eşitlikte,

- r_{ad} : Adsorpsiyonun hızını (mg/g.dk),
 q : Herhangi bir anda birim adsorplayıcı kütlesince adsorplanmış bileşenin miktarını (mg/g),
 t : Zamanı (dk) göstermektedir.

3.1.2. Adsorpsiyona Ait Kapasite Değeri

Belirli bir anda birim adsorplayıcı kütlesince adsorplanan kirletici miktar ifadesi, (q), aşağıdaki eşitlikte tanımlanmaktadır.

$$q = \frac{C_0 - C}{X} \quad (3.2.)$$

Burada,

- C_0 : Başlangıçtaki bileşenin konsantrasyonu (mg/L),
 C : Herhangi bir andaki adsorplanmadan kalan bileşenin konsantrasyonu (mg/L),
 X : Adsorplayıcının çözelti içerisindeki konsantrasyonu (g/L)'dir.

3.1.3. Adsorpsiyona Ait Verim Değeri

Bu kavram; denge anında, adsorplayıcı tarafından adsorplanmış bileşen konsantrasyonunun, başlangıçtaki konsantrasyona oranının 100 ile çarpımı şeklinde ifade edilmiştir (Eşitlik 3.3.).

$$\%Ads = \frac{C_{ad, den}}{C_o} \times 100 \quad (3.3.)$$

Eşitlikte,

$C_{ad, den}$: Denge, adsorplayıcı tarafından adsorplanan bileşen konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

3.1.4. Adsorpsiyonda Dengenin Modellenmesi

Adsorpsiyona ait proses dengeyle ilgili bir kavram olarak, adsorbatın çözelti içerisindeki derişimiyle katı yüzeyindeki miktarında dinamik-denge oluşuncaya dek sürer. Söz konusu durumda adsorplanan bileşenin sıvı/katı fazlarının arasında belirlenmiş bir dağılım bulunmaktadır ve bir birim adsorbent kütlesi başına adsorplanmış maddenin miktarı, artmakta olan adsorbat derişimiyle non-lineer bir yükselme göstermektedir. Burada, adsorpsiyonun denge durumunu ifade etmek amacıyla, değişmeyen sıcaklık değerinde denge durumunda bulunan çözeltideki adsorplanan konsantrasyonuna karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanmış madde miktarı alınır ve bu şekilde “*adsorpsiyon izotermi*” adı verilen eğriler belirlenmiş olur. Söz konusu grafikler aynı zamanda “denge izotermi” şeklinde de isimlendirilir ve dengedeki modelin oluşmasında ve adsorpsiyon sisteminin kurgulanmasında temel alınır. Belirli durumdaki izoterm grafikleri belirli şartlara uyduğu için genel olarak uygulanabilecek tek model bulunmamakta ve en çok rastlanan denge modelleri olarak Langmuir ve Freundlich eşitlikleri öne çıkmaktadır (Aksu ve ark., 1999; Ng ve ark., 2002; Wong ve ark., 2004; Aksu, 2005).

Langmuir Adsorpsiyon Modeli

Bu model yaklaşımına göre, adsorplayıcı üzerinde belirli aktif adsorpsiyon merkezleri bulunmaktadır. Söz konusu bölgelerin tamamı aynı enerji seviyesindedir ve adsorbat, adsorbent üzerinde doygun durumda tek bir katman

oluşturmaktadır. Bununla birlikte, model kapsamında denge dinamik yapıdadır ve yüzeyde tutulmuş molekül formları diğerleri ile etkileşim göstermemektedir (Langmuir, 1918).

Model, Eşitlik 3.4. ile ifade edilmektedir:

$$q_{den} = \frac{Q^{\circ} \cdot b \cdot C_{den}}{b \cdot C_{den} + 1} \quad (3.4)$$

Eşitlikte,

- q_{den} : Denge durumunda, adsorplayıcı kütlesince adsorplanan bileşenin miktarını (mg/g),
- C_{den} : Denge durumunda, adsorplanmamış bileşenin derişimini (mg/L),
- b : Adsorpsiyona ait entalpiyle ilgili bileşenin adsorplayıcıya karşı ilgisini, aradaki bağ gücünü ifade eden sabiti (L/mg),
- Q° : Yüzey üzerinde tek bütün katman oluşturma amacıyla, adsorplayıcının birim kütlesince adsorplanan bileşenin miktarını (mg/g) göstermektedir.

Bununla birlikte, Q° , adsorplayıcının gerçekleştirebileceği en yüksek kapasiteyi ifade etmektedir.

Eşitlik 3.4. doğrusallaştırılarak Eşitlik 3.5. oluşturulmuştur:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{C_{den}}{Q^{\circ}} + \frac{1}{bQ^{\circ}} \quad (3.5.)$$

C_{den}/q_{den} değerine karşı C_{den} grafiğe geçirildikten sonra eğim $1/Q^{\circ}$, y ekseninin kesim noktası ise $1/b \cdot Q^{\circ}$ olarak bulunur. Q° ile b değerlerinin büyük olması adsorpsiyonun kapasite değerinin yüksekliğini göstermektedir. Adsorpsiyonun oldukça kısıtlı olduğu ($bC_{den} \ll 1$) durumdaysa, denge durumunda birim adsorplayıcı kütlesince adsorplanmış bileşen miktarı, çözelti ortamında adsorplanmış bileşenin miktarıyla orantılı olur. Bu durumda Eşitlik 3.6. geçerli hâle gelecektir:

$$q_{den} = Q^{\circ} b C_{den} \quad (3.6.)$$

Adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğu durumlardaysa ($bC_{den} \gg 1$), denge durumunda birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış bileşen değişmeden kalacak ve Eşitlik 3.7. kullanılarak belirtilecektir:

$$q_{den} = Q^0 \quad (3.7.)$$

Bu model, doygun olmayan çözelti içerisindeki adsorpsiyonu iyi şekilde karakterize etmektedir (Aksu, 1998; Akırmak, 2010).

Freundlich Adsorpsiyon Modeli

Bu model, adsorpsiyonun ısı değeriyle değişmekte olan, homojen olmayan yüzey enerjilerini ifade etmektedir. Langmuir denklemindeki enerji teriminin (b), yüzeysel örtünün (q) bir fonksiyonu şeklinde farklılaştığı durumu açıklamaktadır ve Eşitlik 3.8.'de tanımlanmaktadır (Aksu, 2005):

$$q_{den} = K_F \cdot C_{den}^{1/n} \quad (3.8.)$$

Bu denklemde,

- K_F : Sıcaklık, adsorplayıcı ile adsorbatla değişen, kapasitenin büyüklüğünü ifade eden değer $[(mg/g) \cdot (L/mg)^{1/n}]$,
 n : Adsorpsiyonun şiddet derecesini ifade eden sabit'tir.

Bu eşitliğin lineerleştirilmiş hali Eşitlik 3.9.'de ifade edilmektedir:

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (3.9)$$

$\ln q_{den}$ ve $\ln C_{den}$ grafiklerinin eğim değerinden n^{-1} , y-eksenini kesme noktasındansa $\ln K_F$ bulunabilir. Bu eşitliğe göre $n > 1$ olmakta, n ile K_F değerleri çoğunlukla sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. K_F ile n değerleri yüksek olduğunda, kullanılan adsorbent, adsorpsiyon prosesine eğilim göstermekte, adsorplanma kapasitesi fazla olmaktadır.

Langmuir-Freundlich modeli, matematiksel ifadeyle doygun olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunu ifade ettikleri için, orta seviyedeki konsantrasyon aralıklarındaki veriler iki modele de uymaktadır. Heterojen bölgelerdeki farklı bağlama

bölgelerini içermesi nedeniyle Freundlich adsorpsiyon modeli, Langmuir modeline göre daha iyi yaklaşım sunmaktadır (Aksu, 1998; Aksu ve Kutsal 1990; Bellot ve Condoret, 1993; Aksu ve Tezer, 2000).

3.1.5. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Dış taraf kütle aktarımı, iç difüzyon ve adsorpsiyon şeklindeki hızın kontrolüne ait adımlarla adsorpsiyon mekanizmalarını incelemek amacıyla birtakım kinetik modeller değerlendirilmiştir. Kesikli sistemde sabit olmayan adsorbent tanecikleri kullanıldığında yapı üzerinde yer alan bütün bağlanma merkezleri bileşenlerin tutulmasında kolayca kullanılabilir duruma gelecektir. Dolayısıyla böyle sistemlerde adsorpsiyon hızı üzerinde dış-film difüzyon etkisinin oldukça küçük olması kabul edilerek ihmal edilecektir. Tespit edilen yığın derişiminin tamamının yüzeydeki derişime eşit olacağı varsayılarak, adsorbent kapasitesi (q) temel alınarak, tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren birinci/ikinci derece kinetik modeller kullanılarak adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanabilecektir (Juang ve ark., 1997; Konduru, Ramakrishna ve Viraraghavan, 1997; Aksu ve Tezer, 2000; Bruce, Broadwood ve King, 2000).

Birinci derece kinetik model

Lagergren tarafından adsorplayıcı kapasitesi temel alınarak önerilen bağıntı Eşitlik 3.10. ile ifade edilmektedir:

$$dq/dt = k_{1,ad}(q_{den}-q) \quad (3.10)$$

Bu modelde; $k_{1,ad}$, 1.derece adsorpsiyona ait hız sabitidir ($1/dk$). $t = 0$ değerinde $q = 0$ ile $t = t$ değerinde $q = q$ şeklinde şartlar uygulanarak eşitliğin integrali alınmış ve aşağıdaki eşitlik türetilmiştir.

$$\log (q_{den} - q) = \log q_{den} - k_{1,ad} \cdot t/2,303 \quad (3.11)$$

Söz konusu ifadenin uygulanabilir olması; çizilen $\log(q_{den}-q)$ ve t grafiklerinin doğrusal olmasıyla mümkün hale gelmektedir. q_{den} ve $k_{1,ad}$, doğruların eğimleri ile y eksenlerini kesim noktalarının kullanılmasıyla hesaplanabilecektir. Bununla

birlikte model, çoğunlukla adsorpsiyon sürecinin başlangıçtaki 20 ila 30 dakikası için uygulanabilmektedir. Yine, doğru şeklindeki deneysel q_{den} verilerinin tayin edilmesi $t=\infty$ anında olanaklı olduğundan söz konusu model sürece tam olarak uyum göstermeyecektir (Aksu ve Tezer, 2000; Aksu, 2002).

İkinci derece kinetik model

Bu model de katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesini temel almaktadır. İlk derece modeldeki özelliğin aksine söz konusu ikinci derece model, toplam süreç boyunca gerçekleşen adsorpsiyon davranışını tahmin etmektedir ve Eşitlik 3.12.'de gösterilmiştir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad}(q_{den} - q)^2 \quad (3.12.)$$

Burada $k_{2,ad}$, 2.derece adsorpsiyona ait sabitidir $[g/(dk.mg)]$. $t = 0$ değerinde $q = 0$ ile $t = t$ değerinde $q = q$ sınır şartları uygulanarak Eşitlik 3.12.'nin integrali alındığında Eşitlik 3.13. türetilcektir:

$$\frac{1}{q_{den} - q} = \frac{1}{q_{den}} + k_{2,ad}t \quad (3.13.)$$

Yukarıdaki eşitlik tekrar düzenlenerek Eşitlik 3.14.'de sunulan lineer şekil bulunmuştur.

$$t/q = 1/k_{2,ad} \cdot q_{den}^2 + t/q_{den} \quad (3.14.)$$

t / q değerlerine karşı çizilen t doğrularının eğimlerinden ve y eksenlerini kesme noktalarından q_{den} ile $k_{2,ad}$ hesaplanabilecektir (Ho, Wase ve Forster, 1996; McKay ve Ho, 1999; Morais ve ark., 1999; Cheung, Porter ve McKay, 2000; Aksu ve Tezer, 2000; Aksu, 2002).

3.2. Sürekli Sistemde Çalıştırılan Dolgulu Kolonda Gerçekleştirilen Deneyler

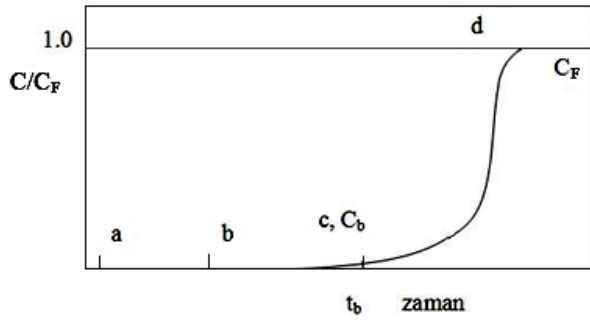
Kesikli karıştırmalı kaptaki yapılan adsorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon dengesine ve kinetiğine ait verileri sağlamasına karşın, uygulamada sürekli düzende çalışan dolgulu kolon daha fazla tercih edilmektedir. Adsorbent taneciklerinin bir kolona doldurulması vasıtasıyla oluşturulan ve sürekli sistemde işletilen adsorpsiyon kolonları, sıvı/gaz akışkanlardan gerçekleşen adsorpsiyonlarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu sistemler; yüksek hacimdeki atıksuların arıtılmasında düzenli olarak çalıştırılabilmesi, arıtılan suların kolondan rahatça alınabilmesi ve sistemin denetlenmesinin kolay olması bakımından oldukça avantajlıdır. Bununla birlikte dolgulu kolon sistemler, kesikli karıştırmalı sistemlere göre daha karmaşıktır (Gönen, 2000). Bu sistemlerde adsorpsiyonda, akışkan faz üzerinde adsorplanmadan kalan/katı faza adsorplanmış olan bileşenin derişimleri sistemin konumuna bağlı olarak farklılaştığı gibi zaman ile de farklılaşmaktadır. (Demircan, 2001; Talarposhti, Donnelly ve Anderson, 2001). Bu kapsamda adsorplanan derişiminin zaman ve kolonun yüksekliğiyle farklılaşmasının hesaplanması ve kolon kinetik sabitlerinin belirlenmesi, tasarım açısından son derece önemlidir.

3.2.1. Sürekli Sistemde Çalıştırılan Kolonda Kırılma (Breakthrough) Eğrilerinin Elde Edilmesi

Sürekli sistem kolon çalışmalarında, bileşenin kolon çıkış derişiminin kolon besleme derişimine oranına (C/C_F) karşı süre (t) ya da toplamda kolon içerisine gönderilen çözeltinin hacimsel değeri (V, mL) grafiği çizilerek kolon “kırılma eğrisi” oluşturulmaktadır. Bu sistemlerde adsorpsiyon, kolon çözelti giriş bölgesi civarındaki tabakalarından başlamaktadır. Şayet kolonun yüksekliği yeterliyse Şekil 3.1.a.’da görüldüğü şekliyle, başlangıç anında çıkışta neredeyse hiçbir adsorplanmış bileşene rastlanmamaktadır ($C/C_F=0$). Çözeltinin kolon boyunca akmasıyla, doyunlaşmış alan da zaman ilerledikçe kolonda yükselir. Doyunlaşmış durumdaki kısmın kolondaki yükselme hızı, sıvı besleme hızına göre oldukça düşüktür. Yatak-çözelti karşılaşma bölgesi pratik haliyle doyunlaşır ve besleme adsorpsiyon değeri konsantrasyon değışim noktalarının hızlı olduğu doyurulmuş alanın son kısmında meydana gelir. Belirli zamanın

sonunda Şekil 3.1.b.'de görüldüğü şekliyle, hemen hemen yatak yarı kısmı akışkanla doymun hale gelmiştir. Ancak C/C_F değeri bu noktada halen 0'dır. Zaman ilerledikçe doyurulmuş alan, yatağın sonlarındaki bir noktaya dek ilerler, çözeltide bulunan çözünen bileşenin konsantrasyonu ani olarak dikkate değer biçimde artar. Söz konusu yükseliş, Şekil 3.1.c.'de görüldüğü şekliyle "kırılma eğrisi"nde ilk yükselişe ait noktanın belirlenmesine yol açar. Bahsedilen konsantrasyon (C_b), "kırılma noktası/breaking point" şeklinde ifade edilmektedir. İlerleyen aşamada, çıkış akımındaki çözünenin konsantrasyonu süratle yükselir, bu adsorpsiyon bölgesinin tamamında ve yatak ucuna kadar sürer ve Şekil 3.1.d. bölümü sonrasında C_F 'e oldukça yaklaşır ($C/C_F=1$). Bu noktadan sonra şayet çözeltinin akışı sürdürülürse, bütün partiküller beslemeyle denge oluşuncaya dek adsorpsiyon üzerinde oldukça düşük etki izlenir.

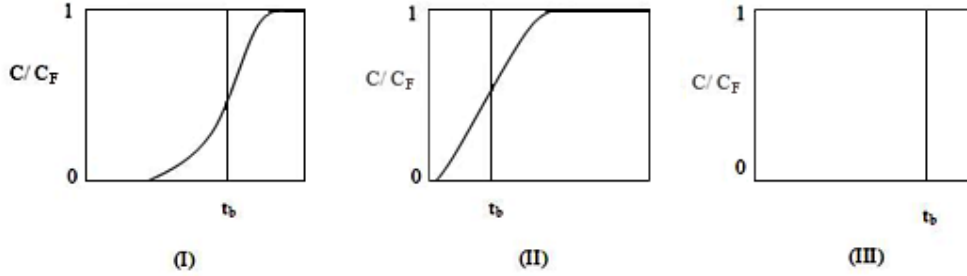
Kırılma eğrisi biçimi ile kırılma noktasının izlenme anı kolonların işletimini önemli şekilde etkilemektedir. Kırılma eğrisi sıklıkla "S" biçimindedir, ancak dik veya yayvan olduğu durumlar olmaktadır. Kırılma noktasına ulaşılabilmesi amacıyla geçecek süre; yatağın derinliğine, adsorbent partikül çapına, beslemenin akış hızı ile beslemedeki adsorplanacak bileşen derişimine bağlıdır.



Şekil 3.1. Dolgulu kolon sistemi kırılma eğrilerinin incelenmesi.

Kolondaki adsorplayıcı miktarının önemli bölümü kırılma noktasına ulaşıncaya dek tüketilmektedir. Yatağın uzunluğu ile karşılaştırıldığında şayet kütle aktarımı ile görevli bölge dar ise, kırılma eğrilerinin daha dik şekilde oluşması beklenecektir (Şekil 3.2.(I).). Kütlenin aktarılma bölgesi yaklaşık yatağın uzunluğu kadarsa eğri "daha geniş S" biçimini alacaktır (Şekil 3.2.(II).). Daralmış biçimdeki aktarım alanı, adsorplayıcının etkin şekilde kullanılması ve rejenerasyon için gerekli enerji maliyetlerinin azaltılması nedenleriyle tercih

edilen bir durumdur. Eksenel dağılım etkisi ve kütle aktarım direnç değerinin bulunmadığı ideal durumda, kütle aktarım alanının son derece küçük oluşması ve kırılma eğrisinin bütün katı faz doyurulduğunda 0 ila 1 değerleri içindeki dikey bir grafik şeklinde izlenmesi beklenmektedir (Şekil 3.2.(III).) (Demircan, 2001).



Şekil 3.2. Dolgulu kolon sistemi adsorpsiyon bölgelerinin değişimi.

Dolgulu kolonda adsorpsiyon sonucunda oluşturulan kırılma eğrileri; adsorpsiyonun mekanizması/hızı, besleme akışının hızı, beslemede bulunan adsorplanacak bileşen konsantrasyonu ile yatağın yüksekliği için genel bilgi vermektedir. Kolonda kırılma noktalarının oluşması, yatağın yükseklik değerinin azalması; partikül büyüklük değeri, akış hızı ile beslemenin konsantrasyonunun artması sonucu azalmaktadır.

3.2.2. Sürekli Sistemde Çalıştırılan Kolonda Denge Değerlerinin Tanımlanması

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolon sisteminde denge anında birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış bileşen miktarı (kolonun kapasite değeri) ($q_{den,kolon}$), toplam akışın süresi sonunda adsorplanan toplam bileşenin miktarının kolondaki toplam adsorbent miktarına bölünmesiyle elde edilmiş ve Eşitlik 3.15. ile gösterilmiştir (Gönen, 2000):

$$q_{den,kolon} = q_{top} / W \quad (3.15.)$$

Eşitlikte;

$q_{den,kolon}$: Dolgulu kolon sisteminde dengedeki birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış bileşenin miktarını (mg/g)

q_{top} : Dolgulu kolon sisteminde toplam akış süresi sonunda toplam adsorplanmış bileşenin miktarını (mg),

W : Kolonda bulunan toplam adsorplayıcı miktarını (g) göstermektedir.

Dolgulu kolon toplamındaki adsorplanmış bileşenin miktarına ilişkin değer (q_{top}), Eşitlik 3.16. kullanılarak hesaplanabilir:

$$q_{top} = A \cdot Q / 1000 \quad (3.16.)$$

Eşitlikte,

Q : Beslemenin akış hızını (mL/dk),

A : Adsorpsiyonda eğri altındaki alanı (mg.dk/L) göstermektedir.

Adsorpsiyon eğrisi altında bulunan bölgenin bulunabilmesi için, çalışılan akış hızıyla beslemeye ait bileşen konsantrasyonunda, adsorplanmış bileşen konsantrasyonu ($C_{ad,kolon}$) akış süresine (t) karşı grafiğe alınmış ve eğri altında bulunan alan (A), Eşitlik 3.17. ile bulunmuştur.

$$A = \int_0^{t_{\infty}} C_{ad,kolon} \cdot dt \quad (3.17.)$$

Denklemden,

t_{∞} : Toplam akış süresi ($C/C_F=1$ olması için geçen süre) (dk),

$C_{ad,kolon}$: Adsorplanan bileşen derişimi (mg/L)'dir.

Dolgulu kolon sisteminde, denge anında adsorplanmadan kalan bileşenin konsantrasyonu ($C_{den,kolon}$), toplam akış süresinin sonunda, adsorplanmamış bileşenin miktarının kolon üzerinden aktarılan toplamdaki çözeltinin hacim değerine oranı şeklinde tanımlanarak Eşitlik 3.18.'de sunulmuştur.

$$C_{den,kolon} = \left(\frac{M_{top} - q_{top}}{V_{top}} \right) \cdot 1000 \quad (3.18.)$$

Denklemden,

$C_{den,kolon}$: Dolgulu kolonda dengede adsorplanmadan kalan bileşen derişimini (mg/L),

M_{top} : Dolgulu kolona toplamdaki akışta yollanan bileşen miktarını (mg),

V_{top} : Akış süresince kolondan geçirilen toplam çözelti hacmini (mL) ifade etmektedir.

Kolon sistemine akışta gönderilen bileşenin miktarını ise (M_{top}) Eşitlik 3.19. tanımlamaktadır.

$$M_{top} = C_F \cdot Q \cdot t_{\infty} / 1000 \quad (3.19.)$$

Burada,

C_F : Besleme bileşen derişimi (mg/L)'dir.

3.2.3. Sürekli Sistemde Çalıştırılan Dolgulu Kolondaki Performansın (Kolon Veriminin) Tespiti

Söz konusu sistem için kolon performansı, adsorplanan toplam bileşen miktarının, akış süresince dolgulu kolona yollanan toplam bileşen miktarına % oranı olarak tanımlanmaktadır (Eşitlik 3.20.).

$$\% P = \left(\frac{q_{top}}{M_{top}} \right) \cdot 100 = \left(\frac{\int_0^{t_{\infty}} C_{ad,kolon} \cdot dt}{C_F \cdot t_{\infty}} \right) \cdot 100 \quad (3.20.)$$

3.2.4. Sürekli Sistemde Çalıştırılan Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Kırılma Eğrisi Verilerinin Saptanması

Kolon için adsorplanmış bileşen konsantrasyonunun zaman/kolonun yüksekliğiyle değişim değerinin bilinebilmesi ve kolon kinetik sabitlerinin saptanabilmesi kolondaki tasarımın yapılması açısından son derece kritiktir. Bu parametrelerin saptanabilmesi amacıyla kolona ait çözeltideki adsorplanmamış bileşen konsantrasyonunun kolonun yüksekliği ile zaman içinde durumunu gösteren ve adsorbent tanecik için adsorplanan bileşenin katı yüzeye adsorpsiyonunu ifade eden kütle eşitlikleri (Eşitlik 3.21. ve 3.22.) çözülmelidir.

$$\varepsilon \frac{\partial C_b}{\partial t} + U_o \frac{\partial C_b}{\partial Z} + (1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} = E \left(\frac{\partial^2 C_b}{\partial Z^2} \right) \quad (3.21.)$$

$$(1-\varepsilon) \left(\frac{\partial q_{dk}}{\partial t} \right) = r_{dk} \quad (3.22.)$$

Burada,

q_{dk}	:	Herhangi bir anda ve yükseklikte kolon içinde adsorplayıcı tarafından adsorplanan bileşenin konsantrasyonunu (mg/L),
C_b	:	Kolondaki yığın bileşenin konsantrasyonunu (mg/L),
Z	:	Kolonun uzunluğunu (cm),
U_o	:	Boş kulenin hızını (cm/dk),
ε	:	Kolonun gözenekliliğini (cm/dk),
E	:	Dağılıma ait katsayıyı (cm ² /dk),
r_{dk}	:	Dolgu kolon adsorpsiyonunun hızını (mg/Ldk)

göstermektedir.

Kolon adsorpsiyon prosesinin yatışkın durumda olmaması nedeniyle diferansiyel denklemlerin yazılması ve çözülmesi oldukça zordur. Bu konuda çalışan bazı araştırmacılar pratik kırılma eğrilerini tahmin edebilecek denklemler türetmişlerdir. Bunlardan en çok kullanılanlar aşağıda açıklanmıştır.

3.2.4.1. Adams-Bohart Modeli

Model, söz konusu eğrinin başlangıç kısmını ifade etmektedir (Bohart ve Adams, 1920; Aksu, 2003). Bu modelde adsorplanan bileşenin kolon boyunca ve adsorbente bağlı kütle aktarımına ilişkin hızlar, şu denklemlerle gösterilmektedir:

$$\left(\frac{\partial q_{dk}}{\partial t}\right) = -k_{AB} \cdot q_{dk} \cdot C_b \quad (3.23.)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right) = -\frac{k_{AB}}{U_o} \cdot q_{dk} \cdot C_b \quad (3.24.)$$

Eşitlikte,

k_{AB} : Adams-Bohart kinetik sabitini (L/dk.mg) göstermektedir.

Söz konusu denklemlerin çözümü amacıyla birtakım varsayımlar uygulanmıştır.

Bunlardan bir tanesi konsantrasyon alanının küçük olması ($C_b < 0.15 C_F$), diğeri de $t \rightarrow \infty$ 'a giderken, $q \rightarrow N_o$ olmasıdır.

Bu ifadede N_o , doygunluk değişimi (mg/L)'dir.

Bu varsayımlarla denklemler çözülerek k_{AB} ve N_o değerleri ile ilgili Eşitlik 3.25. bulunmuş olur:

$$\ln \frac{C}{C_F} = k_{AB} \cdot C_F \cdot t - k_{AB} \cdot N_o \cdot \frac{Z}{U_o} \quad (3.25.)$$

$\ln C/C_F$ ve t grafiğinin eğimi ile k_{AB} , y-eksenini kesme noktasından ise N_o sabitleri bulunacaktır. Bu sabitler yardımıyla C/C_F değerleri zamana bağlı olarak hesaplanabilir ve teorik kırılma eğrileri tespit edilebilir.

3.2.4.2. Wolborska Modeli

Bu model yine yüksek olmayan konsantrasyon aralıklarındaki kırılma eğrisi verilerini göstermektedir. Modelde kullanılan dolgu kolon kütle aktarımına ait eşitlikler şu şekildedir (Wolborska, 1989; Aksu, 2003):

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} + U_o \frac{\partial C_b}{\partial Z} + \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C_b}{\partial Z^2} \right) \quad (3.26.)$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = -u \left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right) = \beta_a \cdot (C_b - C_s) \quad (3.27.)$$

Denklemden,

C_s : Katı ile sıvı orta yüzeydeki bileşenin konsantrasyonunu (mg/L),

u : Kütle aktarımının hızını (cm/dk),

D : Eksenel difüzyon katsayısını (cm^2/dk),

β_a : Dış taraf aktarımında belirlenen kinetik sabitini ($1/\text{dk}$)

göstermektedir.

Belirtilen eşitliklerin çözülmesinde de birtakım varsayımlar uygulanmıştır:

a. $C_s \ll C_b, v \ll U_o$

b. $t \rightarrow 0, D \rightarrow 0$ olacaktır.

Söz konusu varsayımlarla denklemler çözülürse Eşitlik 3.28. ortaya çıkar.

$$\ln \frac{C}{C_F} = \frac{\beta_a C_F}{N_o} t + \frac{\beta_a Z}{U_o} \quad (3.28.)$$

Bu ifadede β_a , Eşitlik 3.29.kullanılarak tanımlanmaktadır:

$$\beta_a = \frac{U_o^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_o D}{U_o^2}} - 1 \right) \quad (3.29.)$$

Yine bu ifadede β_o aksenal dağılım sabitinin ihmal edileceği durumda dış taraf kütle aktarımındaki sabittir. Kısa kolonlarda veya büyük akış hız değerlerinde $\beta_a = \beta_o$ 'dır. ν değeri Eşitlik 3.30. ile tanımlanmaktadır:

$$\nu = \frac{U_o C_F}{N_o + C_F} \quad (3.30.)$$

Bu model, $k_{AB} = \beta_a / N_o$ olarak belirtilen hesaplamalarda Adams-Bohart denkleğine dönüşmektedir. Yine $\ln C / C_F$ ile t grafiğe geçirildiğinde, doğru eksenini kesme noktası ile β_a , eğimi kullanılarak da N_o kinetik sabitler bulunacaktır.

3.2.4.3. Thomas Modeli

Kırılma eğrilerinin tahmin edilmesinde sıklıkla değerlendirilen çalışmalardan birisi de "Thomas modeli"dir. Söz konusu model, kolon adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmasında kullanılabilecek tek model olarak değerlendirilmektedir. Bunun yanı sıra modelin, dış aktarım ile adsorpsiyona ait kinetiğin birlikte etkilerinin gözlenebildiği, iç difüzyona ait etkilerin göz ardı edileceği noktalarda da geçerli olduğu bilinmektedir. Model, Eşitlik 3.31.'de tanımlanmaktadır (Thomas, 1944; Aksu, 2003).

$$\frac{C}{C_F} = \frac{1}{\exp\left[\left(\frac{k_{Th}}{Q}\right)(q_o W - C_F V)\right] + 1} \quad (3.31.)$$

Eşitlikte,

k_{Th} : Thomas modeli hız sabitini (mL/mg.dk),

q_o : Model ile hesaplanmış kolona ait kapasiteyi (mg/g),

V : Belirli bir ana kadar kolondan aktarılan toplam çözeltinin hacmini (mL) göstermektedir.

Eşitlik 3.31.'deki q_o değerlerinin , Eşitlik 3.15.'de tanımlanan $q_{den,kolon}$ değerlerine yakın çıkması, Thomas modelinin sisteme uyum sağladığını ifade eder. Eşitlik 3.31.'in doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3.32. ile verilmiştir.

$$\ln\left(\frac{C_F}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0W}{Q} - \frac{k_{Th}C_F}{Q} \cdot V \quad (3.32.)$$

$\ln((C_F/C) - 1)$ değerlerine karşı V değerleri grafiği çizilirse, ortaya çıkan doğru eğimi ile k_{Th} , y eksenini kesim noktası ile q_0 bulunacaktır.

Bu modelin dezavantajlı yönü, ikinci derece tepkime kinetiğine dayanmasıdır. Oysa adsorpsiyon prosesi, kimyasal tepkime kinetiği ile sınırlandırılmaz, ayrıca sıklıkla partikül-içi difüzyon mekanizmasıyla izlenmektedir.

3.2.4.4. Yoon-Nelson Modeli

Bu model, dolgu kolonda adsorpsiyona ait kırılma eğrisinin tahmin edilmesinde yararlanılan sade bir modeldir. Söz konusu modeldeki güçlü yön adsorplanan bileşen özelliği, adsorbent yapısı ile adsorpsiyon yatağından etkilenmemesidir (Yoon ve Nelson, 1984; Aksu, 2003). Model Eşitlik 3.33.'de tanımlanmıştır:

$$\ln\left(\frac{C}{C_F - C}\right) = k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN} \quad (3.33.)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_F - C}\right) = k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN} \quad (3.33.)$$

Eşitlikte;

- k_{YN} : Yoon-Nelson hız sabitini (1/dk),
- τ : % 50'lik adsorplamanın gerçekleşmesinde gereken süreyi (dk),
- t : Akış süresini (dk) göstermektedir.

$\ln(C/(C_F - C))$ değerleri ile t grafiğe geçirildiğinde, oluşturulan doğru eğimi ile k_{YN} , y eksenini kesme noktası ile τ elde edilecektir.

4. DENEYSEL SİSTEM VE YÖNTEMLER

4.1. Adsorbentler ile Hazırlanma Yöntemleri

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak aktif çamur, montmorillonit kili ve aktif çamur ile kilin polietileniminle kimyasal modifikasyonu ile oluşturulan kompozit adsorbent; sürekli düzende çalışan dolgu kolon adsorpsiyon çalışmalarında ise kompozit adsorbent kullanılmıştır.

4.1.1. Aktif Çamur Biyosorbenti

Adsorbent olarak kullanılan aktif çamur Kırıkkale Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi Geri Döngü Ünitesi'nden temin edilmiştir. Aktif çamur dört kez saf su ile yıkanıp santrifüjlenmiştir. Daha sonra 60°C'daki etüvde sabit tartıma gelinceye dek kurutulup homojenizatörde küçültüldükten sonra elenmiş ve 125 µm-150 µm eleklerin arasında kalan kısmın 10 g/L derişimdeki çözeltisi hazırlanarak çalışmalarda kullanılmak üzere buzdolabında saklanmıştır.

4.1.2. Montmorillonit Kil Adsorbenti

Adsorbent olarak kullanılan bej renkli Ordu (Fatsa) kökenli Montmorillonit kili, "Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü"nden (MTA) temin edilmiştir. Kil, 105°C sıcaklıkta kurutulmuş, homojenizatörde küçültüldükten sonra elenmiş ve 125 µm-150 µm eleklerin arasında kalan kısım kullanılmak üzere saklanmıştır. Kilin kimyasal özellikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir (Yavuz, 2010):

Çizelge 4.1. Montmorillonit kili bileşenlerine ait analiz.

Kimyasal Bileşim	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	LOI (%)
(ağırlıkça)	62,37	14,40	4,74	2,41	2,34	2,18	3,04	0,55	0,11	0,08	0,017	7,5

4.1.3. Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbentleri

Tez çalışmasında kullanılacak olan en uygun kompozit adsorbentin hazırlanması amacıyla aktif çamur ve montmorillonit kili farklı oranlarda karıştırılmış ve çeşitli kompozit adsorbentler oluşturulmuştur. İlk olarak 4 g ağırlıktaki MMT 100 mL su içerisinde karıştırılmış ve 4 ayrı süspansiyon hazırlanmıştır. 0.9 g, 1.8 g, 3.6 g ve 7.2 g aktif çamur, hazırlanan kil süspansiyonlarına eklendikten sonra tümünün pH değerleri % 20'lik sodyum hidroksit ile pH 4.9'a ayarlanmış ve 60°C'da 12 saat karıştırılarak aktif çamur-kil kompozitleri elde edilmiştir. Hazırlanan aktif çamur-kil kompozitleri, yıkanması sonrasında 60°C'da 12 saat süreyle kurutulmuştur. Elde edilen kompozit malzeme eilenmiş ve 250 µm ve 300 µm elekler arasında kalan kısmı adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Kompozitlerin aktif çamur/kil kütle oranları sırasıyla 18/82, 31/69, 47/53 ve 64/36 olarak belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen ön adsorpsiyon deneylerinde, kütlece 47/53 oranında hazırlanan aktif çamur-kil kompozit malzemenin, diğer oranlarda hazırlanan kompozitlere göre Remazol Black B boyarmaddesini, fenolü ve kadmiyum(II) iyonlarını daha yüksek kapasite ile adsorpladığı tespit edilmiştir. Kompozit adsorbentin malzeme özelliklerinin geliştirilmesi, yapının daha kararlı hale getirilmesi, adsorpsiyon kapasitesinin artırılması ve dolgu kolon çalışmalarında kullanılabilmesi için yapılması planlanan modifikasyon çalışmalarında aktif çamur/kil oranı 47/53 olarak seçilmiştir. Bu amaçla hazırlanan aktif çamur-kil kompozit malzeme;

demir oksit ile (Essandoh ve Garcia, 2018),

dodesilamin ile (Kumar ve ark., 2012),

demir(III) nitrat ile (Cheng ve ark., 2018),

sülfürik asit ile (Xiao ve ark., 2018),

polietilenimin (PEI) ile (An ve Gao; 2008; Xie ve ark., 2019; Wong ve ark., 2019) ve

Mowital B30HH (polivinil bütiral)-Pluronic®F68 reçinesinde tutuklama ile (Tanyolaç ve Özdural, 2000) modifiye edilmiştir.

Tez çalışmasında kullanılan tüm modifiye kompozit adsorbentlerle gerçekleştirilen boyarmadde, fenol ve ağır metal iyonunun adsorpsiyon denemelerinde bulunan sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Çizelgede kirleticilerin karşısındaki (+) işareti kompozit adsorbentin adsorpsiyon kapasitesindeki artışı, (-) işareti adsorpsiyon kapasitesindeki azalışı, (o) işareti ise adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişiklik olmadığını ifade etmektedir.

Çizelge 4.2. Çeşitli yöntemlerle modifiye edilen kompozit adsorbentlerin boyarmadde, fenol ve ağır metal adsorpsiyon kapasitelerindeki değişimlerin karşılaştırılması.

	Boyarmadde	Fenol	Kadmiyum(II)
Demir oksit ile modifikasyon	-	o	o
Dodesilamin ile modifikasyon	+	o	o
Demir(III) nitrat ile modifikasyon	+	o	-
Sülfürik asit ile modifikasyon	-	o	o
Polietilenimin (PEI) ile kimyasal modifikasyon	+	+	+
Mowital B30H (polivinil bütiral)-Pluronic® F68 reçinesinde tutuklama ile modifikasyon	o	+	o

Çizelge incelendiğinde, sadece polietilenimin ile kimyasal modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbentin kullanıldığı çalışmalarda tüm kirleticiler için adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Bu nedenle, tüm deneysel çalışmalarda PEI ile kimyasal modifikasyon işlemine tabi tutulmuş adsorbent kullanılmıştır.

Polietilenimin ile Kimyasal Modifikasyonla Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbentin Hazırlanması

Polietilenimin (PEI) ile kimyasal modifikasyonla kompozit malzeme elde edilmesi, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan reaktörde (Şekil 4.1.) gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle 1.2 g PEI, 10 mL etil alkol içerisinde

çözülüp, hazırlanan çözeltiye 10 g 47/53 kütle oranındaki aktif çamur-kil kompoziti, karıştırıcı altında eklenmiştir. 700 d/dk hızındaki karıştırma işlemi oda sıcaklığında 12 saat devam ettirilmiştir. Daha sonra karışım santrifüj edilip, elde edilen kompozit malzeme dört kez saf su ile yıkanmıştır. 60°C'da 12 saat kurutulup elendikten sonra 500 µm ve 600 µm eleklerin arasında kalan modifiye kompozit adsorbent, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere saklanmıştır.



Şekil 4.1. PEI ile kimyasal modifikasyonla kompozit malzeme eldesinde kullanılan reaktör.

Polietilenimin (PEI) ile kimyasal modifikasyonla elde edilen kompozit adsorbent ile 25°C'da, 150 d/dk karıştırma hızında 1.0 g/L adsorbent ve 100 mg/L başlangıç kirletici derişimlerinde bulunan kapasite ile % giderim değerleri, aktif çamur ve kil ile elde edilen kapasite ile % giderim değerleriyle Çizelge 4.3.'de karşılaştırılmıştır. Çizelge incelendiğinde kompozit adsorbentin tüm kirleticileri adsorplama kapasitesinin aktif çamur ve kilden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3. Aktif çamur, kil ve PEI ile kimyasal modifikasyonla elde edilen kompozit adsorbentlerle Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve verim değerlerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, $X_o=1.0$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$, $KH=150$ d/dk).

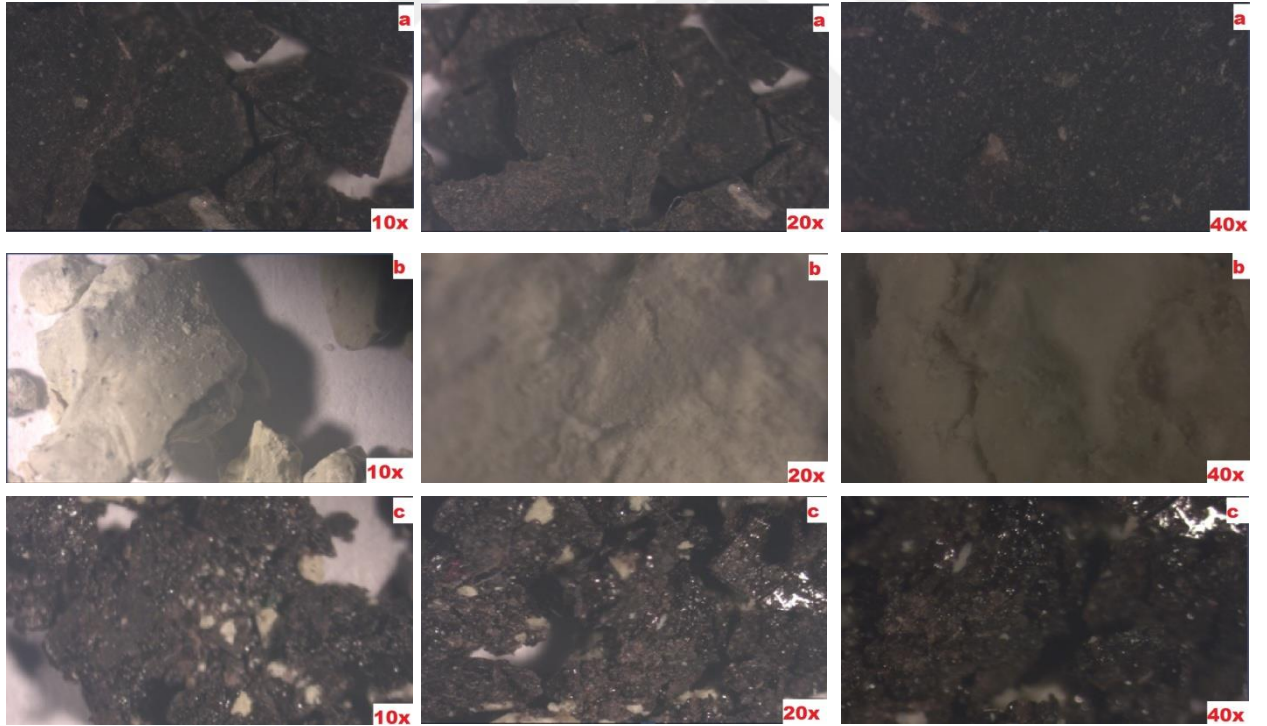
Adsorbent Türü	Remazol Black B		Fenol		Kadmiyum(II)	
	Q_{den} (mg/g)	% Giderim	Q_{den} (mg/g)	% Giderim	Q_{den} (mg/g)	% Giderim
Aktif Çamur	79,4	79,3	55,7	55,6	39,1	38,7
Kil	22,9	22,9	19,0	18,8	15,2	15,2
Kompozit Adsorbent [Aktif çamur/Kil (w/w) oranı 47/53]	82,1	81,3	59,6	58,6	41,2	39,8

4.1.4. Aktif çamur, Kil ve PEI ile Kimyasal Modifikasyonla Elde Edilen Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbentlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Deneysel çalışmalarda Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılan aktif çamur, montmorillonit kili ve PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbentlerinin optik mikroskop ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri yapılarak adsorbentlerin yapısal karakteri ve yüzey özellikleri belirlenmiştir.

Optik Mikroskop Görüntüleri

Çalışmalarda kullanılan aktif çamur, montmorillonit kili ve PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbent taneciklerinin Carl ZEISS™ Stemi 2000-C optik mikroskop altında 10, 20 ve 40 kat büyütülerek görüntülenen yapıları Şekil 4.2. a., b. ve c.'de sunulmuştur.



Şekil 4.2. Çalışmalarda kullanılan aktif çamur (a), montmorillonit kili (b) ve PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbent (c) yapı görüntüleri.

Optik mikroskop görüntüleri analiz edildiğinde, Şekil 4.2.a.'dan aktif çamur yüzey yapılarının düzgün olduğu ve herhangi bir gözenek yapısı içermediği, Şekil 4.2.b.'den kilin karakteristik gözenekli yapısı, Şekil 4.2.c.'den ise aktif çamur yapılarının gözenekli kil katmanlarının arasına yerleştiği ve kümелendiği görülmektedir.

FTIR Analizleri

Çalışmalarda kullanılan aktif çamur, montmorillonit kili ve PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbentlerin yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar Bruker® ALPHA-P Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi'nde belirlenmiştir. Yapılara ait 400 cm^{-1} ila 4000 cm^{-1} aralığında incelenen spektrumlar Ek 1'de sunulmuştur.

Aktif çamur adsorbentinin FTIR analizi incelendiğinde, $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş alanı kaplayan biyokütleyle has pikler (Won ve ark., 2013) dikkat çekmektedir. 3275 cm^{-1} noktasına karşılık gelen hidroksil gruplarına ait --OH ve amin gruplarına ait --NH bantları (O-H ve N-H gerilim titreşimine bağlı olarak) aktif çamur polimerik gruplarına aittir. 2923 cm^{-1} noktasında --CH grubunun asimetrik gerilim titreşimi gözlenmektedir. 1636 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı C-O ile uyumlu olup, --CN (amid 1) protein peptit bağının deformasyonunu göstermektedir. 1534 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı ise --CN (amid 2) protein peptit bağının titreşimsel uzamasıdır (Won ve ark., 2013). 1409 cm^{-1} bandındaki uzama fenolik --OH ve --C-O karboksilatlarının gerilimidir. 1227 cm^{-1} bandındaki uzama --COO grubuna, 1019 cm^{-1} bandındaki uzama ise --C-O-C ve --OH gruplarına ait gerilim titreşimleridir. 1636 ve 1534 cm^{-1} bantlarındaki farka bağlı olarak amid 1 gruplarının kadmiyum(II) adsorpsiyonunda etkili olduğu, yine literatürle uyumlu olarak (Wang ve ark., 2006), --OH ve --C-O-C gruplarının da fenol ve boyarmadde adsorpsiyonunda etkili olduğu değerlendirilmiştir. Aktif çamurun birincil aminlerini (R-NH_2) gösteren karakteristik piki ise 873 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Kil adsorbentin FTIR spektrumu incelendiğinde, 3619 cm^{-1} 'de O-H gerilim titreşimi (yapısal hidroksil gruplarının O-H gruplarına karşılık gelen) ve 1633 cm^{-1} bandında H-O-H titreşimi (su moleküllerindeki O-H bozulması) gözlenmektedir. 1050 ve 1100 cm^{-1} bandındaki titreşimler kil içerisindeki Si-O

kalıntılarına ait uzamaları göstermekte olup, literatürle uyumlu şekilde 982 cm^{-1} piki Si-O gerilim titreşimidir (Sezer, 2015). $982\text{-}795\text{ cm}^{-1}$ bandındaki titreşimler Al-Fe-OH ve Al-Al-OH bozunmaları olup, 795 cm^{-1} bandındaki pik minerallere eşlik eden karakteristik Si-O uzamasına karşılık gelen Al-OH gerilim titreşimidir. 619 cm^{-1} bandında karakteristik Al-O ve Si-O etkileşimleri, 510 cm^{-1} bandında Al-O-Si deformasyon titreşimi ve 414 cm^{-1} bandında ise Si-O-Si deformasyonuna bağlı Si-O eğilme titreşimi gözlenmektedir.

PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbentin FTIR analizinde elde edilen pikler, hem aktif çamura hem de kile ait özel piklere yakın bulunmuştur. 3274 cm^{-1} bandında elde edilen pikler, aktif çamurda yer alan O-H ve N-H gerilim titreşimine (Qui ve ark., 2014) ve -CH ve -CH₂ gruplarındaki -CH'a aittir. $2954\text{-}2837\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen karakteristik titreşimler simetrik/asimetrik C-H gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Ma ve ark., 2014a, 2014b). 2930 cm^{-1} değerinde görülen uzama PEI iskeletindeki büyük CH₂ grubundan kaynaklanmaktadır (Xie ve ark., 2019). $1674\text{ cm}^{-1}\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ bandında protein aldehit gruplarındaki C-O'ya ve amin gruplarındaki -N'ye ait karakteristik pikler (aktif çamurda 1636 cm^{-1} 'deki -CN (amid 1) piki), kompozit malzemenin yüksek oranda protonlanan amin gruplarının (-NH₃⁺) titreşimleri neticesinde $1562\text{-}1303\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymış ve yine PEI'den kaynaklanan simetrik -NH ile -CH ve -CN gerilim titreşimleri bu aralıkta izlenmiştir (Huang ve ark., 2019). Söz konusu durum aktif çamur yüzeyindeki birincil aminlerin yüksek oranda amonyum grupları (R-NH₃⁺) oluşturmak üzere H⁺ iyonlarıyla birleştiğini de göstermekte olup, özellikle kadmiyum(II) adsorpsiyonunun elektrostatik etkileşime bağlı gerçekleştiği değerlendirilmektedir (Chen ve ark., 2020). 1460 cm^{-1} 'de kadmiyum(II) gideriminde etkili olan amino grupları ve 1034 cm^{-1} 'de yine kadmiyum(II) gideriminde etkili AOH grupları dikkat çekmektedir (Zhang, 2018). 521 cm^{-1} bandında Al-O-Si deformasyon titreşimi ve 453 cm^{-1} bandında ise Si-O-Si deformasyonuna bağlı Si-O eğilme titreşimi, PEI ile modifiye kil tabakası yüzeyinde boyarmadde ve fenol adsorpsiyonu belirtmesi bakımından dikkat çekicidir (Chen ve ark., 2020). Yapıda bulunan polietilenimine ait karakteristik pikler de; $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen (-N-H amin) gerilim titreşimi, 1638 cm^{-1} 'de gözlenen (amin 1 için -NH₂ ya da amin 2 için -NH) titreşimi ve 1460 cm^{-1} 'de gözlenen -NH eğilim ve NH₂ gerilim

titreşimleri şeklinde özetlenebilir. Söz konusu titreşimler (karboksil grubundaki C-O piki ve -CN ve -NH pikleri) PEI makromolekülünün kompozit malzeme yüzeyine kaplandığını (An ve Gao, 2008); 3275-3600 cm^{-1} aralığındaki absorpsiyon artışı ise kil ile aktif çamur arasındaki hidrojen bağlarını (Chen ve ark., 2020) ve dolayısıyla PEI molekülüne ait yüzeyde kaplanan büyük miktardaki amin grubunu göstermektedir. 1562 cm^{-1} 'deki pikin oluşması PEI molekülüne has -NH titreşimini göstermekte olup, 871 cm^{-1} 'deki -NH titreşim geriliminin de literatürle uyumlu şekilde PEI amin grubundan kaynaklandığı değerlendirilmiştir (Xie ve ark., 2019).

4.2. Kirleticilere Ait Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan stok kirletici çözeltileri aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır:

Remazol Black B çözeltisi, DyStar firmasından temin edilen reaktif Remazol Black B boyarmaddesinden 1 g/L (1000 ppm) konsantrasyonda hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar için çözeltiler, stok çözeltiden istenilen derişimlere uygun şekilde seyreltme yapılarak kullanılmıştır.

Fenol çözeltisi, Sigma-Aldrich firmasından temin edilen analitik saflıktaki fenolden, 1 g/L (1000 ppm) konsantrasyonda hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılacak çözeltiler ise stok çözeltiden istenilen derişimlere uygun şekilde seyreltme yapılarak hazırlanmıştır.

Kadmiyum(II) çözeltisi, Merck firmasından temin edilen analitik saflıktaki 3.CdSO₄.8H₂O tuzundan 1 g/L (1000 ppm) konsantrasyonda hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılacak çözeltiler ise yine stok çözeltiden istenilen derişimlere uygun şekilde seyreltme yapılarak kullanılmıştır.

4.3. Deney Düzenekleri

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar; aktif çamur, montmorillonit kili ve PEI ile kimyasal modifikasyonla oluşturulmuş kompozit adsorbentin kullanıldığı kesikli karıştırmalı kap ile sadece kompozit adsorbentle oluşturulan sürekli düzende çalıştırılan dolgulu kolon sisteminde gerçekleştirilmiştir.

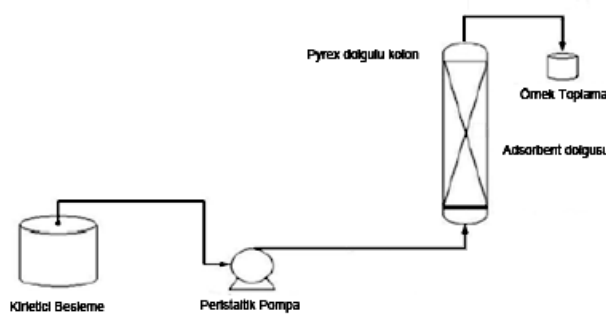
4.3.1. Kesikli Sistemde Gerçekleştirilen Çalışmalar

Kesikli karıştırılmalı kaptaki adsorpsiyona ait deneylerde, 250 mL kapasiteli erlen kullanılmış ve erlenlerin ağızları, çözeltinin buharlaşmasının önlemesi için parafinle sıkıca kapatılmıştır. Deneyler 25°C sabit sıcaklık ve 150 d/dk sabit karıştırma hızına ayarlanmış karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri, belirli derişimdeki kirleticileri içeren (boyarmadde, fenol ve kadmiyum(II)), pH'ı ayarlanmış 90 mL'lik çözeltilere, 10 g/L'lik stok aktif çamur, kil veya aktif çamur-kil kompozit çözeltisinden (adsorbent konsantrasyonu 1.0 g/L olmuştur) 10 mL eklenerek gerçekleştirilmiştir. Başlangıç kirletici derişimi, deney başlatılmadan önce tespit edilmiştir. Adsorbentin çözeltiliye eklenmesi t=0 olarak alınmıştır. Karıştırma zamanından başlayarak, belirli zamanlarda çözeltiden numuneler alınmış ve adsorplanmadan kalan kirletici derişimleri tayin edilmiştir.

4.3.2. Sürekli Düzende Çalıştırılan Dolgulu Kolonda Gerçekleştirilen Çalışmalar

Sürekli sistemde çalışan kolondaki deneyler, dolgu boyu 13 cm, çap değeri ise 15 mm pyrex-cam kolon kullanılarak tamamlanmıştır. Dolgulu kolon içine eleme sonrası 500 µm ve 600 µm boyut eleklerinin arasında kalan 5 g PEI ile kimyasal modifikasyonla hazırlanmış aktif çamur-kil kompoziti yerleştirilmiştir. 25°C'daki sabit sıcaklık, belirli pH ile besleme kirletici konsantrasyonundaki çözelti, sürekli sistemde akış hızının ayarlanabildiği peristaltik-pompa vasıtasıyla kolona gönderilmiştir. Dolgulu kolon deney sistemi Şekil 4.3.'de sunulmuştur.



Şekil 4.3. Sürekli sistem deneylerinde kullanılan dolgulu kolon deney sistemi.

Adsorpsiyon deneylerinin başlatılması öncesinde, tüm kirleticilerin besleme konsantrasyonları tespit edilmiştir. Kolonu terk ediş anı ile belirli zamanlarda örnek toplanarak, çözelti içinde adsorplanmadan kalmış kirletici derişimi belirlenmiştir. Dolgulu kolon sisteminde akış hızı etkisi, 25°C sabit çalışma sıcaklığında, kesikli sistem deneyleri sonunda belirlenen en uygun pH'da ve 100 mg/L kirletici konsantrasyonunda, 1.2-2.5-3.5 mL/dk hız değerlerinde; kirletici derişiminin etkisi ise en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği besleme akış hızında, derişim değeri 25-200 mg/L aralığında değiştirilerek incelenmiştir.

4.4. Remazol Black B, Fenol ve Kadmiyum(II) İyon Tayini

Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan Remazol Black B boyarmaddesi ile fenolün derişim tayini UV-görünür bölge spektrofotometresi (LABOMED Inc.) kullanılarak; boyarmadde için 597 nm'de, fenol için 470 nm'de absorbans değerleri ölçülerek bulunmuştur. Adsorpsiyon çözeltisinde adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) derişiminin tayini ise VARIAN SpectrAA 50B AAS ile 326,1 nm'de absorbans ölçülerek gerçekleştirilmiştir (Ek 2).

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında, tekstil endüstrisine ait atıksularda sıklıkla rastlanan RBB boyarmaddesinin, plastik ile polimer endüstrisi atıksularındaki başlıca kirleticilerden olan fenolün ve metal endüstrisi atıksularında bulunan kadmiyum(II) iyonlarının; sırasıyla kurutulmuş aktif çamur adsorbentine, montmorillonit kil adsorbentine ve polietileniminle kimyasal modifikasyonla elde edilen en uygun karışım oranında hazırlanmış aktif çamur-kil kompozit adsorbentine adsorpsiyonları kesikli karıştırmalı kaptaki; kompozit adsorbente adsorpsiyonu ise sürekli sistemde çalışan dolgulu kolonda incelenerek, adsorbentlerin bu kirleticiler için adsorpsiyon hız ve verim değerleri karşılaştırılmıştır.

Çalışmaların ilk kısmında kesikli karıştırmalı sistemde Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) iyonlarının kurutulmuş aktif çamur adsorbentine, kil adsorbentine ve aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda başlangıç pH'ı ile başlangıç kirletici konsantrasyonlarının etkisi araştırılmış, en uygun çalışma şartları belirlenmiş, adsorpsiyon dengesi ile adsorpsiyon kinetiğinin matematiksel modellenmesi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmaların ikinci kısmındaysa sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli sistemde tespit edilen her bir kirleticinin en uygun pH değerinde akış hızı ile besleme kirletici konsantrasyonunun fonksiyonu şeklinde değerlendirilmiş, bulunan deneysel kırılma eğrisi verilerinden yararlanılarak, tüm parametrelerin kolon kapasite ve performans değerleri saptanmıştır. Deney kırılma eğri değerlerine literatürdeki “Adams-Bohart”, “Wolborska”, “Thomas” ile “Yoon-Nelson” modellerinin uygulanmasıyla, eğrilerin modellerden hangisiyle en iyi şekilde tahmin edileceği incelenmiş ve modellerin kinetik sabitleri hesaplanmıştır.

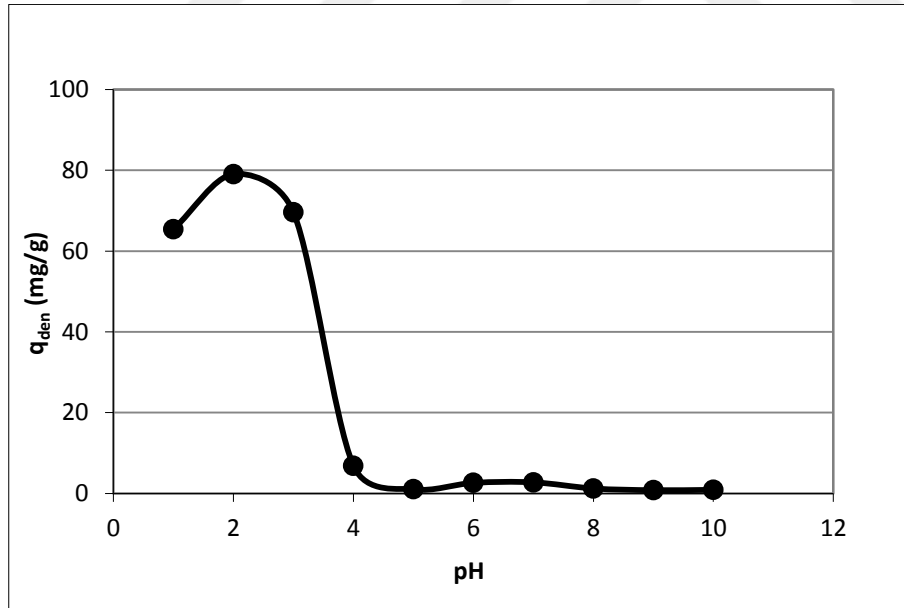
5.1. Kesikli Karıştırılmalı Sistem Adsorpsiyon Deneyleri

5.1.1. Kuru Aktif Çamur Adsorbentle Gerçekleştirilen Deneyler

5.1.1.1. RBB Adsorpsiyonu

Başlangıçtaki pH'ın Etkisi

Aktif çamur adsorbentinin kullanıldığı kesikli karıştırılmalı sistem adsorpsiyon deneylerinde, başlangıçtaki pH değerinin dengedeki birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarı üzerine etkisi, 100 mg/L başlangıç Remazol Black B konsantrasyonunda ve pH 1-10 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Şekil 5.1. incelendiğinde aktif çamurun en yüksek RBB adsorpsiyon kapasitesine pH 2.0 değerinde ulaştığı görülmektedir. RBB için en uygun çalışma pH'ı 2.0 olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.1. ile çalışılan pH değerlerinde bulunan denge kapasite ve % verim değerleri verilmiştir. Çizelgeden kurutulmuş aktif çamur adsorbenti için pH 2.0 değerinde en yüksek RBB adsorpsiyon kapasitesinin 79,4 mg RBB/g kuru aktif çamur ve en yüksek RBB giderim veriminin % 79,3 olduğu gözlenmektedir.



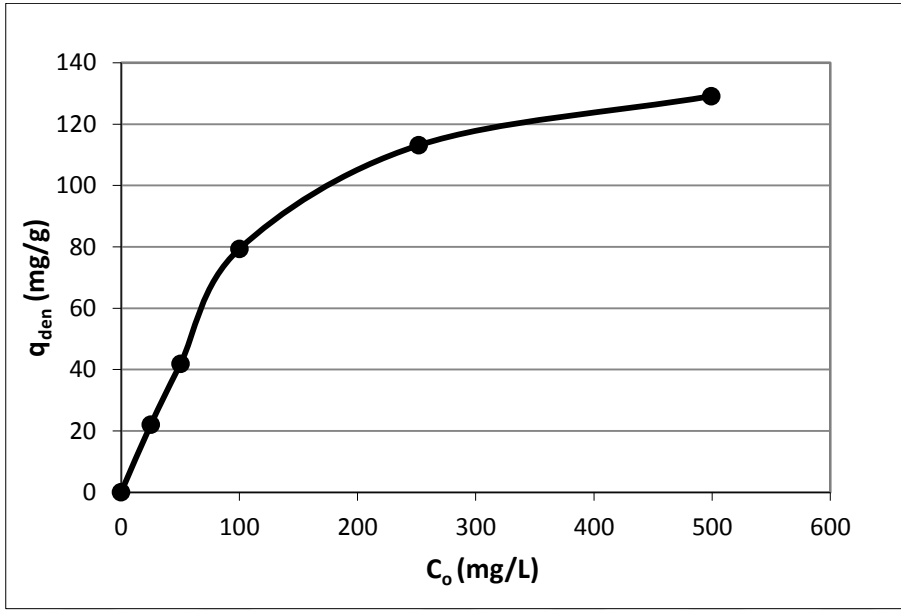
Şekil 5.1. Aktif çamur adsorbent ile RBB adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarı üzerindeki etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

Çizelge 5.1. Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B miktarları ve adsorpsiyon verimleri ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

pH	q_{den} (mg/g)	% Giderim
1	65,4	65,4
2	79,4	79,3
3	69,6	69,0
4	6,9	6,7
5	1,0	1,0
6	2,6	2,5
7	2,7	2,7
8	1,2	1,2
9	0,8	0,8
10	0,9	0,9

Başlangıç Remazol Black B Derişiminin Etkisi

Başlangıç Remazol Black B derişiminin, kurutulmuş aktif çamurun dengedeki kapasite ile verimlilik parametreleri üzerindeki etkileri, en uygun pH olarak belirlenen pH 2'de ve 25-500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında değerlendirilmiştir. Şekil 5.2.'de RBB başlangıç derişimiyle adsorbentin denge adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, Çizelge 5.2.'de ise farklı RBB başlangıç derişimlerinde bulunan aktif çamurun denge kapasite ve % verim değerleri sunulmuştur. Şekil 5.2.'den başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonunun 500 mg/L değerine dek artması ile aktif çamur adsorbentinin dengedeki kapasitesinin artmış olduğu görülmektedir. Çizelge 5.2.'den ise başlangıç RBB derişimi arttıkça denge adsorpsiyon kapasitesinin artmasına karşın % giderim veriminin azaldığı gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden 500 mg/L RBB başlangıç konsantrasyonunda adsorbentin en yüksek RBB adsorpsiyon kapasite değerinin 129,1 mg RBB/g kuru aktif çamur, en düşük RBB giderim veriminin ise % 25,9 olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2. Aktif çamur adsorbente RBB adsorpsiyonu için, başlangıç RBB derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış RBB miktarı üzerindeki etkisi ($pH=2.0$, $T=25^{\circ}C$, $X_o=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

Çizelge 5.2. Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B miktarları ve adsorpsiyon verimleri ($pH=2.0$, $T=25^{\circ}C$, $X_o=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
25,1	22,1	88,0
50,3	41,9	83,3
100,1	79,4	79,3
251,8	113,1	44,9
499,3	129,1	25,9

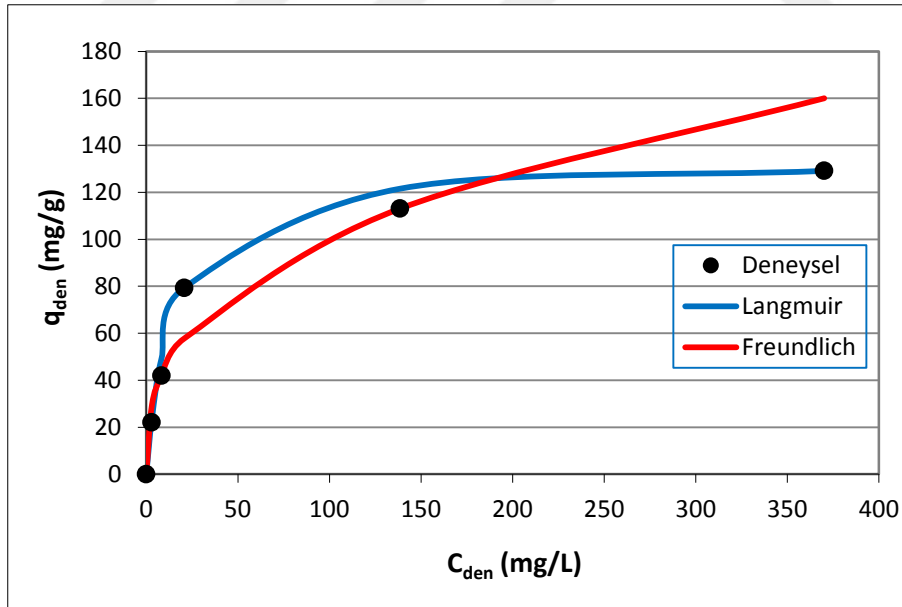
Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B miktarıyla (q_{den}),

çözeltide adsorplanmadan kalan Remazol Black B derişimi (C_{den}) arasında bulunan dengenin matematiksel tanımlanması amacıyla Langmuir-Freundlich modelleri çalışılmıştır. Adsorpsiyon sistemlerinin söz konusu modellerin hangisi ile en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiş, modellere ait sabitler bulunmuş ve Çizelge 5.3.'de verilmiştir. Hesaplamalarda MS Office 2010 Excel paket programı çözücü eklentisindeki doğrusal olmayan regresyon metodundan yararlanılmıştır. Bulunmuş olan model sabitleri ile hesaplanan q_{den} değerlerinden her iki model için oluşturulan adsorpsiyon izotermi, deneysel q_{den} değerleriyle aynı grafikte Şekil 5.3.'de incelenmiştir.

Çizelge 5.3. Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri (pH=2.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Langmuir			Freundlich		
Q^o (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$K_F[(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}]$	n	R^2
131,17	0,069	0,9923	19,77	2,828	0,8838



Şekil 5.3. Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması (pH=2.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerleri ile bulunan Langmuir-Freundlich sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan teorik q_{den} verileri Çizelge 5.4.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgede verilen % hata ile % ortalama hata verileriyle mukayese edilerek deneysel denge verilerinin adsorpsiyon modellerinden hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiştir. Deneysel sistemin genel olarak en düşük % ortalama hata değerlerini veren modele en iyi şekilde uyum sağlayacağı düşünülmektedir. Sonuçlar Langmuir adsorpsiyon modelinin sistemi iyi yansıttığını göstermektedir.

Çizelge 5.4. Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması.

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
22,1	23,6	6,79	29,4	33,03
41,9	43,4	3,58	41,9	2,18E-07
79,4	79,4	6,26E-07	57,8	27,20
113,1	121,6	7,52	113,1	1,19E-07
129,1	129,1	3,19E-07	160,0	23,93
Ortalama % hata		3,58		16,83

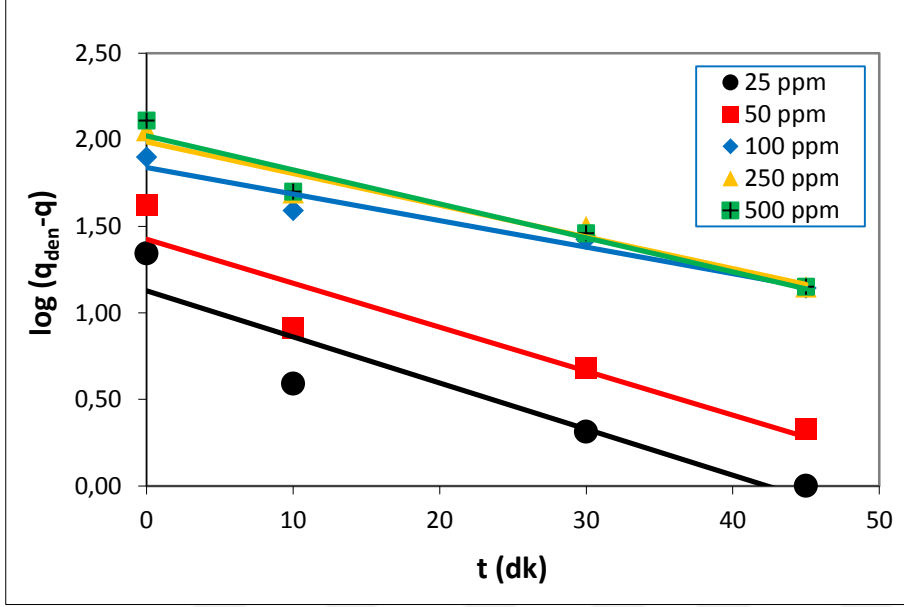
Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Remazol Black B'nin aktif çamur adsorbentine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin kinetik modellerin hangisine iyi uyum sağladığını belirleyebilmek amacıyla, birinci/ikinci derece modeller uygulanarak model kinetik sabitleri tespit edilmiştir.

Birinci Derece Kinetik Model

Remazol Black B'nin aktif çamur adsorbentine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik model için uygunluğunun araştırılması amacıyla Eşitlik 3.11. kullanılmış, $\log (q_{den}-q)$ ile t doğrularından 1.derece hız sabitleri $k_{1,ad}$ ve q_{den} 'ler farklı

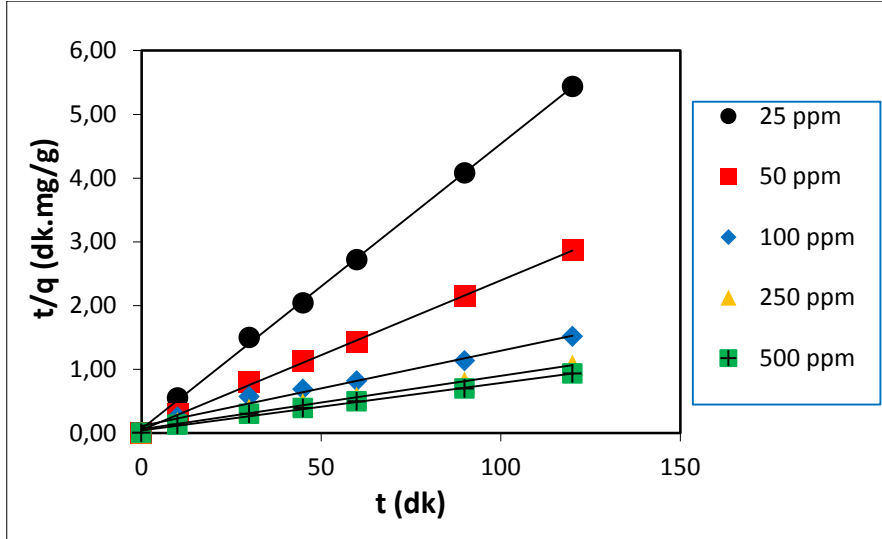
başlangıç Remazol Black B konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.4.'de; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.5'de diğer kinetik modelin sonuçları ile verilmiştir. Çizelge incelendiğinde Remazol Black B için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan konsantrasyonla birlikte düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.4. Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=2.0, T=25°C, $X_0=1.0$ g/L KH=150 d/dk).

İkinci Derece Kinetik Model

Remazol Black B'nin aktif çamur adsorbentine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik model için uygunluğunun saptanması amacıyla Eşitlik 3.14. kullanılmış, t/q ile t doğruları kullanılarak 2.derece hız sabit değerleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} ifadeleri farklı Remazol Black B konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.5.'de; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleriyse Çizelge 5.5'de 1.derece kinetik modele ait sonuçlarla beraber sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde Remazol Black B için $k_{2,ad}$ verilerinin de birinci derece kinetik modele benzer şekilde artan derişimle birlikte azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.5. Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=2.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L, KH=150 d/dk).

Çizelge 5.5. Aktif çamur adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi (pH=2.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

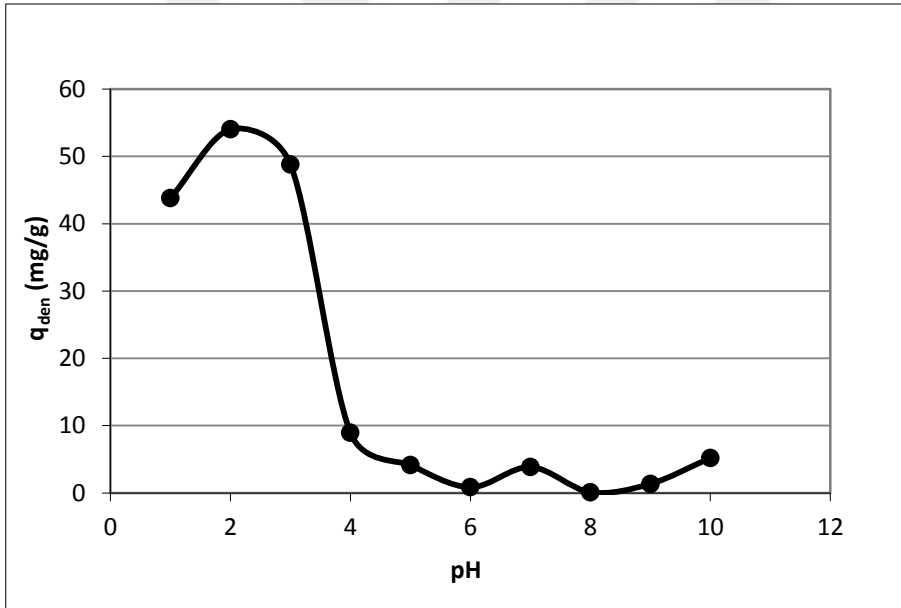
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C ₀ (mg/L)	q _{den,den} (mg/g)	k _{1,ad} ×10 ² (1/dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} ×10 ⁴ (g/mg.dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²
25,1	22,1	6,13	13,4	0,8737	306,46	22,4	0,9992
50,3	41,9	5,85	26,6	0,8774	109,36	42,6	0,9988
100,1	79,4	4,03	74,0	0,9651	13,42	82,0	0,9828
251,8	113,1	4,81	105,4	0,9658	12,56	116,3	0,9903
499,3	129,1	4,51	105,2	0,9502	13,75	131,6	0,9944

Çizelgeden görüldüğü üzere 2.derece kinetik model ile bulunan teorik q_{den} verileri, deneysel q_{den} verilerine, 1.derece kinetik modelde bulunan teorik q_{den} verilerinden daha yakındır. Korelasyon katsayıları, 1.derece kinetik modelde deneylerdeki bütün konsantrasyonlar için 2.derece kinetik modelden düşük olarak saptanmıştır. Sonuç olarak aktif çamur adsorbentine RBB adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modelle daha iyi tanımlandığı söylenebilir.

5.1.1.2. Fenol Adsorpsiyonu

Başlangıçtaki pH'ın Etkisi

Aktif çamur adsorbentinin kullanıldığı kesikli karıştırmalı sistem adsorpsiyon deneylerinde, başlangıçtaki pH değerinin dengedeki birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerine etkisi, 100 mg/L fenol konsantrasyonunda, pH 1 ila 10 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Şekil 5.6. incelendiğinde aktif çamurun en yüksek fenol adsorpsiyon kapasitesine pH 2.0 değerinde ulaştığı görülmektedir. Fenol için en uygun çalışma pH'ı 2.0 olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.6. ile çalışılan pH değerlerinde bulunan denge kapasite ve % verim değerleri verilmiştir. Çizelgeden kurutulmuş aktif çamur adsorbenti için pH 2.0 değerinde en yüksek fenol adsorpsiyon kapasitesinin 55,7 mg fenol/g kuru aktif çamur ve en yüksek fenol giderim veriminin % 55,6 olduğu gözlenmektedir.



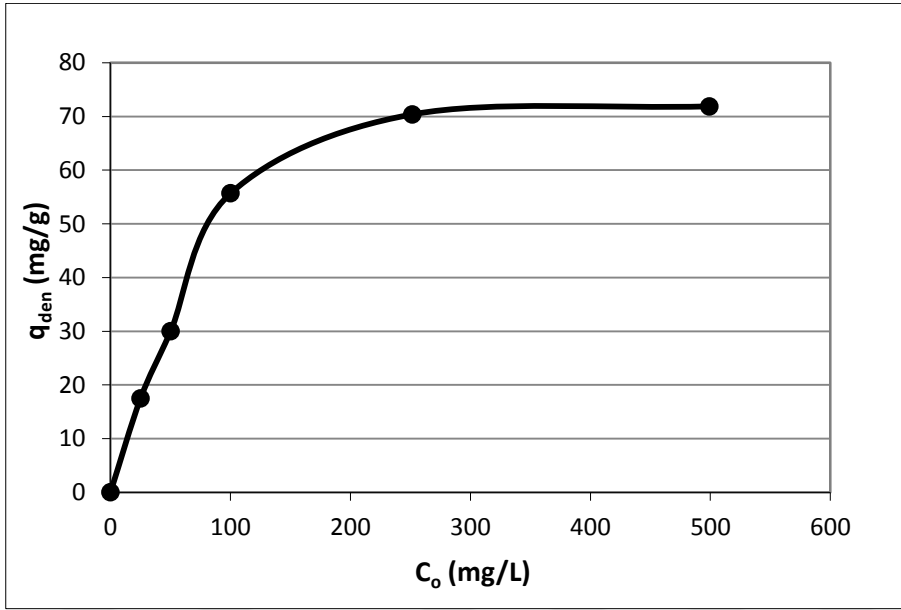
Şekil 5.6. Aktif çamur adsorbent ile fenol adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerindeki etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

Çizelge 5.6. Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan fenol miktarları ve adsorpsiyon verimleri ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

pH	q_{den} (mg/g)	% Giderim
1	43,8	44,3
2	55,7	55,6
3	48,8	47,9
4	9,0	8,8
5	4,1	4,1
6	0,9	0,9
7	3,9	3,9
8	0,1	0,1
9	1,4	1,4
10	5,2	5,2

Başlangıç Fenol Derişiminin Etkisi

Başlangıç fenol derişiminin, kurutulmuş aktif çamurun dengedeki kapasite ile verimlilik parametreleri üzerindeki etkileri en uygun pH olarak belirlenen pH 2’de ve 25-500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında değerlendirilmiştir. Şekil 5.7.’de fenol başlangıç derişimiyle adsorbentin denge adsorpsiyon kapasitesinin değışimi, Çizelge 5.7.’de ise farklı fenol başlangıç derişimlerinde bulunan aktif çamurun denge kapasite ve % verim değerleri sunulmuştur. Şekil 5.7.’den başlangıç fenol konsantrasyonunun 500 mg/L’ye değerine dek artması ile aktif çamur adsorbentinin dengedeki kapasitesinin artmış olduğu görölmektedir. Çizelge 5.7.’den ise başlangıç fenol derişimi arttıkça denge adsorpsiyon kapasitesinin artmasına karşın % giderim veriminin azaldığı gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden 500 mg/L fenol başlangıç konsantrasyonunda adsorbentin en yüksek fenol adsorpsiyon kapasite değerinin 71,9 mg fenol/g kuru aktif çamur, en düşük fenol giderim veriminin ise % 14,4 olduğu görölmektedir.



Şekil 5.7. Aktif çamur adsorbente fenol adsorpsiyonu için, başlangıç fenol derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerindeki etkisi ($pH=2.0$, $T=25^{\circ}C$, $X_o=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

Çizelge 5.7. Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan fenol miktarları ve adsorpsiyon verimleri ($pH=2.0$, $T=25^{\circ}C$, $X_o=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
25,1	17,5	69,7
50,2	30,0	59,8
100,1	55,7	55,6
251,5	70,4	28,0
499,2	71,9	14,4

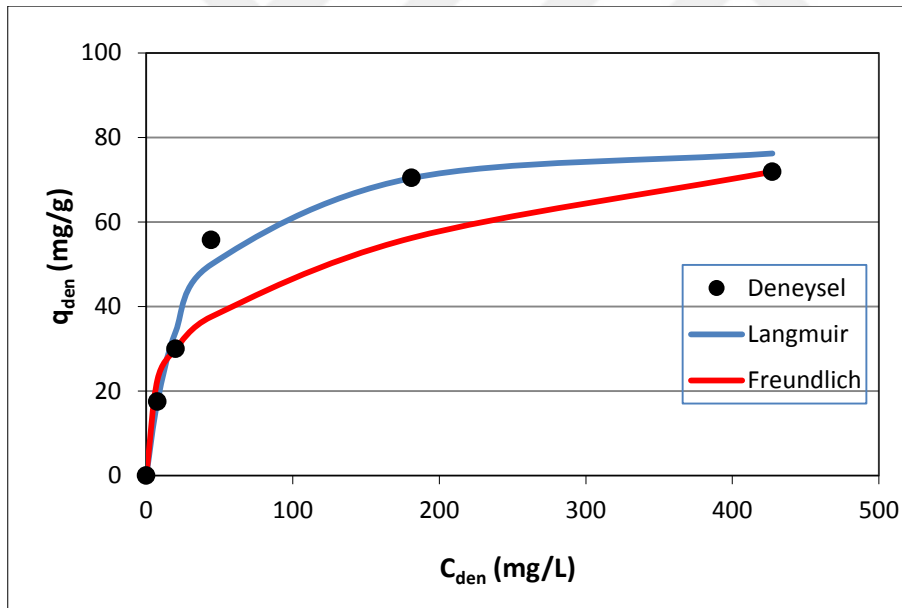
Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan fenol miktarıyla (q_{den}), çözeltide adsorplanmadan kalan fenol derişimi (C_{den}) arasında bulunan dengenin matematiksel tanımlanması amacıyla Langmuir-Freundlich modelleri çalışılmıştır.

Adsorpsiyon sistemlerinin söz konusu modellerin hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiş, modellere ait sabitler bulunmuş ve Çizelge 5.8.'de verilmiştir. Hesaplamalarda MS Office 2010 Excel paket programı çözücü eklentisindeki doğrusal olmayan regresyon metodundan yararlanılmıştır. Bulunmuş olan model sabitleri ile hesaplanan q_{den} değerlerinden her iki model için oluşturulan adsorpsiyon izotermi, deneysel q_{den} değerleriyle aynı grafikte Şekil 5.8.'de incelenmiştir.

Çizelge 5.8. Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri (pH=2.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Langmuir			Freundlich		
Q^o (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$K_F [(mg/g).(L/mg)^{1/n}]$	n	R^2
78,92	0,036	0,9722	12,71	3,495	0,8365



Şekil 5.8. Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması (pH=2.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerleri ile bulunan Langmuir-Freundlich sabitlerinin kullanılmasıyla

hesaplanan teorik q_{den} verileri Çizelge 5.9.'da karşılaştırılmıştır. Çizelgede verilen % hata ile % ortalama hata verileriyle mukayese edilerek deneysel denge verilerinin adsorpsiyon modellerinden hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiştir. Sonuçlar Langmuir adsorpsiyon modelinin sistemi iyi yansıttığını göstermektedir.

Çizelge 5.9. Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması (pH=2.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

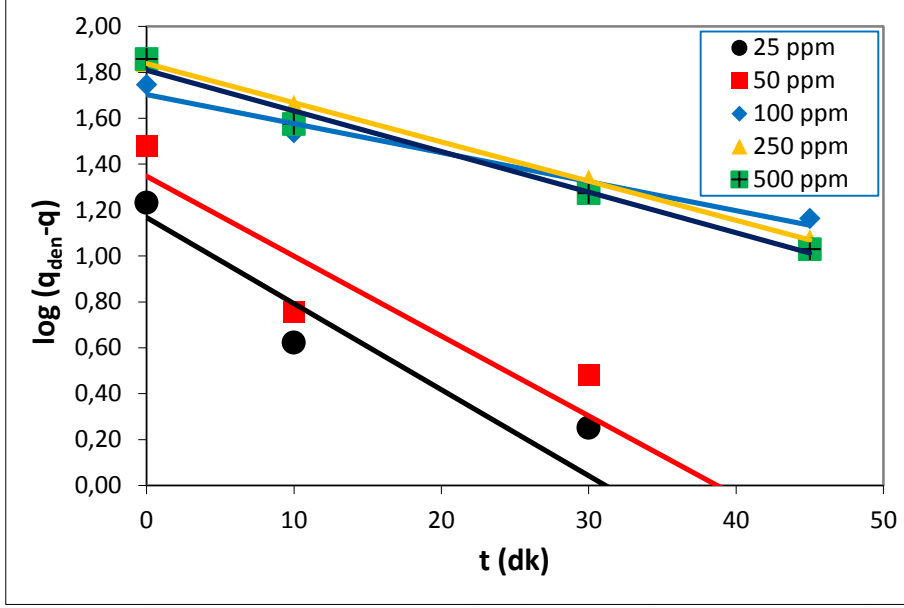
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
17,5	17,5	3,21E-07	22,7	29,71
30,0	34,2	14,00	30,0	2,09E-07
55,7	50,0	10,23	37,6	32,50
70,4	70,4	1,29E-07	56,2	20,17
71,9	76,2	5,98	71,9	6,37E-07
Ortalama % hata		6,04		16,48

Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Fenolün aktif çamur adsorbentine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin kinetik modellerin hangisine iyi uyum sağladığını belirleyebilmek amacıyla, birinci/ikinci derece modeller uygulanarak model kinetik sabitleri tespit edilmiştir.

Birinci Derece Kinetik Model

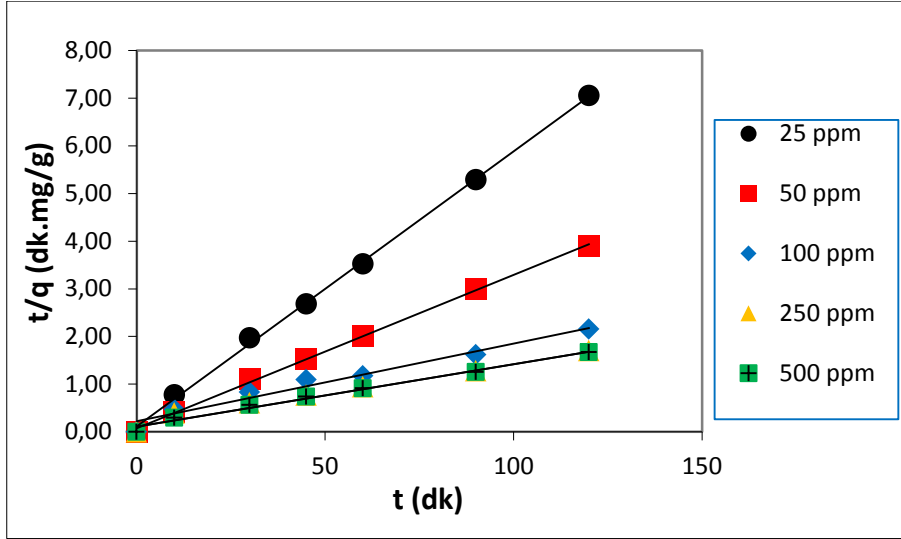
Fenolün aktif çamur adsorbentine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik model için uygunluğunun araştırılması amacıyla Eşitlik 3.11. kullanılmış, $\log(q_{den}-q)$ ile t doğrularından 1.derece hız sabit değeri $k_{1,ad}$ ve q_{den} verileri farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.9.'da; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.10'da diğer kinetik modelin sonuçları ile verilmiştir. Çizelge incelendiğinde fenol için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan konsantrasyonla birlikte düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.9. Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=2.0, T=25°C, $X_0=1.0$ g/L KH=150 d/dk).

İkinci Derece Kinetik Model

Fenolün aktif çamur adsorbentine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik model için uyumunun saptanması amacıyla Eşitlik 3.14. kullanılmış, t/q ile t doğru verilerinden 2.derece hız sabit değerleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} 'ler farklı fenol konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.10.'da; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.10'da 1.derece kinetik modelin sonuçları ile beraber sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde fenol için $k_{2,ad}$ verilerinin de birinci derece kinetik modele benzer şekilde artan derişimle birlikte azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.10. Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=2.0, T=25°C, $X_0=1.0$ g/L KH=150 d/dk).

Çizelge 5.10. Aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi (pH=2.0, T=25°C, $X_0=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

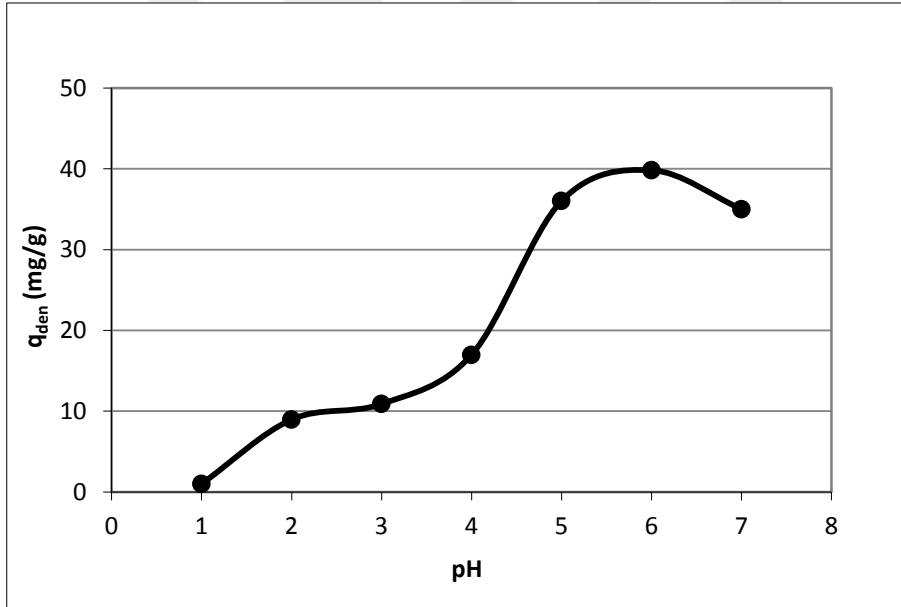
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_0 (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
25,1	17,5	8,64	14,7	0,9521	273,74	17,4	0,9997
50,2	30,0	8,01	22,3	0,9294	197,88	30,4	0,9973
100,1	55,7	3,75	56,6	0,9441	11,91	61,3	0,9934
251,5	70,4	3,82	68,1	0,9989	11,95	72,5	0,9932
499,2	71,9	4,08	64,5	0,9849	17,67	71,4	0,9974

Çizelgeden görüldüğü üzere 2.derece kinetik model ile bulunan teorik q_{den} verileri, deneysel q_{den} verilerine, 1.derece kinetik modelde bulunan teorik q_{den} verilerinden daha yakındır. Korelasyon katsayıları, 1.derece kinetik modelde deneylerdeki bütün konsantrasyon verilerinde 2.derece kinetik modelden düşük olarak saptanmıştır. Sonuç olarak aktif çamur adsorbentine fenol adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modelle daha iyi tanımlandığı söylenebilir.

5.1.1.3. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu

Başlangıçtaki pH'ın Etkisi

Aktif çamur adsorbentinin kullanıldığı kesikli karıştırmalı sistem adsorpsiyon deneylerinde, başlangıçtaki pH değerinin dengedeki birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerine etki değeri, 100 mg/L kadmiyum(II) konsantrasyonunda, pH 1 ila 7 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Şekil 5.11. incelendiğinde aktif çamurun en yüksek kadmiyum(II) adsorpsiyon kapasitesine pH 6.0'da ulaştığı görülmektedir. Kadmiyum(II) için en uygun çalışma pH değeri 6.0 şeklinde belirlenmiştir. Çizelge 5.11. ile çalışılan pH değerlerinde bulunan denge kapasite ve % verim değerleri verilmiştir. Çizelgeden kurutulmuş aktif çamur adsorbenti için pH 6.0 değerinde en yüksek kadmiyum(II) adsorpsiyon kapasitesinin 39,1 mg kadmiyum(II)/g kuru aktif çamur ve en yüksek kadmiyum(II) giderim veriminin % 38,7 olduğu gözlenmektedir.



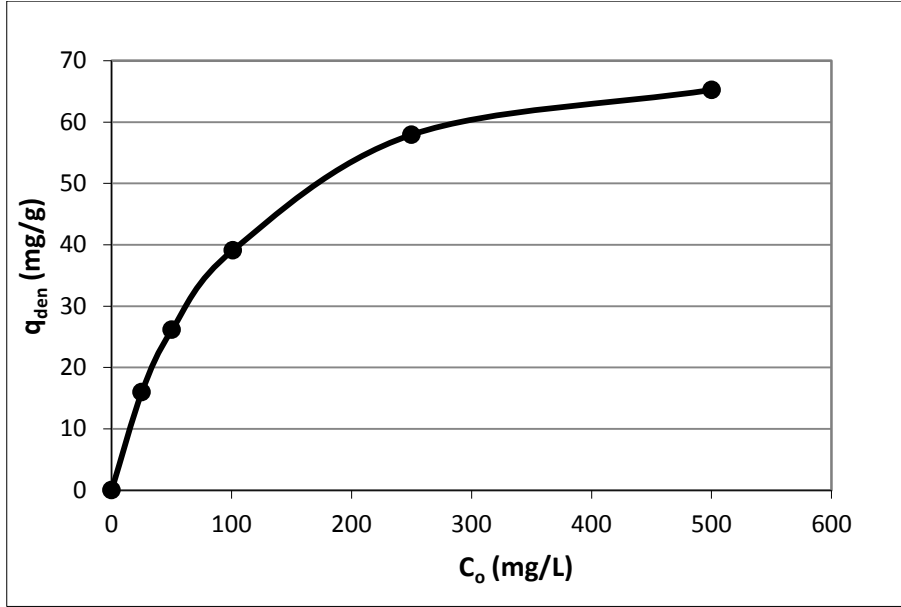
Şekil 5.11. Aktif çamur adsorbent ile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerindeki etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

Çizelge 5.11. Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çalışılan pH'larda bulunan denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarları ile adsorpsiyon verimleri ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

pH	q_{den} (mg/g)	% Giderim
1	1,0	1,0
2	9,0	8,9
3	10,9	10,8
4	17,0	16,9
5	36,0	36,3
6	39,1	38,7
7	35,0	34,6

Başlangıç Kadmiyum(II) Konsantrasyon Etki Değeri

Başlangıçtaki kadmiyum(II) konsantrasyonun, kurutulmuş aktif çamurun dengedeki kapasite ile verimlilik parametreleri üzerindeki etkileri, en uygun pH olarak belirlenen pH 6'da ve 25-500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında değerlendirilmiştir. Şekil 5.12.'de kadmiyum(II) başlangıç derişimiyle adsorbentin denge adsorpsiyon kapasitesinin değışimi, Çizelge 5.12.'de ise farklı kadmiyum(II) başlangıç derişimlerinde bulunan aktif çamurun denge kapasite ve % verim değeri sunulmuştur. Şekil 5.12.'den başlangıç kadmiyum(II) derişiminin 500 mg/L değeriye dek artması ile aktif çamur adsorbentinin dengedeki kapasitesinin artmış olduğu görölmektedir. Çizelge 5.12. ile başlangıçtaki kadmiyum(II)'nin konsantrasyonunun artmasıyla denge adsorpsiyon kapasitesinin artmasına karşın % giderim veriminin azaldığı gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden 500 mg/L kadmiyum(II) başlangıç konsantrasyonunda adsorbentin en yüksek kadmiyum(II) adsorpsiyon kapasite değeri 65,2 mg kadmiyum(II)/g kuru aktif çamur, en düşük kadmiyum(II) giderim veriminin ise % 13,0 olduğu görölmektedir.



Şekil 5.12. Aktif çamur adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, başlangıç kadmiyum(II) derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerindeki etkisi (pH=6.0, T=25°C, $X_0=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

Çizelge 5.12. Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve adsorpsiyon verimleri (pH=6.0, T=25°C, $X_0=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

C_0 (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
25,2	16,0	63,5
50,3	26,1	51,9
101,1	39,1	38,7
250,1	57,9	23,2
500,2	65,2	13,0

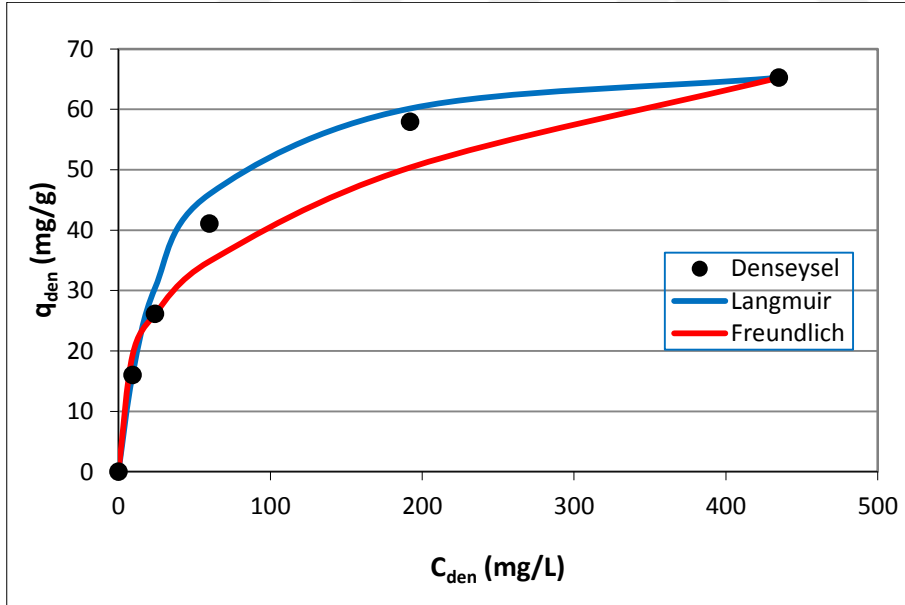
Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, denge birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış kadmiyum(II)'nin miktarı ile (q_{den}), çözelti içerisinde adsorplanmadan kalmış kadmiyum(II)'nin derişimi (C_{den}) arasında bulunan dengenin matematiksel tanımlanması amacıyla Langmuir-

Freundlich modelleri çalışılmıştır. Adsorpsiyon sistemlerinin söz konusu modellerin hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiş, modellere ait sabitler bulunmuş ve Çizelge 5.13.'de verilmiştir. Hesaplamalarda MS Office 2010 Excel paket programı çözücü eklentisindeki doğrusal olmayan regresyon metodundan yararlanılmıştır. Bulunmuş olan model sabitleri ile hesaplanan q_{den} değerlerinden her iki model için oluşturulan adsorpsiyon izotermi, deneysel q_{den} değerleriyle aynı grafikte Şekil 5.13.'de incelenmiştir.

Çizelge 5.13. Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri (pH=6.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Langmuir			Freundlich		
Q^o (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$K_F [(mg/g).(L/mg)^{1/n}]$	n	R^2
67,13	0,032	0,9961	2,40	1,549	0,9042



Şekil 5.13. Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, bulunan deneysel denge değerlerinin Langmuir-Freundlich modellerinden oluşturulan izotermiyle mukayese edilmesi (pH=6.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerleri ile bulunan Langmuir-Freundlich sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan teorik q_{den} verileri Çizelge 5.14.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgede verilen % hata ile % ortalama hata verileriyle mukayese edilerek deneysel denge verilerinin adsorpsiyon modellerinden hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiştir. Sonuçlar Langmuir adsorpsiyon modelinin sistemi iyi yansıttığını göstermektedir.

Çizelge 5.14. Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, bulunan deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması (pH=6.0, T=25°C, KH=150 d/dk)

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
16,0	16,0	6,02E-06	19,3	20,63
26,1	30,5	16,86	26,1	1,34E-07
39,1	46,0	17,65	34,9	10,74
57,9	60,1	3,80	50,4	12,95
65,2	65,2	1,24E-06	65,2	2,05E-07
Ortalama % hata		7,66		8,86

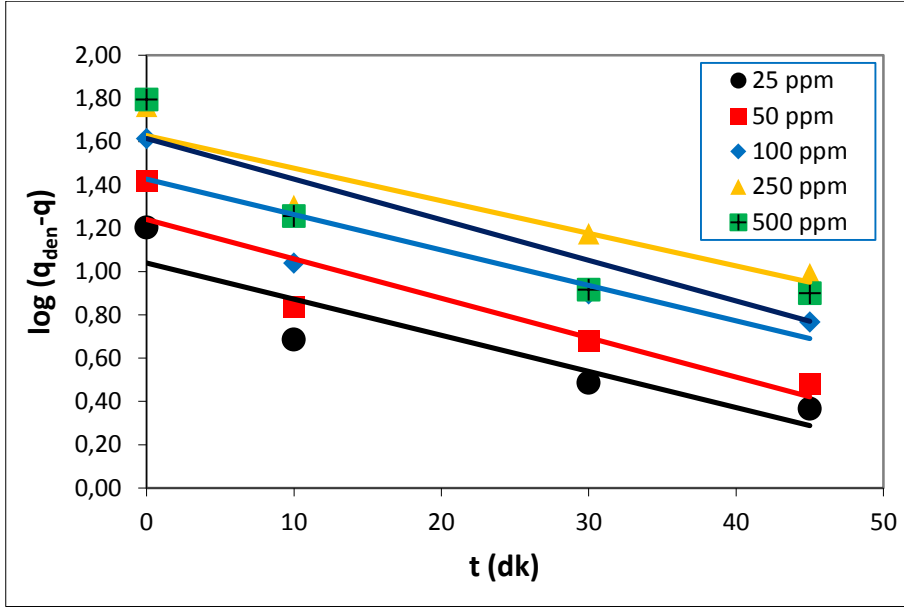
Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Kadmiyum(II)'nin aktif çamur adsorbentine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin kinetik modellerin hangisine iyi uyum sağladığını belirleyebilmek amacıyla, birinci/ikinci derece modeller uygulanarak model kinetik sabitleri tespit edilmiştir.

Birinci Derece Kinetik Model

Kadmiyum(II)'nin aktif çamur adsorbentine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik model için uygunluğunun araştırılması amacıyla Eşitlik 3.11. kullanılmış, $\log (q_{den}-q)$ ile t doğruları ile 1.derece hız sabit değerleri $k_{1,ad}$ ve q_{den} verileri farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru

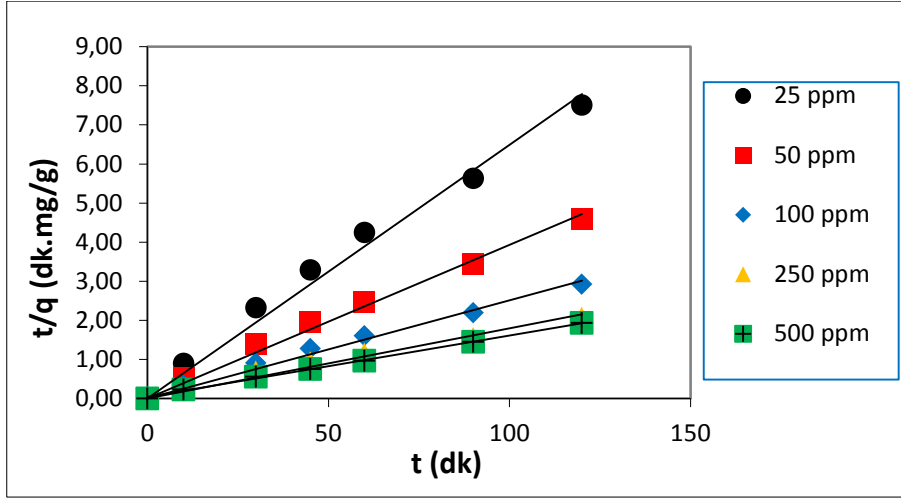
grafikleri Şekil 5.14.'de; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.15.'de diğer kinetik modelin sonuçları ile verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kadmiyum(II) için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan konsantrasyonla birlikte düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.14. Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=6.0, T=25°C, $X_0=1.0$ g/L KH=150 d/dk).

İkinci Derece Kinetik Model

Kadmiyum(II)'nin aktif çamur adsorbentine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modelle uyumluluğunun saptanması amacıyla Eşitlik 3.14. kullanılmış, t/q ile t doğruları ile 2.derece hızlara ait sabitler $k_{2,ad}$ ile q_{den} verileri çalışılan kadmiyum(II) konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.15.'de; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleriyse Çizelge 5.15'de 1.derece kinetik modelin sonuçları ile beraber sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde kadmiyum(II) için $k_{2,ad}$ verilerinin de birinci derece kinetik modele benzer şekilde artan derişimle birlikte azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.15. Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=6.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

Çizelge 5.15. Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı başlangıç kadmiyum(II) konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi (pH=6.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C ₀ (mg/L)	q _{den,den} (mg/g)	k _{1,ad} ×10 ² (1/dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} ×10 ⁴ (g/mg.dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²
25,2	16,0	8,43	11,0	0,8281	409,84	14,3	0,9969
50,3	26,1	6,36	17,4	0,8284	217,68	24,3	0,9950
101,1	39,1	5,53	25,4	0,8428	48,63	42,2	0,9939
250,1	57,9	4,86	41,7	0,9091	44,69	60,2	0,9897
500,2	65,2	2,44	49,8	0,9618	43,39	63,7	0,9983

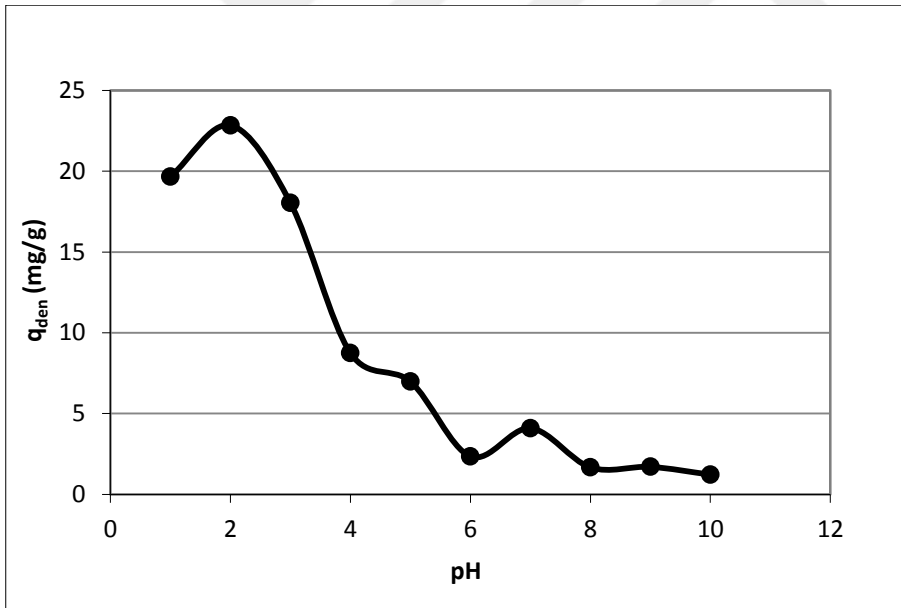
Çizelgeden görüldüğü üzere 2.derece kinetik model ile bulunan teorik q_{den} verileri, deneysel q_{den} verilerine, 1.derece kinetik modelde bulunan teorik q_{den} verilerinden daha yakındır. Korelasyon katsayıları, 1.derece kinetik modelde deneylerdeki bütün konsantrasyon verilerinde 2.derece kinetik modelden düşük olarak saptanmıştır. Sonuç olarak aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modelle daha iyi tanımlandığı söylenebilir.

5.1.2. Kil Adsorbentle Gerçekleştirilen Deneyler

5.1.2.1. RBB Adsorpsiyonu

Başlangıçtaki pH'ın Etkisi

Kil adsorbentinin kullanıldığı kesikli karıştırmalı sistem adsorpsiyon deneylerinde, başlangıçtaki pH değerinin dengedeki birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarı üzerine etkisi, 100 mg/L başlangıç Remazol Black B konsantrasyonunda ve pH 1-10 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Şekil 5.16. incelendiğinde kilin en yüksek RBB adsorpsiyon kapasitesine pH 2.0 değerinde ulaştığı görülmektedir. RBB için en uygun çalışma pH'ı 2.0 olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.16.'daysa farklı pH değerlerinde bulunan denge kapasite ve % verim değerleri verilmiştir. Çizelgeden kil adsorbenti için pH 2.0 değerinde en yüksek RBB adsorpsiyon kapasitesinin 22,9 mg RBB/g kil ve en yüksek RBB giderim veriminin % 22,9 olduğu gözlenmektedir.



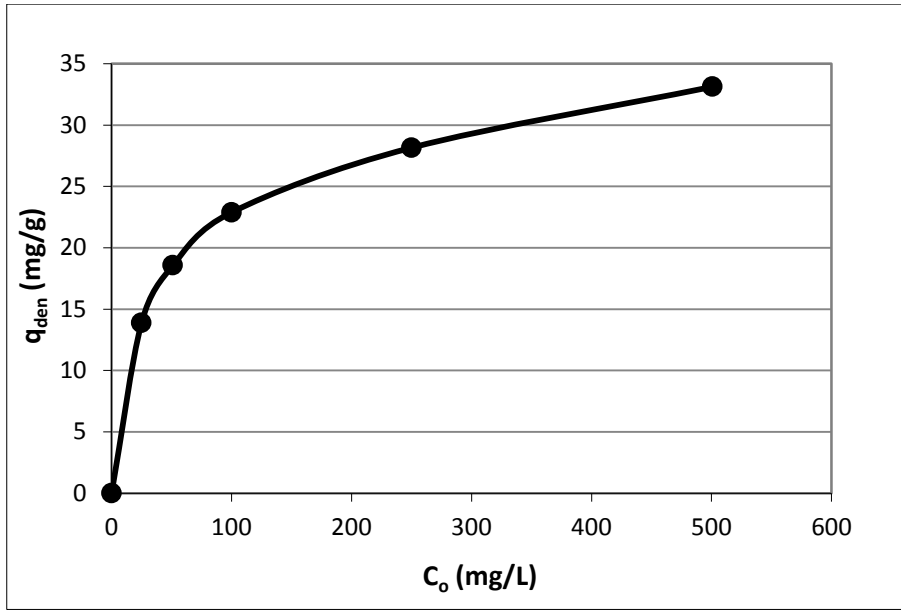
Şekil 5.16. Kil adsorbent ile RBB adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarı üzerindeki etkisi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

Çizelge 5.16. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B miktarları ve adsorpsiyon verimleri ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

pH	q_{den} (mg/g)	% Giderim
1	19,7	19,2
2	22,9	22,9
3	18,0	18,0
4	8,8	8,9
5	7,0	6,8
6	2,4	2,3
7	4,1	3,9
8	1,7	1,6
9	1,7	1,7
10	1,2	1,2

Başlangıç Remazol Black B Derişiminin Etkisi

Başlangıç Remazol Black B derişiminin, kilin dengedeki kapasite ile verimlilik parametreleri üzerindeki etkileri, en uygun pH olarak belirlenen pH 2’de ve 25-500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında değerlendirilmiştir. Şekil 5.17.’de RBB başlangıç derişimiyle adsorbentin denge adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, Çizelge 5.17.’de ise farklı RBB başlangıç derişimlerinde bulunan kilin denge kapasite ve % verim değerleri sunulmuştur. Şekil 5.17.’den başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonunun 500 mg/L değerine dek artması ile kil adsorbentinin dengedeki kapasitesinin artmış olduğu görülmektedir. Çizelge 5.17.’den ise başlangıç RBB derişimi arttıkça denge adsorpsiyon kapasitesinin artmasına karşın % giderim veriminin azaldığı gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden 500 mg/L RBB başlangıç konsantrasyonunda adsorbentin en yüksek RBB adsorpsiyon kapasite değerinin 33,1 mg RBB/g kil, en düşük RBB giderim veriminin ise % 6,6 olduğu görülmektedir.



Şekil 5.17. Kil adsorbente RBB adsorpsiyonu için, başlangıç RBB derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış RBB miktarı üzerindeki etkisi (pH=2.0, $T=25^{\circ}\text{C}$, $X_o=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

Çizelge 5.17. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve adsorpsiyon verimleri (pH=2.0, $T=25^{\circ}\text{C}$, $X_o=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
24,9	13,9	55,8
51,1	18,6	36,4
100,0	22,9	22,9
250,2	28,6	11,4
500,9	33,1	6,6

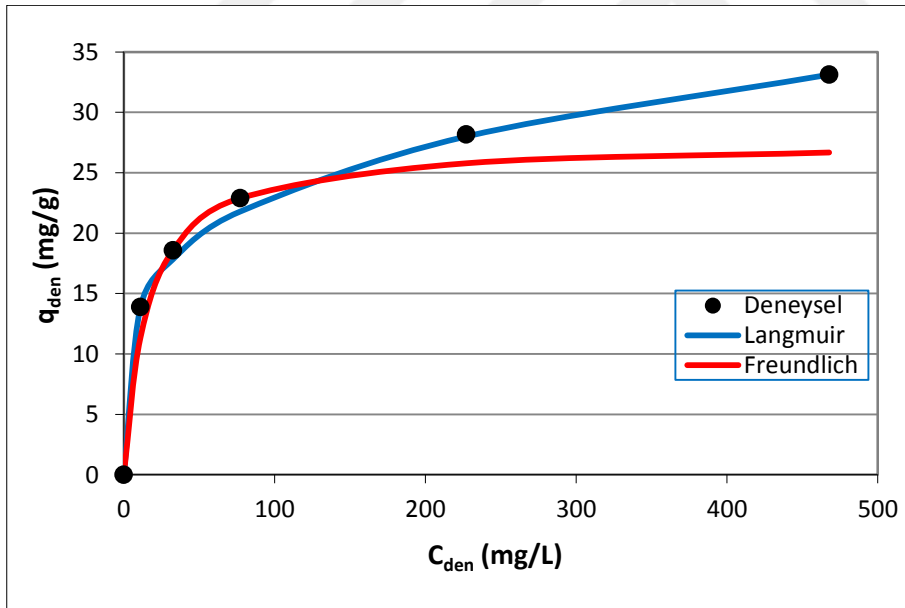
Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B miktarıyla (q_{den}), çözeltide adsorplanmadan kalan Remazol Black B derişimi (C_{den}) arasında bulunan dengenin matematiksel tanımlanması amacıyla Langmuir-Freundlich modelleri

alışılmıştır. Adsorpsiyon sistemlerinin söz konusu modellerin hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiş, modellere ait sabitler bulunmuş ve Çizelge 5.18.'de verilmiştir. Hesaplamalarda MS Office 2010 Excel paket programı çözücü eklentisindeki doğrusal olmayan regresyon metodundan yararlanılmıştır. Bulunmuş olan model sabitleri ile hesaplanan q_{den} değerlerinden her iki model için oluşturulan adsorpsiyon izotermi, deneysel q_{den} değerleriyle aynı grafikte Şekil 5.18.'de incelenmiştir.

Çizelge 5.18. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri (pH=2.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Langmuir			Freundlich		
Q^o (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$K_F [(mg/g).(L/mg)^{1/n}]$	n	R^2
34,77	0,063	0,9405	7,94	4,303	0,8832



Şekil 5.18. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, alınan deney denge değerlerinin Langmuir-Freundlich modellerince oluşturulan izotermi ile mukayese edilmesi (pH=2.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerleri ile bulunan Langmuir-Freundlich sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan teorik q_{den} verileri Çizelge 5.19.'da karşılaştırılmıştır. Çizelgede verilen % hata ile % ortalama hata verileriyle mukayese edilerek deneysel denge verilerinin adsorpsiyon modellerinden hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiştir. Sonuçlar Langmuir adsorpsiyon modelinin sistemi iyi yansıttığını göstermektedir.

Çizelge 5.19. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması (pH=2.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
13,9	13,9	1,06E-07	11,3	18,71
18,6	17,8	4,30	18,6	1,71E-06
22,9	21,8	4,80	22,9	1,12E-06
28,6	27,7	3,15	25,7	10,14
33,1	33,1	6,30E-07	26,7	19,34
Ortalama % hata		2,45		9,64

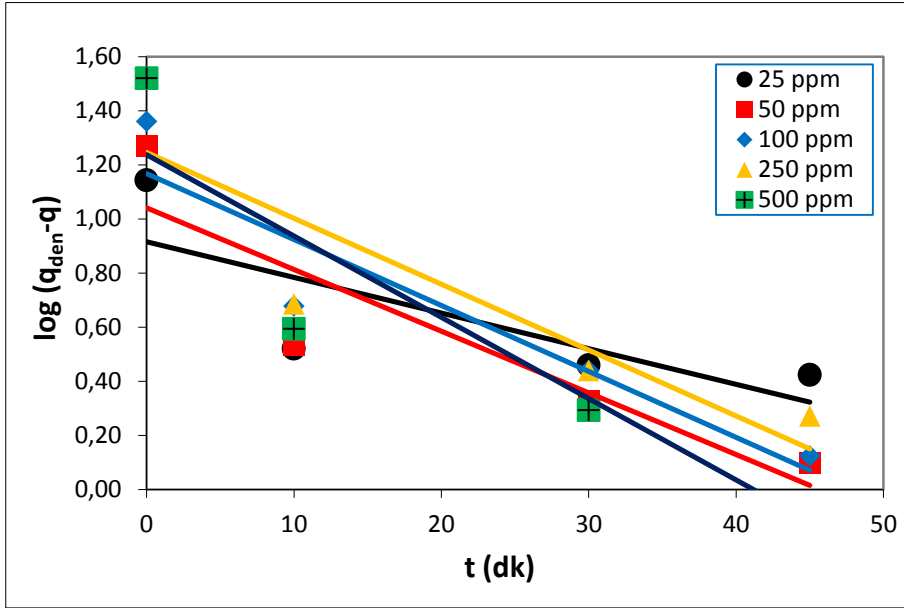
Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Remazol Black B'nin kil adsorbentine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin kinetik modellerin hangisine iyi uyum sağladığını belirleyebilmek amacıyla, birinci/ikinci derece modeller uygulanarak model kinetik sabitleri tespit edilmiştir.

Birinci Derece Kinetik Model

Remazol Black B'nin kil adsorbentine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik model için uygunluğunun araştırılması amacıyla Eşitlik 3.11. kullanılmış, $\log (q_{den}-q)$ ile t doğrularından 1.derece sabitler $k_{1,ad}$ ve q_{den} verileri farklı başlangıç Remazol Black B konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.19.'da; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.20'de diğer kinetik modelin

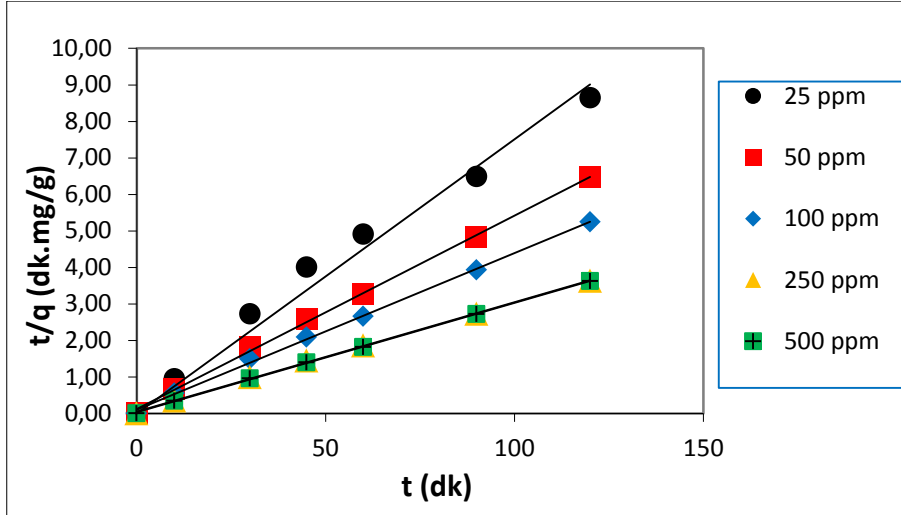
sonuçları ile verilmiştir. Çizelge incelendiğinde Remazol Black B için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan konsantrasyonla birlikte düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.19. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=2.0, T=25°C, $X_0=1.0$ g/L KH=150 d/dk).

İkinci Derece Kinetik Model

Remazol Black B'nin kil adsorbentine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modelle olan uyumunun saptanması amacıyla Eşitlik 3.14. kullanılmış, t/q ile t doğruları ile 2.derece hız sabit değerleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} verileri farklı Remazol Black B konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.20.'de; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.20'de 1.derece kinetik modelin sonuçları ile beraber sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde Remazol Black B için $k_{2,ad}$ verilerinin de birinci derece kinetik modele benzer şekilde artan derişimle birlikte azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.20. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=2.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

Çizelge 5.20. Kil adsorbentine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi (pH=2.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

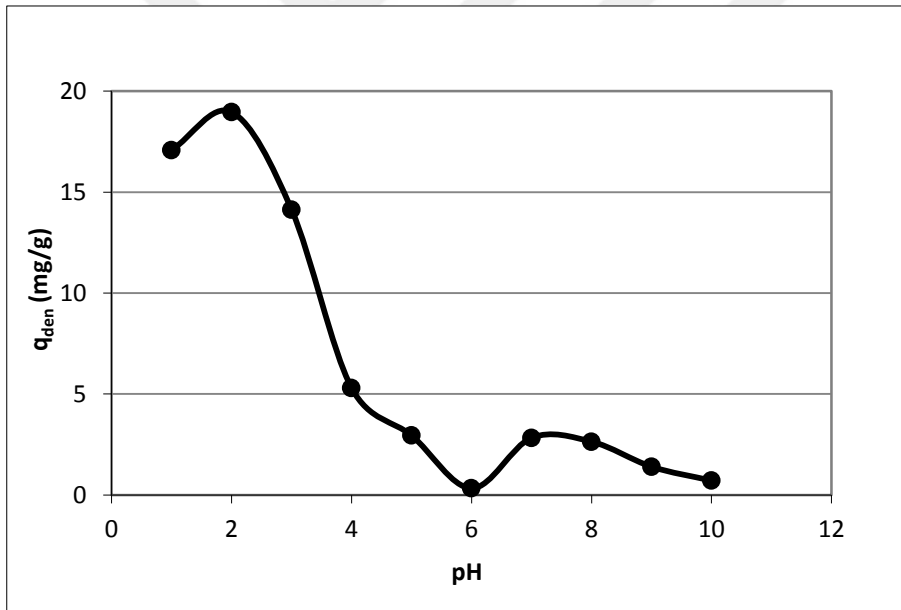
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C ₀ (mg/L)	q _{den,den} (mg/g)	k _{1,ad} ×10 ² (1/dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} ×10 ⁴ (g/mg.dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²
24,9	13,9	6,13	7,9	0,7155	306,13	14,2	0,9992
51,1	18,6	5,85	11,8	0,9103	109,14	18,8	0,9988
100,0	22,9	4,81	14,7	0,8779	14,42	23,9	0,9828
250,2	28,6	4,51	17,6	0,7874	13,01	25,3	0,9903
500,9	33,1	4,03	17,3	0,8391	12,76	33,4	0,9944

Çizelgeden görüldüğü üzere 2.derece kinetik model ile bulunan teorik q_{den} verileri, deneysel q_{den} verilerine, 1.derece kinetik modelde bulunan teorik q_{den} verilerinden daha yakındır. Korelasyon katsayıları, 1.derece kinetik modelde deneylerdeki bütün konsantrasyon verilerinde 2.derece kinetik modelden düşük olarak saptanmıştır. Sonuç olarak kil adsorbentine RBB adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modelle daha iyi tanımlandığı söylenebilir.

5.1.2.2. Fenol Adsorpsiyonu

Başlangıçtaki pH'ın Etkisi

Kil adsorbentinin kullanıldığı kesikli karıştırmalı sistem adsorpsiyon deneylerinde, başlangıçtaki pH değerinin dengedeki birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerine etki değeri, 100 mg/L fenol konsantrasyonunda, pH 1 ile 10 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Şekil 5.21. incelendiğinde kilin en yüksek fenol kapasitesine pH 2.0'de ulaştığı görülmektedir. Fenol için en uygun çalışma pH'ı 2.0 olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.21. ile çalışılan farklı pH değerlerinde bulunan denge kapasite ve % verim değerleri verilmiştir. Çizelgeden kil adsorbenti için pH 2.0 değerinde en yüksek fenol adsorpsiyon kapasitesinin 19,0 mg fenol/g kil ve en yüksek fenol giderim veriminin % 18,8 olduğu gözlenmektedir.



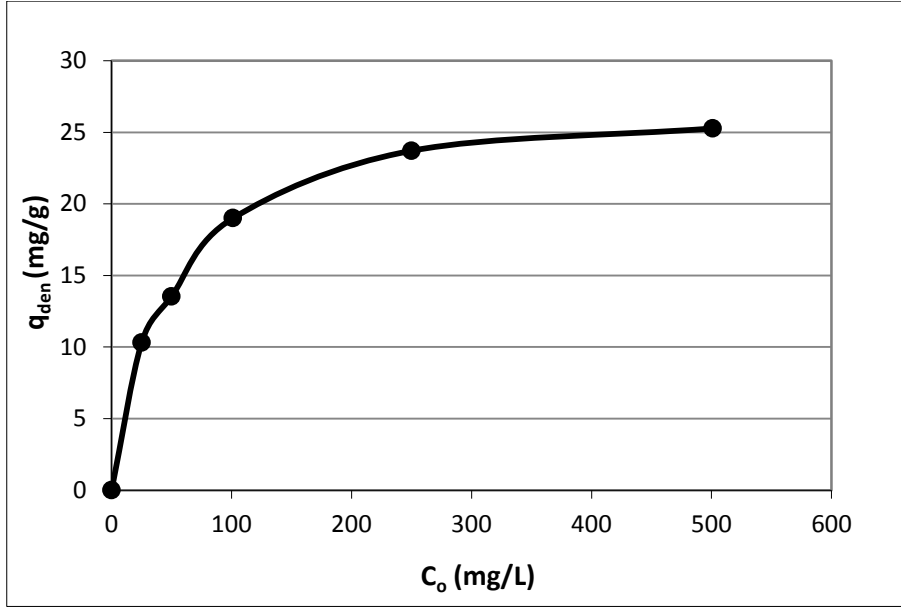
Şekil 5.21. Kil adsorbent ile fenol adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerindeki etkisi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^{\circ}\text{C}$, $X_o=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

Çizelge 5.21. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, farklı pH verilerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan fenol miktarları ve adsorpsiyon verimleri ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

pH	q_{den} (mg/g)	% Giderim
1	17,1	16,8
2	19,0	18,8
3	14,1	14,2
4	5,3	5,4
5	3,0	2,9
6	0,3	0,3
7	2,8	2,7
8	2,6	2,6
9	1,4	1,4
10	0,7	0,7

Başlangıç Fenol Derişiminin Etkisi

Başlangıç fenol derişiminin, kilin dengedeki kapasite ile verimlilik parametreleri üzerindeki etkileri, en uygun pH olarak belirlenen pH 2’de ve 25-500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında değerlendirilmiştir. Şekil 5.22.’de fenol başlangıç derişimiyle adsorbentin denge adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, Çizelge 5.22.’de ise farklı fenol başlangıç derişimlerinde bulunan, kilin denge kapasite ve % verim değerleri sunulmuştur. Şekil 5.22.’den başlangıç fenol derişiminin 500 mg/L değerine dek artması ile kil adsorbentinin dengedeki kapasitesinin artmış olduğu görülmektedir. Çizelge 5.22.’den ise başlangıç fenol derişimi arttıkça denge adsorpsiyon kapasitesinin artmasına karşın % giderim veriminin azaldığı gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden 500 mg/L fenol başlangıç konsantrasyonunda adsorbentin en yüksek fenol adsorpsiyon kapasite değerinin 25,3 mg fenol/g kil, en düşük fenol giderim veriminin ise % 5,0 olduğu görülmektedir.



Şekil 5.22. Kil adsorbente fenol adsorpsiyonu için, başlangıç fenol derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerindeki etkisi (pH=2.0, $T=25^{\circ}\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

Çizelge 5.22. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, farklı fenol derişimlerinde elde edilen denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı ile adsorpsiyon verimleri (pH=2.0, $T=25^{\circ}\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
25,0	10,3	41,2
50,0	13,5	27,0
101,2	19,0	18,8
250,0	23,7	9,5
501,0	25,3	5,0

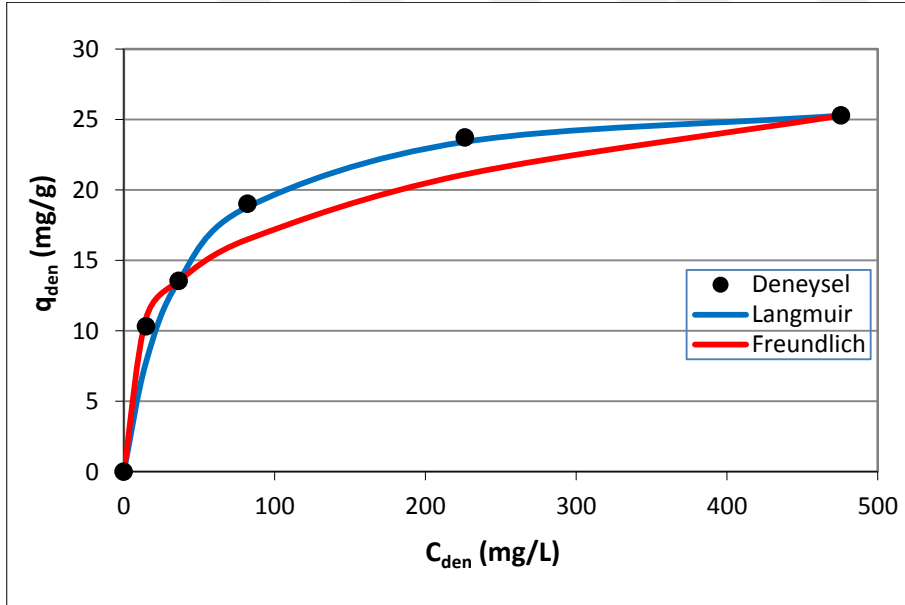
Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan fenol miktarıyla (q_{den}), çözeltide adsorplanmadan kalan fenol derişimi (C_{den}) arasında bulunan dengenin matematiksel tanımlanması

amacıyla Langmuir-Freundlich modelleri çalışılmıştır. Adsorpsiyon sistemlerinin söz konusu modellerin hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiş, modellere ait sabitler bulunmuş ve Çizelge 5.23.'de verilmiştir. Hesaplamalarda MS Office 2010 Excel paket programı çözücü eklentisindeki doğrusal olmayan regresyon metodundan yararlanılmıştır. Bulunmuş olan model sabitleri ile hesaplanan q_{den} değerlerinden her iki model için oluşturulan adsorpsiyon izotermi, deneysel q_{den} değerleriyle aynı grafikte Şekil 5.23.'de incelenmiştir.

Çizelge 5.23. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri (pH=2.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Langmuir			Freundlich		
Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$K_F [(mg/g).(L/mg)^{1/n}]$	n	R^2
27,23	0,027	0,9875	7,32	6,010	0,9491



Şekil 5.23. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, alınan deney denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması (pH=2.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerleri ile bulunan Langmuir-Freundlich sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan teorik q_{den} verileri Çizelge 5.24.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgede verilen % hata ile % ortalama hata verileriyle mukayese edilerek deneysel denge verilerinin adsorpsiyon modellerinden hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiştir. Sonuçlar Langmuir adsorpsiyon modelinin sistemi iyi yansıttığını göstermektedir.

Çizelge 5.24. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, alınan deney q_{den} değerlerinin, Langmuir-Freundlich modelleri ile elde edilen q_{den} değerleri ile % hata verilerek mukayese edilmesi (pH=2.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
10,3	7,8	24,27	10,9	5,83
13,5	13,6	0,74	13,5	3,45E-07
19,0	18,8	1,05	16,5	13,16
23,7	23,4	1,27	21,1	10,97
25,3	25,3	3,84E-07	25,3	8,05E-07
Ortalama % hata		5,47		5,99

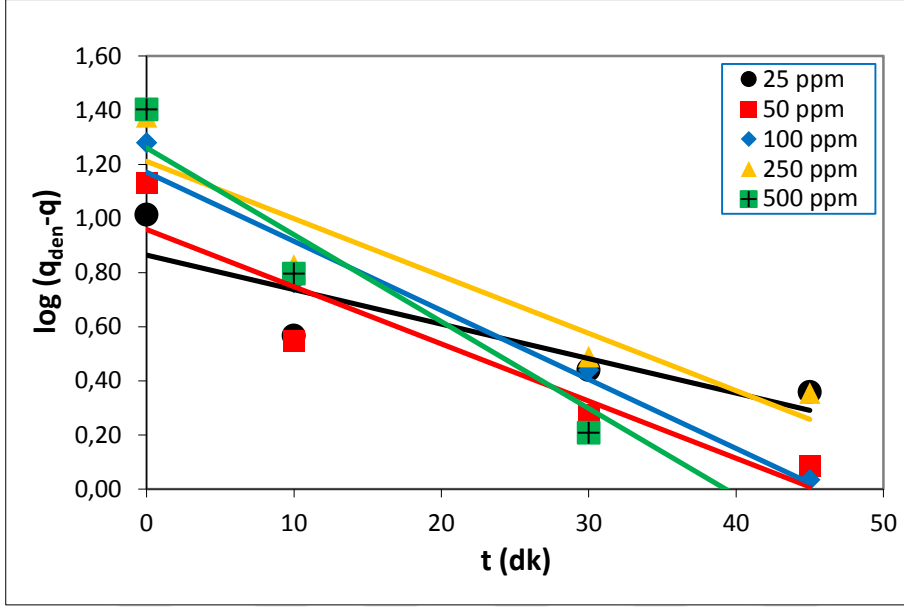
Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Fenolün kil adsorbentine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin kinetik modellerin hangisine iyi uyum sağladığını belirleyebilmek amacıyla, birinci/ikinci derece modeller uygulanarak model kinetik sabitleri tespit edilmiştir.

Birinci Derece Kinetik Model

Fenolün kil adsorbentine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik model için uygunluğunun araştırılması amacıyla Eşitlik 3.11. kullanılmış, $\log (q_{den}-q)$ ile t doğrularından 1.derece hız sabitleri $k_{1,ad}$ ve q_{den} verileri farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.24.'de; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.25'da diğer kinetik modelin sonuçları ile verilmiştir.

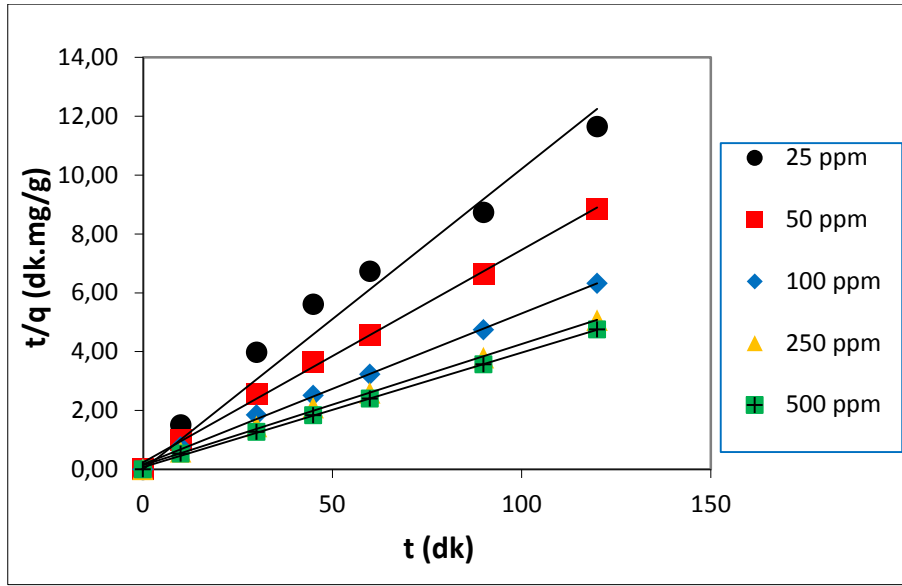
Çizelge incelendiğinde fenol için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan konsantrasyonla birlikte düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.24. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular ($pH=2.0$, $T=25^{\circ}C$, $X_0=1.0$ g/L $KH=150$ d/dk).

İkinci Derece Kinetik Model

Fenolün kil adsorbentine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele olan uyumunun saptanması amacıyla Eşitlik 3.14. kullanılmış, t/q ile t doğruları ile 2.derece hız sabit değerleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} verileri farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.25.'de; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.25'de 1.derece kinetik modelin sonuçları ile beraber sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde fenol için $k_{2,ad}$ verilerinin de birinci derece kinetik modele benzer şekilde artan derişimle birlikte azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.25. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonu için, farklı fenol derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=2.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

Çizelge 5.25. Kil adsorbentine fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi (pH=2.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

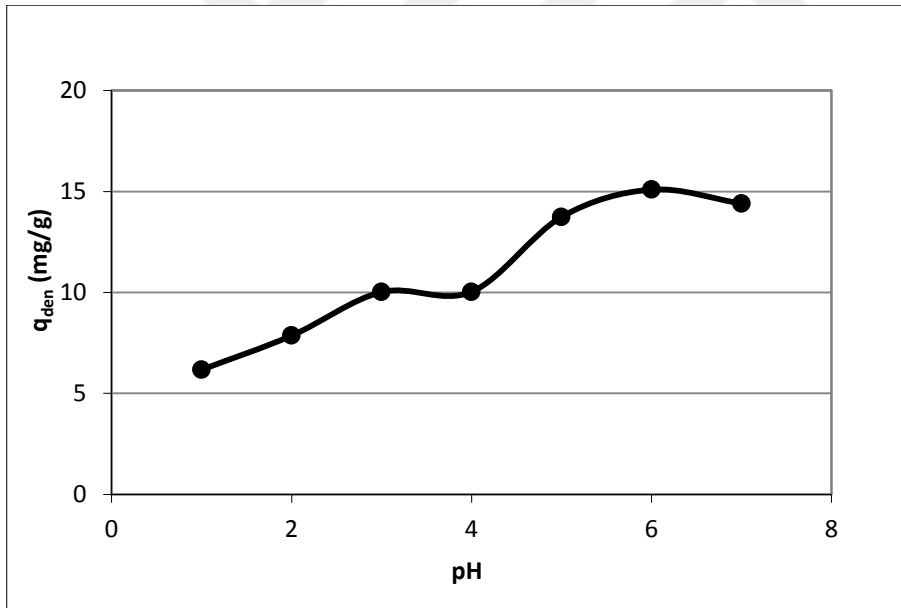
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C ₀ (mg/L)	q _{den,den} (mg/g)	k _{1,ad} ×10 ² (1/dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} ×10 ⁴ (g/mg.dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²
25,0	10,3	8,64	7,2	0,9521	263,70	10,7	0,9997
50,0	13,5	8,01	9,5	0,9294	236,06	13,8	0,9973
101,2	19,0	4,08	14,8	0,9441	17,29	20,3	0,9934
250,0	23,7	3,82	16,3	0,9989	12,33	24,3	0,9932
501,0	25,3	3,75	18,2	0,9849	8,82	25,7	0,9974

Çizelgeden görüldüğü üzere 2.derece kinetik model ile bulunan teorik q_{den} verileri, deneysel q_{den} verilerine, 1.derece kinetik modelde bulunan teorik q_{den} verilerinden daha yakındır. Korelasyon katsayıları, 1.derece kinetik modelde deneylerdeki bütün konsantrasyon verilerinde 2.derece kinetik modelden düşük olarak saptanmıştır. Sonuç olarak kil adsorbentine fenol adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modelle daha iyi tanımlandığı söylenebilir.

5.1.2.3. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu

Başlangıçtaki pH'ın Etkisi

Kil adsorbentinin kullanıldığı kesikli karıştırmalı sistem adsorpsiyon deneylerinde, başlangıçtaki pH değerinin dengedeki birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II)'nin miktarı üzerine etki değeri, 100 mg/L kadmiyum(II) konsantrasyonunda, pH 1 ile 7 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Şekil 5.26. incelendiğinde kilin en yüksek kadmiyum(II) adsorpsiyon kapasitesine pH 6.0'da ulaştığı görülmektedir. Kadmiyum(II) için en uygun çalışma pH değeri 6.0 şeklinde belirlenmiştir. Çizelge 5.26.'daysa farklı pH değerlerinde bulunan denge kapasite ve % verim değerleri verilmiştir. Çizelgeden kil adsorbenti için pH 6.0 değerinde en yüksek kadmiyum(II) adsorpsiyon kapasitesinin 15,2 mg kadmiyum(II)/g kil ve en yüksek kadmiyum(II) giderim veriminin % 15,2 olduğu gözlenmektedir.



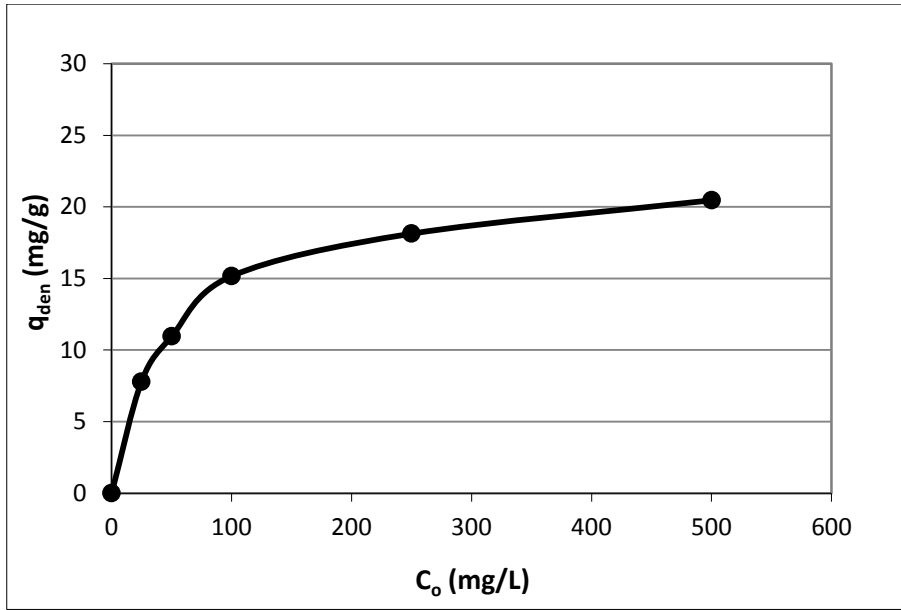
Şekil 5.26. Kil adsorbent ile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, pH değerinin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerindeki etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

Çizelge 5.26. Kile kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, çalışılan pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve adsorpsiyon verimleri ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

pH	q_{den} (mg/g)	% Giderim
1	6,2	6,1
2	7,9	7,9
3	10,0	10,1
4	10,0	10,2
5	13,7	13,5
6	15,2	15,2
7	14,4	13,9

Başlangıçtaki Kadmiyum(II)'nin Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıçtaki kadmiyum(II)'nin konsantrasyonunun, kilin dengedeki kapasite ile verimlilik parametreleri üzerindeki etkileri, en uygun pH olarak belirlenen pH 6'da ve 25-500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında değerlendirilmiştir. Şekil 5.27.'de kadmiyum(II) başlangıç derişimiyle adsorbentin denge adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, Çizelge 5.27.'de ise farklı kadmiyum(II) başlangıç derişimlerinde bulunan kilin denge kapasite ve % verim değerleri sunulmuştur. Şekil 5.27.'den başlangıç kadmiyum(II) derişiminin 500 mg/L değerine dek artması ile kil adsorbentinin dengedeki kapasitesinin artmış olduğu görülmektedir. Çizelge 5.27.'den ise başlangıç kadmiyum(II) derişimi arttıkça denge adsorpsiyon kapasitesinin artmasına karşın % giderim veriminin azaldığı gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden 500 mg/L kadmiyum(II) başlangıç konsantrasyonunda adsorbentin en yüksek kadmiyum(II) adsorpsiyon kapasite değerinin 20,5 mg kadmiyum(II)/g kil, en düşük kadmiyum(II) giderim veriminin ise % 4,1 olduğu görülmektedir.



Şekil 5.27. Kil adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, başlangıç kadmiyum(II) derişiminin denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerindeki etkisi (pH=6.0, T=25°C, $X_o=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

Çizelge 5.27. Kile kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında bulunan denge birim adsorplayıcı kütlesine başına adsorplanmış kadmiyum(II) miktar ile adsorpsiyon verimleri (pH=6.0, T=25°C, $X_o=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

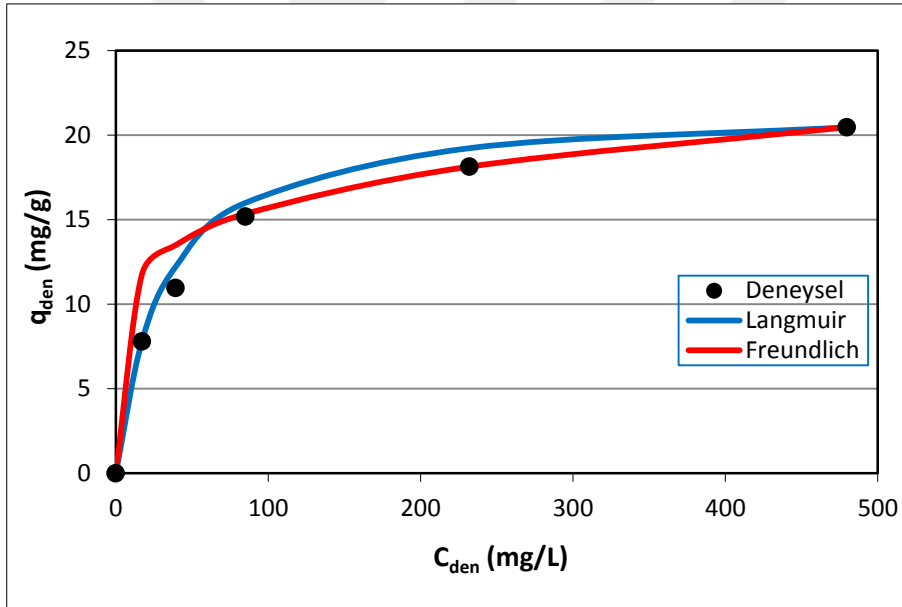
C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
24,9	7,8	31,3
50,1	11,0	21,9
100,2	15,2	15,2
250,1	18,1	7,2
500,2	20,5	4,1

Kil adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, denge anında birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı ile (q_{den}), çözelti içerisinde adsorplanmamış kadmiyum(II) derişimi (C_{den}) arasında bulunan dengenin matematiksel tanımlanması amacıyla Langmuir-Freundlich modelleri çalışılmıştır. Adsorpsiyon sistemlerinin söz konusu modellerin hangisine en iyi

şekilde uyum sağladığı incelenmiş, modellere ait sabitler bulunmuş ve Çizelge 5.28.'de verilmiştir. Hesaplamalarda MS Office 2010 Excel paket programı çözücü eklentisindeki doğrusal olmayan regresyon metodundan yararlanılmıştır. Bulunmuş olan model sabitleri ile hesaplanan q_{den} değerlerinden her iki model için oluşturulan adsorpsiyon izotermi, deneysel q_{den} değerleriyle aynı grafikte Şekil 5.28.'de incelenmiştir.

Çizelge 5.28. Kil adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri (pH=6.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Langmuir			Freundlich		
Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$K_F [(mg/g) \cdot (L/mg)^{1/n}]$	n	R^2
21,77	0,032	0,9870	5,65	4,115	0,9699



Şekil 5.28. Kil adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, alınan deney denge veri değerlerinin Langmuir ile Freundlich adsorpsiyon modellerine göre oluşturulan adsorpsiyon izotermi ile mukayese edilmesi (pH=6.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Kil adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerleri ile bulunan Langmuir-Freundlich sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan teorik q_{den} verileri Çizelge 5.29.'da karşılaştırılmıştır. Çizelgede

verilen % hata ile % ortalama hata verileriyle mukayese edilerek deneysel denge verilerinin adsorpsiyon modellerinden hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiştir. Sonuçlar Langmuir adsorpsiyon modelinin sistemi iyi yansıttığını göstermektedir.

Çizelge 5.29. Kil adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, alınan deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması (pH=6.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

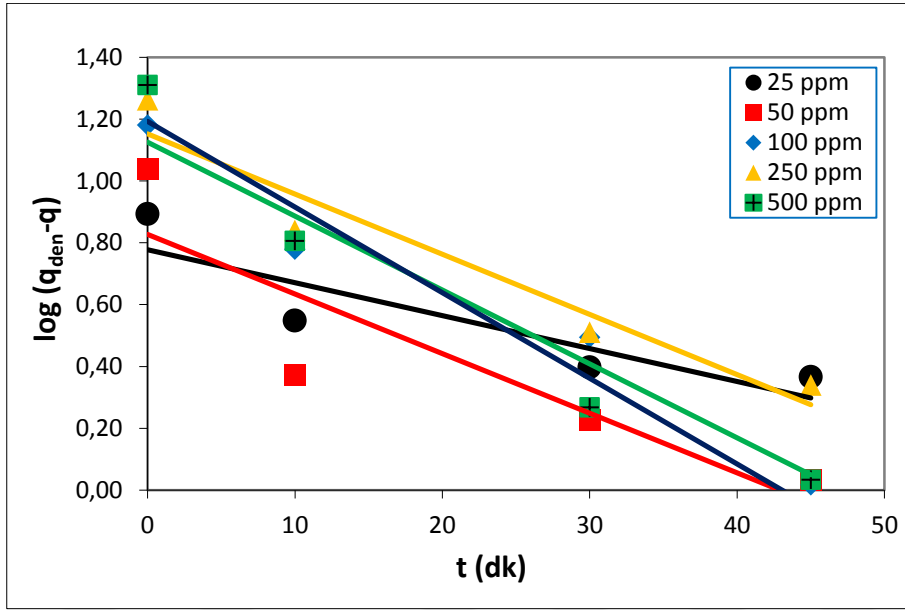
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
7,8	7,8	9,6E-07	8,8	12,82
11,0	12,2	10,91	12,5	13,64
15,2	16,0	5,26	15,3	0,66
18,1	19,2	6,08	18,1	2,91E-06
20,5	20,5	1,72E-07	20,5	3,55E-06
Ortalama % hata		4,45		5,42

Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Kadmiyum(II)'nin kil adsorbentine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin kinetik modellerin hangisine iyi uyum sağladığını belirleyebilmek amacıyla, birinci/ikinci derece modeller uygulanarak model kinetik sabitleri tespit edilmiştir.

Birinci Derece Kinetik Model

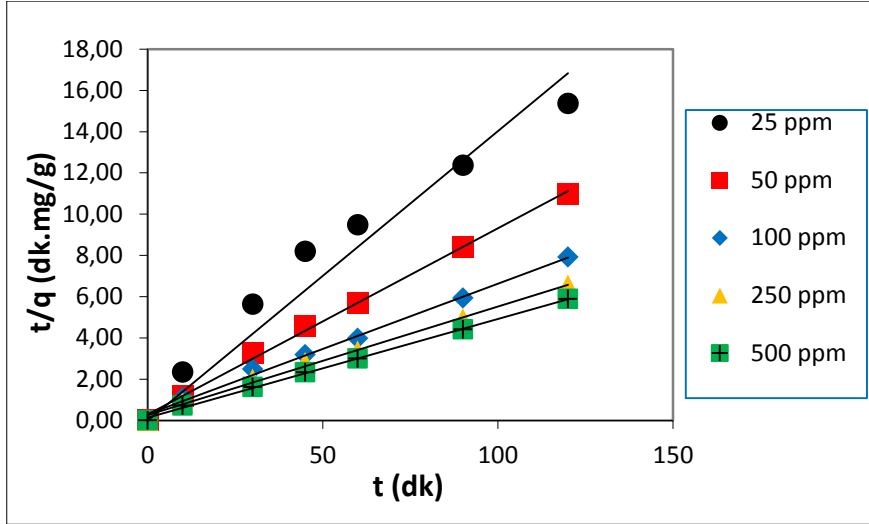
Kadmiyum(II)'nin kil adsorbentine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik model için uygunluğunun araştırılması amacıyla Eşitlik 3.11. kullanılmış, $\log (q_{den}-q)$ ile t doğruları ile 1.derece hız sabit değerleri $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.29.'da; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.30'da diğer kinetik modelin sonuçları ile verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kadmiyum(II) için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan konsantrasyonla birlikte düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.29. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çalışılan kadmiyum(II) derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=6.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

İkinci Derece Kinetik Model

Kadmiyum(II)'nin kil adsorbentine adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik modele olan uygunluğunun araştırılması amacıyla Eşitlik 3.14. kullanılmış, t/q ile t doğruları ile 2.derece hız sabit değerleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.30'da; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.30'de 1.derece kinetik modelin sonuçları ile beraber sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde kadmiyum(II) için $k_{2,ad}$ verilerinin de birinci derece kinetik modele benzer şekilde artan derişimle birlikte azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.30. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çalışılan kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=6.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

Çizelge 5.30. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çalışılan kadmiyum(II) konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi (pH=6.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C ₀ (mg/L)	q _{den,den} (mg/g)	k _{1,ad} ×10 ² (1/dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} ×10 ⁴ (g/mg.dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²
24,9	7,8	6,56	6,0	0,7902	410,13	8,1	0,9969
50,1	11,0	4,19	7,1	0,8945	218,18	10,9	0,9950
100,2	15,2	3,85	19,8	0,8853	55,63	16,9	0,9939
250,1	18,1	3,41	16,3	0,9436	49,42	19,0	0,9897
500,2	20,5	3,32	15,6	0,9568	25,11	20,9	0,9983

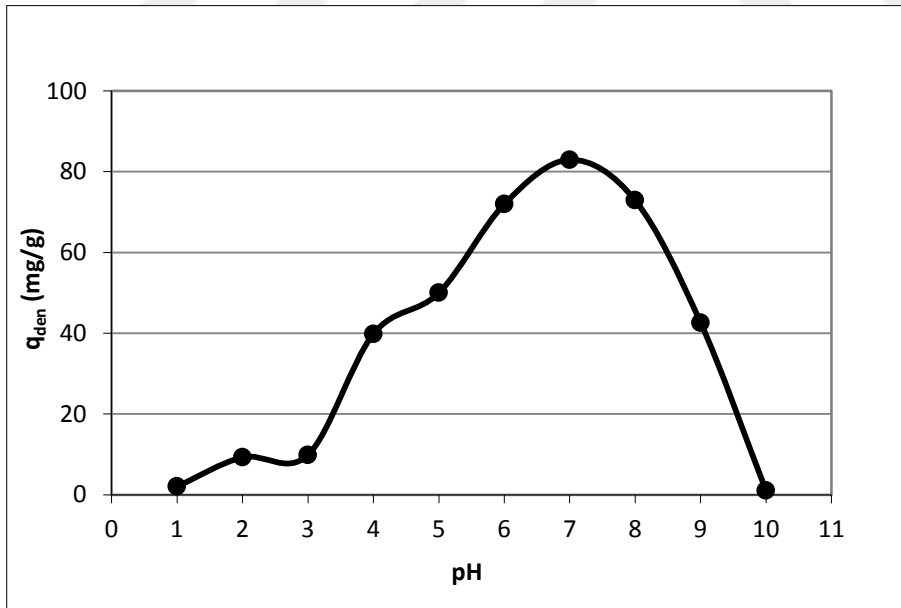
Çizelgeden görüldüğü üzere 2.derece kinetik model ile bulunan teorik q_{den} verileri, deneysel q_{den} verilerine, 1.derece kinetik modelde bulunan teorik q_{den} verilerinden daha yakındır. Korelasyon katsayıları, 1.derece kinetik modelde deneylerdeki bütün konsantrasyon verilerinde 2.derece kinetik modelden düşük olarak saptanmıştır. Sonuç olarak kil adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modelle daha iyi tanımlandığı söylenebilir.

5.1.3. Polietilenimin ile Kimyasal Modifikasyonla Elde Edilmiş Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbentle Gerçekleştirilen Deneyler

5.1.3.1. RBB Adsorpsiyonu

Başlangıçtaki pH'ın Etkisi

PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbentin kullanıldığı kesikli karıştırmalı sistem adsorpsiyon deneylerinde, başlangıçtaki pH değerinin dengedeki birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarı üzerine etkisi, 100 mg/L başlangıç Remazol Black B konsantrasyonunda ve pH 1-10 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Şekil 5.31. incelendiğinde kompozit adsorbentin en yüksek RBB adsorpsiyon kapasitesine pH 7.0 değerinde ulaştığı görülmektedir. RBB için en uygun çalışma pH'ı 7.0 olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.31.'daysa farklı pH değerlerinde bulunan denge kapasite ve % verim değerleri verilmiştir. Çizelgeden kompozit adsorbent için pH 7.0 değerinde en yüksek RBB adsorpsiyon kapasitesinin 82,1 mg RBB/g kompozit adsorbent ve en yüksek RBB giderim veriminin % 81,3 olduğu gözlenmektedir.



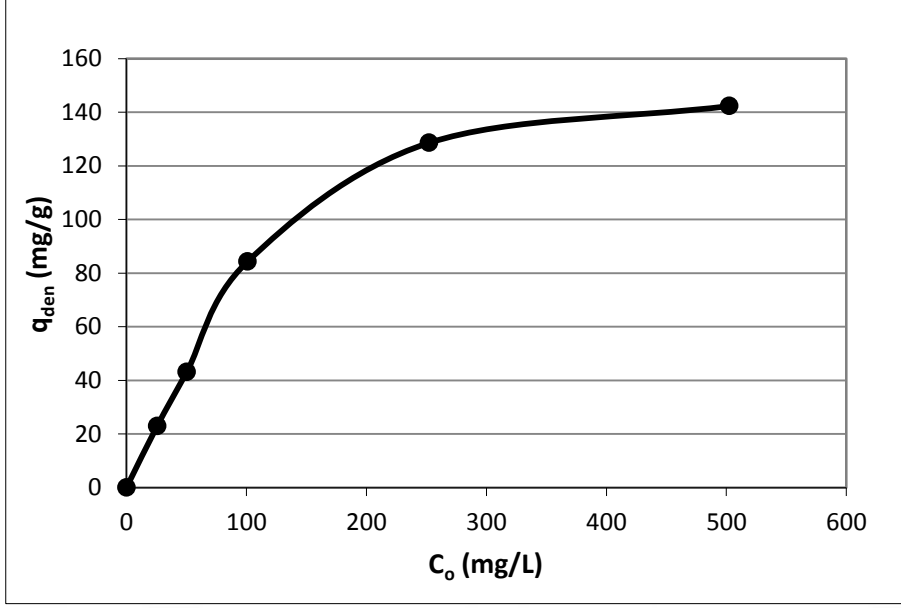
Şekil 5.31. Kompozit adsorbente RBB adsorpsiyonu için, başlangıç pH değerinin denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış RBB miktarı üzerine etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

Çizelge 5.31. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonu için, farklı pH'larda oluşturulan denge birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış Remazol Black B miktarları ile adsorpsiyon verimleri ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

pH	q_{den} (mg/g)	% Giderim
1	2,1	2,1
2	9,3	9,2
3	9,9	9,9
4	39,8	38,7
5	50,0	50,4
6	72,0	68,5
7	82,1	81,3
8	72,9	71,5
9	42,6	43,4
10	1,0	1,1

Başlangıç Remazol Black B Derişiminin Etkisi

Başlangıç Remazol Black B derişiminin, kompozit adsorbentin dengedeki kapasite ile verimlilik parametreleri üzerindeki etkileri, en uygun pH olarak belirlenen pH 7'de ve 25-500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında değerlendirilmiştir. Şekil 5.32.'de RBB başlangıç derişimiyle adsorbentin denge adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, Çizelge 5.32.'de ise farklı RBB başlangıç derişimlerinde bulunan kompozit adsorbent denge kapasite ve % verim değerleri sunulmuştur. Şekil 5.32.'den başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonunun 500 mg/L değerine dek artması ile kompozit adsorbentin dengedeki kapasitesinin artmış olduğu görülmektedir. Çizelge 5.32.'den ise başlangıç RBB derişimi arttıkça denge adsorpsiyon kapasitesinin artmasına karşın % giderim veriminin azaldığı gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden 500 mg/L RBB başlangıç konsantrasyonunda adsorbentin en yüksek RBB adsorpsiyon kapasite değerinin 142,3 mg RBB/g kompozit adsorbent, en düşük RBB giderim veriminin ise % 28,3 olduğu görülmektedir.



Şekil 5.32. Kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, başlangıç RBB konsantrasyonunun denge birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanan RBB miktarına etkisi (pH=7.0, T=25°C, $X_o=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

Çizelge 5.32. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve adsorpsiyon verimleri (pH=7.0, T=25°C, $X_o=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
25,6	23,1	90,2
50,3	44,2	87,9
101,0	82,1	81,3
252,2	128,6	51,0
502,3	142,3	28,3

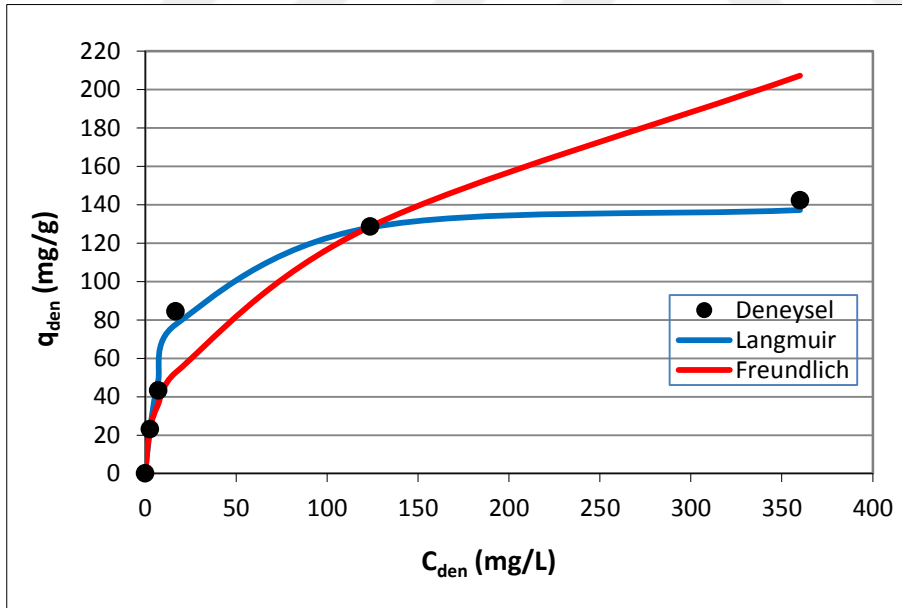
Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B miktarıyla (q_{den}), çözeltide adsorplanmadan kalan Remazol Black B derişimi (C_{den}) arasında

bulunan dengenin matematiksel tanımlanması amacıyla Langmuir-Freundlich modelleri çalışılmıştır. Adsorpsiyon sistemlerinin söz konusu modellerin hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiş, modellere ait sabitler bulunmuş ve Çizelge 5.33.'de verilmiştir. Hesaplamalarda MS Office 2010 Excel paket programı çözücü eklentisindeki doğrusal olmayan regresyon metodundan yararlanılmıştır. Bulunmuş olan model sabitleri ile hesaplanan q_{den} değerlerinden her iki model için oluşturulan adsorpsiyon izotermi, deneysel q_{den} değerleriyle aynı grafikte Şekil 5.33.'de incelenmiştir.

Çizelge 5.33. Kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri (pH=7.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Langmuir			Freundlich		
Q^o (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F [(mg/g).(L/mg) $^{1/n}$]	n	R^2
142,64	0,071	0,9917	14,94	2,238	0,8953



Şekil 5.33. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonu için, alınan deney denge verilerinin Langmuir ve Freundlich modellerine göre elde edilen izotermi ile mukayese edilmesi (pH=7.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerleri ile bulunan Langmuir-Freundlich sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan teorik q_{den} verileri Çizelge 5.34.'da karşılaştırılmıştır. Çizelgede verilen % hata ile % ortalama hata verileriyle mukayese edilerek deneysel denge verilerinin adsorpsiyon modellerinden hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiştir. Sonuçlar Langmuir adsorpsiyon modelinin sistemi iyi yansıttığını göstermektedir.

Çizelge 5.34. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması (pH=7.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
23,1	22,5	2,09	23,1	1,37E-07
44,2	48,3	11,94	36,0	16,53
82,1	77,5	8,07	52,5	37,73
128,6	128,1	0,34	128,6	3,88E-07
142,3	137,3	3,54	207,2	45,67
Ortalama % hata		5,20		19,99

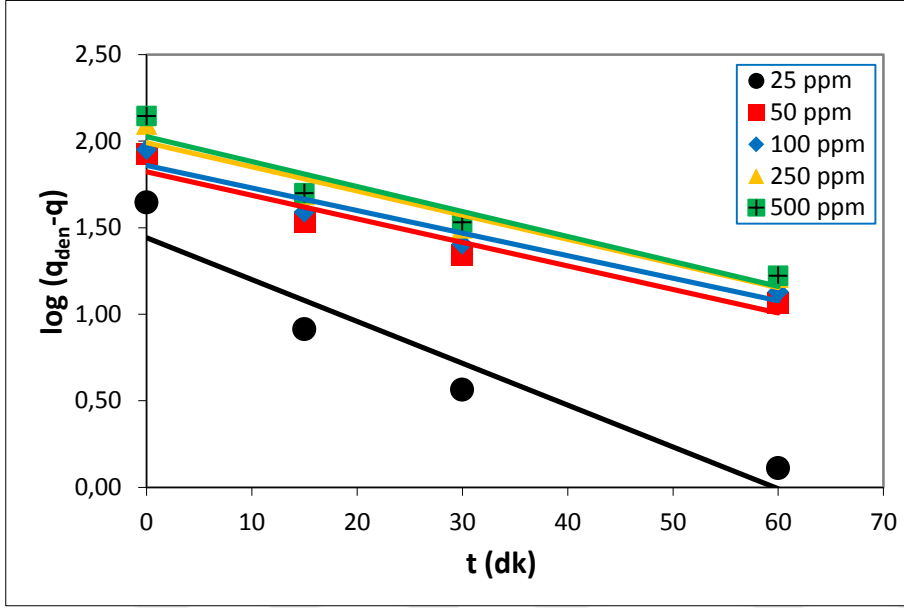
Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Remazol Black B'nin kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin kinetik modellerin hangisine iyi uyum sağladığını belirleyebilmek amacıyla, birinci/ikinci derece modeller uygulanarak model kinetik sabitleri tespit edilmiştir.

Birinci Derece Kinetik Model

Remazol Black B'nin kompozit adsorbente adsorpsiyonunun birinci derece kinetik model için uygunluğunun araştırılması amacıyla Eşitlik 3.11. kullanılmış, $\log (q_{den}-q)$ ile t doğrularından 1.derece hız sabit değerleri $k_{1,ad}$ ve q_{den} verileri

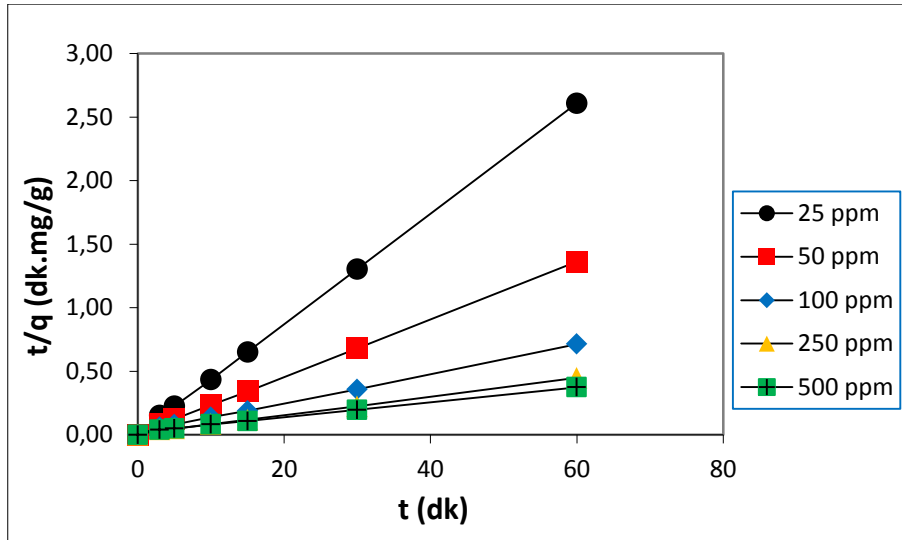
farklı başlangıç Remazol Black B konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.34.'de; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.35'de diğer kinetik modelin sonuçları ile verilmiştir. Çizelge incelendiğinde Remazol Black B için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan konsantrasyonla birlikte düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.34. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=7.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L, KH=150 d/dk).

İkinci Derece Kinetik Model

Remazol Black B'nin kompozit adsorbentine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modelle olan uyumunun saptanması amacıyla Eşitlik 3.14. kullanılmış, t/q ile t doğruları ile 2.derece hız sabit değerleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri farklı Remazol Black B konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.35.'de; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleriyse Çizelge 5.35'de 1.derece kinetik modelin sonuçları ile beraber sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde Remazol Black B için $k_{2,ad}$ verilerinin de birinci derece kinetik modele benzer şekilde artan derişimle birlikte azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.35. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B derişimlerinde ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=7.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

Çizelge 5.35. Kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Remazol Black B konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi (pH=7.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

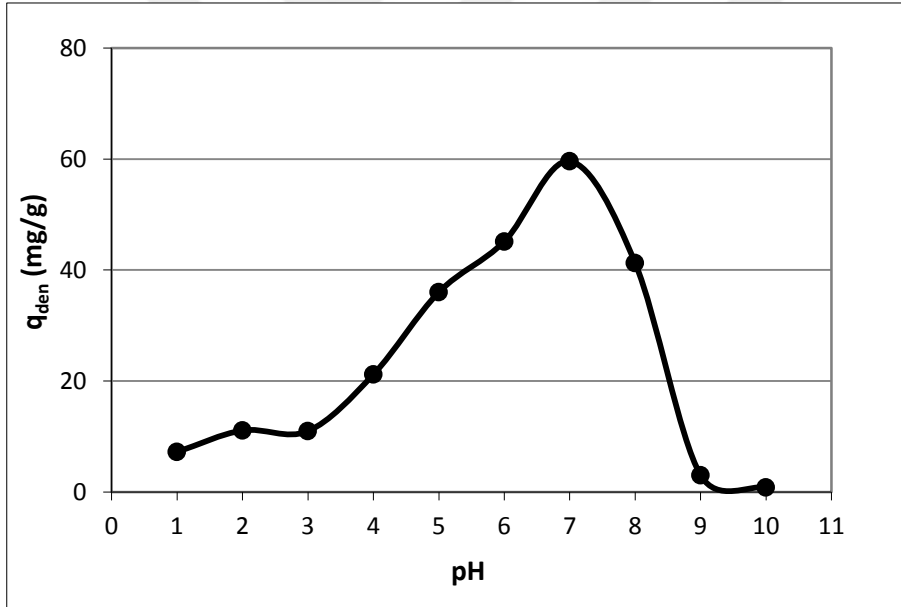
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C ₀ (mg/L)	q _{den,den} (mg/g)	k _{1,ad} ×10 ² (1/dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} ×10 ⁴ (g/mg.dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²
25,6	23,1	34,22	30,0	0,9319	260,01	23,1	0,9999
50,3	44,2	21,10	69,4	0,9470	99,67	44,2	0,9999
101,0	82,1	20,45	74,5	0,9817	84,63	86,2	0,9987
252,2	128,6	19,25	107,1	0,9795	69,59	120,5	0,9985
502,3	142,3	18,01	111,6	0,9434	34,94	133,3	0,9964

Çizelgeden görüldüğü üzere 2.derece kinetik model ile bulunan teorik q_{den} verileri, deneysel q_{den} verilerine, 1.derece kinetik modelde bulunan teorik q_{den} verilerinden daha yakındır. Korelasyon katsayıları, 1.derece kinetik modelde deneylerdeki bütün konsantrasyon verilerinde 2.derece kinetik modelden düşük olarak saptanmıştır. Sonuç olarak kompozit adsorbente RBB adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modelle daha iyi tanımlandığı söylenebilir.

5.1.3.2. Fenol Adsorpsiyonu

Başlangıçtaki pH'ın Etkisi

PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbentin kullanıldığı kesikli karıştırmalı sistem adsorpsiyon deneylerinde, başlangıçtaki pH değerinin dengedeki birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerine etkisi, 100 mg/L fenol konsantrasyonunda, pH 1 ile 10 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Şekil 5.36. incelendiğinde kompozit adsorbentin en yüksek fenol adsorpsiyon kapasitesine pH 7.0 değerinde ulaştığı görülmektedir. Fenol için en uygun çalışma pH'ı 7.0 olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.36.'daysa farklı pH değerlerinde bulunan denge kapasite ve % verim değerleri verilmiştir. Çizelgeden kompozit adsorbent için pH 7.0 değerinde en yüksek fenol adsorpsiyon kapasitesinin 59,6 mg fenol/g kompozit adsorbent ve en yüksek fenol giderim veriminin % 58,6 olduğu gözlenmektedir.



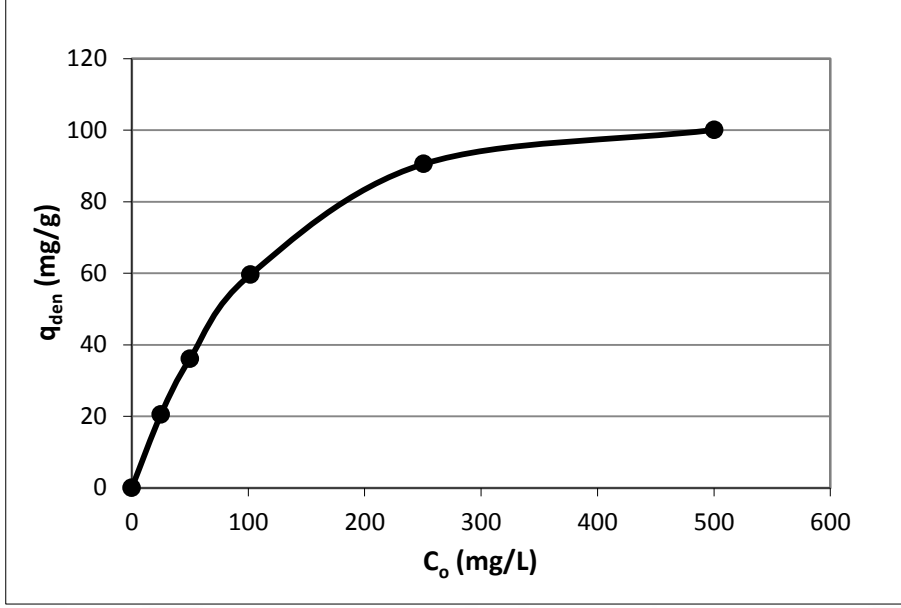
Şekil 5.36. Kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonu için, başlangıçtaki pH'ın denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarı üzerindeki etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

Çizelge 5.36. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonu için, farklı pH'larda oluşturulan denge birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış fenol miktarları ile adsorpsiyon verimleri ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

pH	q_{den} (mg/g)	% Giderim
1	7,2	7,3
2	11,1	11,0
3	11,0	11,0
4	21,2	21,2
5	36,0	36,3
6	45,2	44,9
7	59,6	58,6
8	41,3	41,0
9	3,0	3,0
10	0,8	0,8

Başlangıç Fenol Derişiminin Etkisi

Başlangıç fenol derişiminin, kompozit adsorbentin dengedeki kapasite ile verimlilik parametreleri üzerindeki etkileri, en uygun pH olarak belirlenen pH 7'de ve 25-500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında değerlendirilmiştir. Şekil 5.37.'de fenol başlangıç derişimiyle adsorbentin denge adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, Çizelge 5.37.'de ise farklı fenol başlangıç derişimlerinde bulunan kompozit adsorbent denge kapasite ve % verim değerleri sunulmuştur. Şekil 5.37.'den başlangıç fenol derişiminin 500 mg/L'ye değerine dek artması ile kompozit adsorbentin dengedeki kapasitesinin artmış olduğu görülmektedir. Çizelge 5.37.'den ise başlangıç fenol derişimi arttıkça denge adsorpsiyon kapasitesinin artmasına karşın % giderim veriminin azaldığı gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden 500 mg/L fenol başlangıç konsantrasyonunda adsorbentin en yüksek fenol adsorpsiyon kapasite değerinin 100,1 mg fenol/g kompozit adsorbent, en düşük fenol giderim veriminin ise % 20,0 olduğu görülmektedir.



Şekil 5.37. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, başlangıç fenol konsantrasyonunun denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarına etkisi (pH=7.0, T=25°C, $X_o=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

Çizelge 5.37. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan fenol miktarları ve adsorpsiyon verimleri (pH=7.0, T=25°C, $X_o=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
25,0	20,5	82,0
50,0	36,1	72,2
101,8	59,6	58,6
250,7	90,5	36,1
500,2	100,1	20,0

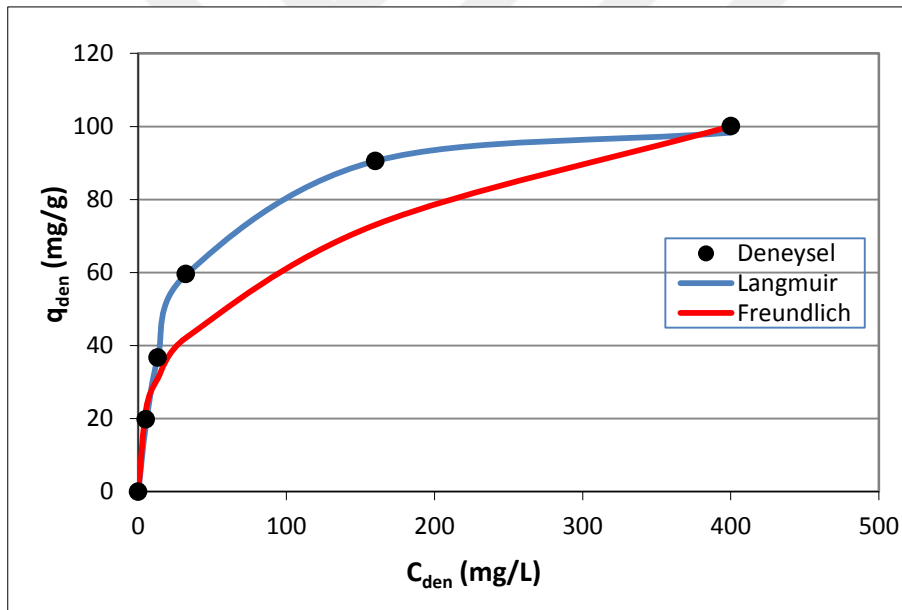
Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan fenol miktarıyla (q_{den}), çözeltide adsorplanmadan kalan fenol derişimi (C_{den}) arasında bulunan dengenin matematiksel tanımlanması amacıyla Langmuir-Freundlich modelleri çalışılmıştır. Adsorpsiyon sistemlerinin

söz konusu modellerin hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiş, modellere ait sabitler bulunmuş ve Çizelge 5.38.'de verilmiştir. Hesaplamalarda MS Office 2010 Excel paket programı çözücü eklentisindeki doğrusal olmayan regresyon metodundan yararlanılmıştır. Bulunmuş olan model sabitleri ile hesaplanan q_{den} değerlerinden her iki model için oluşturulan adsorpsiyon izotermi, deneysel q_{den} değerleriyle aynı grafikte Şekil 5.38.'de incelenmiştir.

Çizelge 5.38. Kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri (pH=7.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Langmuir			Freundlich		
Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$K_F [(mg/g).(L/mg)^{1/n}]$	n	R^2
104,30	0,041	0,9722	12,80	2,913	0,8365



Şekil 5.38. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması (pH=7.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerleri ile bulunan Langmuir-Freundlich sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan teorik

q_{den} verileri Çizelge 5.39.'da karşılaştırılmıştır. Çizelgede verilen % hata ile % ortalama hata verileriyle mukayese edilerek deneysel denge verilerinin adsorpsiyon modellerinden hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiştir. Sonuçlar Langmuir adsorpsiyon modelinin sistemi iyi yansıttığını göstermektedir.

Çizelge 5.39. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması (pH=7.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
20,5	18,4	6,84	22,6	14,09
36,1	36,1	4,78E-08	31,1	15,50
59,6	59,4	0,17	42,1	29,31
90,5	90,6	0,11	73,1	19,28
100,1	98,3	1,75	100,1	3,01E-07
Ortalama % hata		1,78		15,64

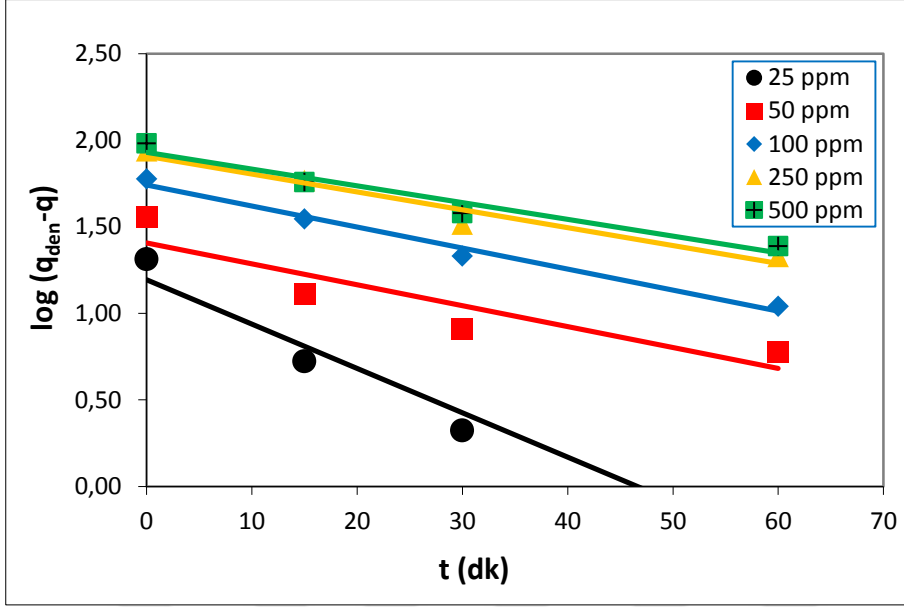
Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Fenolün kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin kinetik modellerin hangisine iyi uyum sağladığını belirleyebilmek amacıyla, birinci/ikinci derece modeller uygulanarak model kinetik sabitleri tespit edilmiştir.

Birinci Derece Kinetik Model

Fenolün kompozit adsorbente adsorpsiyonunun birinci derece kinetik model için uygunluğunun araştırılması amacıyla Eşitlik 3.11. kullanılmış, $\log (q_{den}-q)$ ile t doğrularından 1.derece hız sabit değerleri $k_{1,ad}$ ve q_{den} verileri farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.39.'da; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.40'da diğer kinetik modelin sonuçları ile

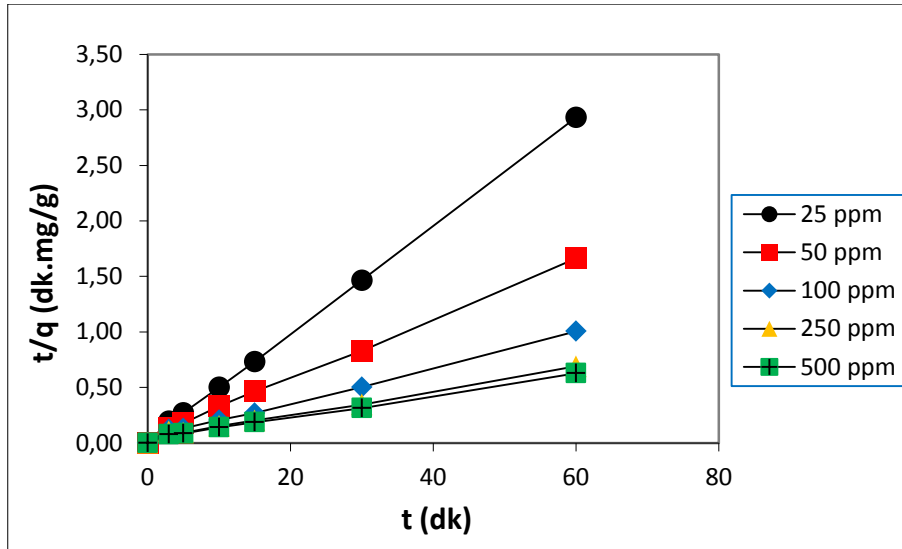
verilmiştir. Çizelge incelendiğinde fenol için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan konsantrasyonla birlikte düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.39. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=7.0, T=25°C, $X_0=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

İkinci Derece Kinetik Model

Fenolün kompozit adsorbentine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modelle olan uyumunun saptanması amacıyla Eşitlik 3.14. kullanılmış, t/q ile t doğruları ile 2.derece hız sabit değerleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri farklı fenol konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.40.'da; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.40'da 1.derece kinetik model sonuçları ile beraber verilmiştir. Çizelge incelendiğinde fenol için $k_{2,ad}$ verilerinin de birinci derece kinetik modele benzer şekilde artan derişimle birlikte azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.40. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=7.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L, KH=150 d/dk).

Çizelge 5.40. Kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonunda, farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi (pH=7.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

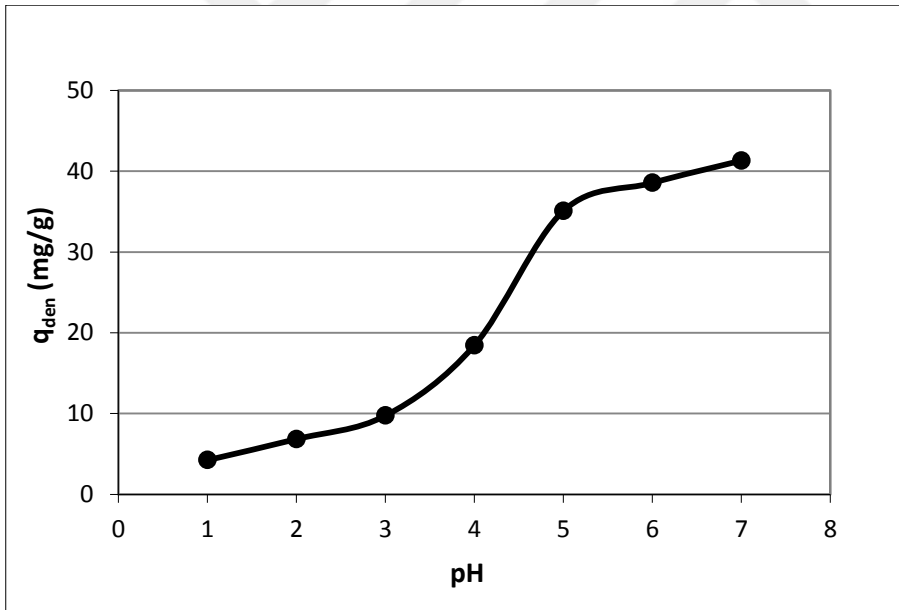
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C ₀ (mg/L)	q _{den,den} (mg/g)	k _{1,ad} ×10 ² (1/dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} ×10 ⁴ (g/mg.dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²
25,0	20,5	36,04	22,8	0,9788	391,70	21,0	0,9950
50,0	36,1	17,80	23,4	0,8504	248,62	32,9	0,9929
101,8	59,6	13,59	58,4	0,9940	68,09	62,5	0,9953
250,7	90,5	13,17	77,8	0,9609	31,87	92,6	0,9907
500,2	100,1	12,48	87,3	0,9602	31,03	101,0	0,9937

Çizelgeden görüldüğü üzere 2.derece kinetik model ile bulunan teorik q_{den} verileri, deneysel q_{den} verilerine, 1.derece kinetik modelde bulunan teorik q_{den} verilerinden daha yakındır. Korelasyon katsayıları, 1.derece kinetik modelde deneylerdeki bütün konsantrasyon verilerinde 2.derece kinetik modelden düşük olarak saptanmıştır. Sonuç olarak kompozit adsorbente fenol adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modelle daha iyi tanımlandığı söylenebilir.

5.1.3.3. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu

Başlangıçtaki pH'ın Etkisi

PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbentin kullanıldığı kesikli karıştırmalı sistem adsorpsiyon deneylerinde, başlangıçtaki pH değerinin dengedeki birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerine etkileri, 100 mg/L kadmiyum(II) konsantrasyonunda, pH 1 ila 7 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Şekil 5.41. incelendiğinde kompozit adsorbentin en yüksek kadmiyum(II) adsorpsiyon kapasitesine pH 7.0 değerinde ulaştığı görülmektedir. Kadmiyum(II) için en uygun pH 7.0 şeklinde belirlenmiştir. Çizelge 5.41.'deyse farklı pH değerlerinde bulunan denge kapasite ve % verim değerleri verilmiştir. Çizelgeden kompozit adsorbent için pH 7.0 değerinde en yüksek kadmiyum(II) adsorpsiyon kapasitesinin 41,2 mg kadmiyum(II)/g kompozit adsorbent ve en yüksek kadmiyum(II) giderim veriminin % 39,8 olduğu gözlenmektedir.



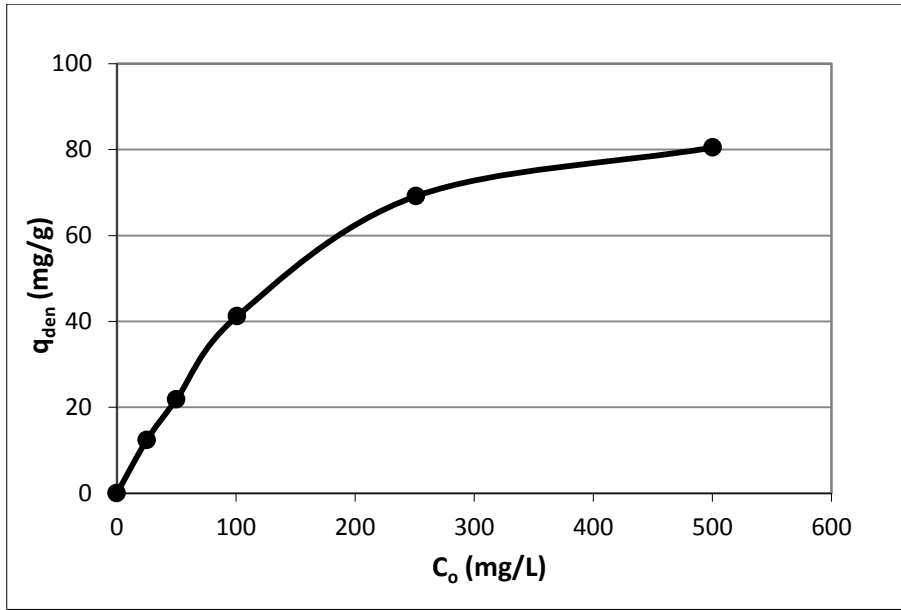
Şekil 5.41. Kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, pH'ın denge anında birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarı üzerindeki etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

Çizelge 5.41. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, farklı pH'larda oluşturulan denge birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış kadmiyum(II) miktarları ile adsorpsiyon verimleri ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

pH	q_{den} (mg/g)	% Giderim
1	4,2	4,3
2	6,8	6,9
3	9,7	9,7
4	18,5	18,3
5	35,1	34,7
6	38,6	37,9
7	41,2	39,8

Başlangıçtaki Kadmiyum(II) Konsantrasyon Etkisi

Giriş konsantrasyonunun, kompozit adsorbentin dengedeki kapasite ile verimlilik parametreleri üzerindeki etkileri, en uygun pH olarak belirlenen pH 7'de ve 25-500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında değerlendirilmiştir. Şekil 5.42.'de kadmiyum(II) başlangıç derişimiyle adsorbentin denge adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, Çizelge 5.42.'de ise farklı kadmiyum(II) başlangıç derişimlerinde bulunan kompozit adsorbent denge kapasite ve % verim değerleri sunulmuştur. Şekil 5.42.'den başlangıç kadmiyum(II) derişiminin 500 mg/L değerine dek artması ile kompozit adsorbentin dengedeki kapasitesinin artmış olduğu görülmektedir. Çizelge 5.42.'den ise başlangıç kadmiyum(II) derişimi arttıkça denge adsorpsiyon kapasitesinin artmasına karşın % giderim veriminin azaldığı gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden 500 mg/L kadmiyum(II) başlangıç konsantrasyonunda adsorbentin en yüksek kadmiyum(II) adsorpsiyon kapasite değerinin 80,5 mg kadmiyum(II)/g kompozit adsorbent, en düşük kadmiyum(II) giderim veriminin ise % 16,1 olduğu görülmektedir.



Şekil 5.42. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, başlangıç kadmiyum(II) derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisi (pH=7.0, T=25°C, $X_o=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

Çizelge 5.42. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve adsorpsiyon verimleri (pH=7.0, T=25°C, $X_o=1.0$ g/L, KH=150 d/dk).

C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
25,0	12,4	49,4
50,0	21,9	43,8
101,0	41,2	39,8
251,2	69,2	27,5
500,5	80,5	16,1

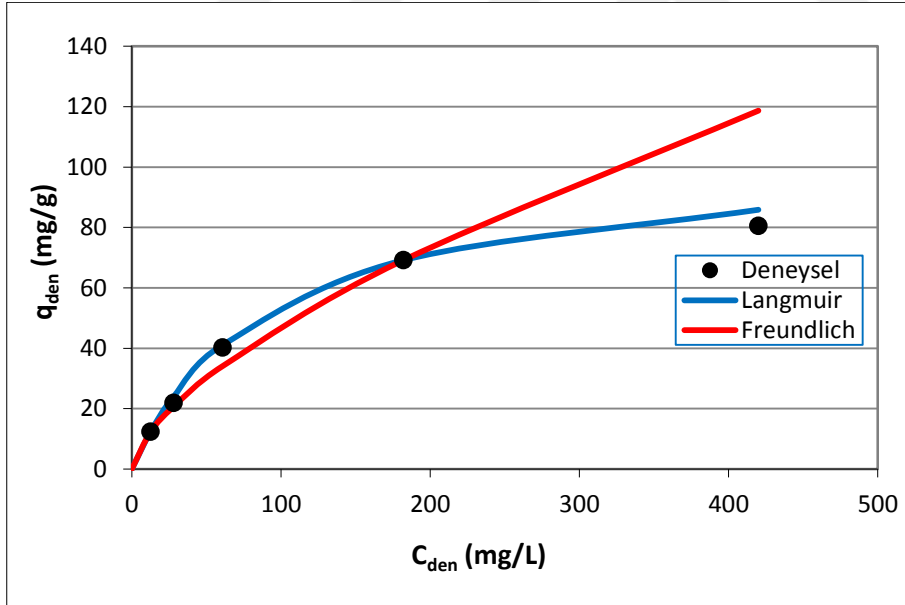
Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Kompozit adsorbente kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, denge anında birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış kadmiyum(II)'nin miktarı ile (q_{den}), çözelti içinde adsorplanmamış kadmiyum(II)'nin derişimi (C_{den}) arasında

bulunan dengenin matematiksel tanımlanması amacıyla Langmuir-Freundlich modelleri çalışılmıştır. Adsorpsiyon sistemlerinin söz konusu modellerin hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiş, modellere ait sabitler bulunmuş ve Çizelge 5.43.'de verilmiştir. Hesaplamalarda MS Office 2010 Excel paket programı çözücü eklentisindeki doğrusal olmayan regresyon metodundan yararlanılmıştır. Bulunmuş olan model sabitleri ile hesaplanan q_{den} değerlerinden her iki model için oluşturulan adsorpsiyon izotermi, deneysel q_{den} değerleriyle aynı grafikte Şekil 5.43.'de incelenmiştir.

Çizelge 5.43. Kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri (pH=7.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Langmuir			Freundlich		
Q^o (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$K_F [(mg/g).(L/mg)^{1/n}]$	n	R^2
87,90	0,050	0,9875	9,54	3,160	0,9570



Şekil 5.43. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması (pH=7.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

Kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerleri ile bulunan Langmuir-Freundlich sabitlerinin kullanılmasıyla hesaplanan teorik q_{den} verileri Çizelge 5.44.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgede verilen % hata ile % ortalama hata verileriyle mukayese edilerek deneysel denge verilerinin adsorpsiyon modellerinden hangisine en iyi şekilde uyum sağladığı incelenmiştir. Sonuçlar Langmuir adsorpsiyon modelinin sistemi iyi yansıttığını göstermektedir.

Çizelge 5.44. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle % hata değerleri verilerek karşılaştırılması (pH=7.0, T=25°C, KH=150 d/dk).

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
12,4	12,4	9,54E-07	12,4	4,96E-07
21,9	24,0	9,59	20,7	5,48
41,2	41,0	0,49	34,1	17,23
69,2	69,2	7,40E-07	69,2	1,30E-07
80,5	85,9	6,71	118,7	47,45
Ortalama % hata		3,36		14,03

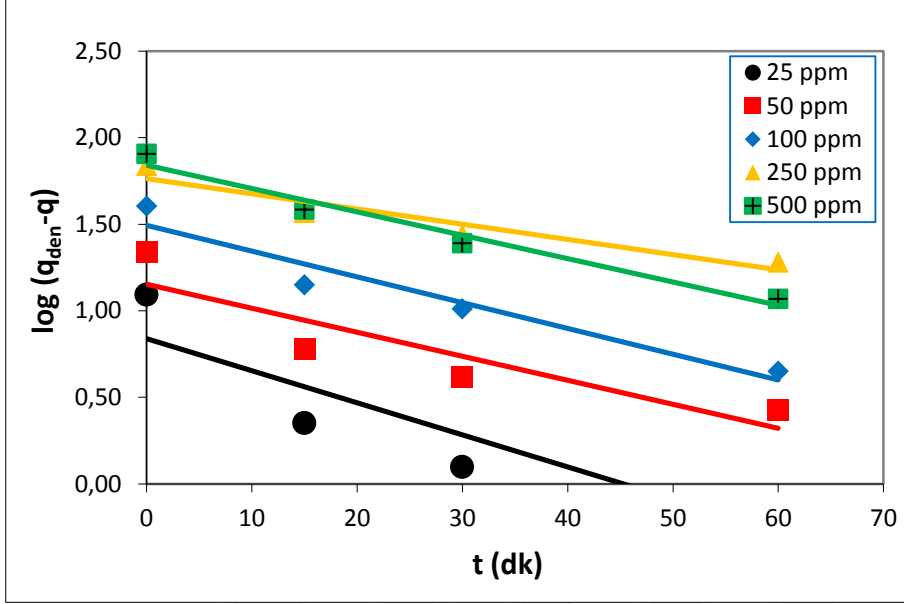
Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Kadmiyum(II)'nin kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin kinetik modellerin hangisine iyi uyum sağladığını belirleyebilmek amacıyla, birinci/ikinci derece modeller uygulanarak model kinetik sabitleri tespit edilmiştir.

Birinci Derece Kinetik Model

Kadmiyum(II)'nin kompozit adsorbente adsorpsiyonunun birinci derece kinetik model için uygunluğunun araştırılması amacıyla Eşitlik 3.11. kullanılmış, $\log (q_{den}-q)$ ile t doğruları ile 1.derece hız sabit değerleri $k_{1,ad}$ ve q_{den} verileri farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru

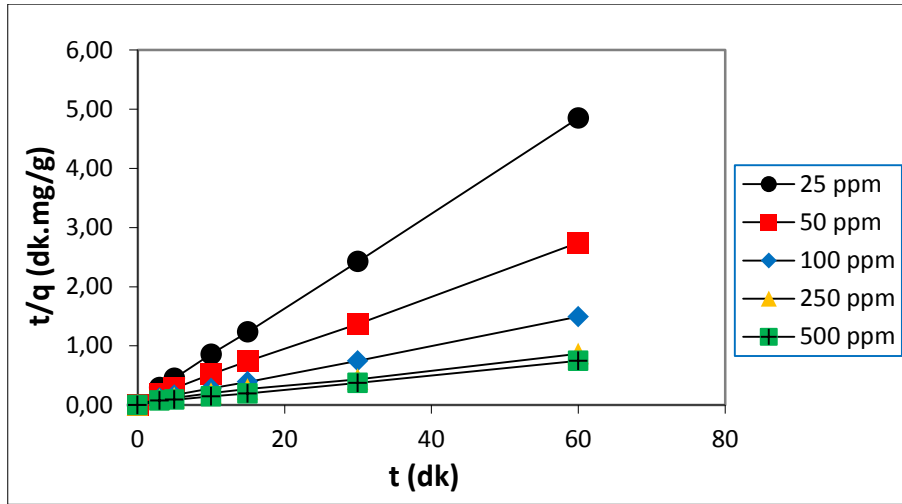
grafikleri Şekil 5.44.'de; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.45'de diğer kinetik modelin sonuçları ile verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kadmiyum(II)'nin için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan konsantrasyonla birlikte düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.44. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında birinci derece kinetik modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=7.0, T=25°C, $X_0=1.0$ g/L, $KH=150$ d/dk).

İkinci Derece Kinetik Model

Kadmiyum(II)'nin kompozit adsorbentine adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik modelle olan uygunluğunun araştırılması amacıyla Eşitlik 3.14. kullanılmış, t/q ile t doğruları için 2.derece hız sabit değerleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} verileri farklı kadmiyum(II)'nin konsantrasyonlarında bulunmuştur. Oluşturulan doğru grafikleri Şekil 5.45.'de; çalışılmış tüm konsantrasyonlarda hesaplanan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri ile uyum sabitleri ise Çizelge 5.45'de 1.derece kinetik modelin sonuçları ile beraber sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde kadmiyum(II) için $k_{2,ad}$ verilerinin de birinci derece kinetik modele benzer şekilde artan derişimle birlikte azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.45. PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, farklı kadmiyum(II) konsantrasyonlarında saptanan ikinci derece modelin doğrusallaştırılması ile elde edilen doğrular (pH=7.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L, KH=150 d/dk).

Çizelge 5.45. Kompozit adsorbente kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonu için, çalışılan başlangıç kadmiyum(II) konsantrasyonlarında oluşturulan 1. ve 2. derece kinetik modellere ait hız sabiti değerleriyle deneysel/kinetik modellerden hesaplanan q_{den} değerlerinin mukayese edilmesi (pH=7.0, T=25°C, X₀=1.0 g/L KH=150 d/dk).

		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C ₀ (mg/L)	q _{den,den} (mg/g)	k _{1,ad} ×10 ² (1/dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} ×10 ⁴ (g/mg.dk)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²
25,0	12,4	26,42	7,4	0,8296	434,42	12,2	0,9979
50,0	21,9	19,05	12,8	0,8427	356,40	20,5	0,9961
101,0	41,2	19,05	30,6	0,9715	210,14	41,1	0,9991
251,2	69,2	15,02	55,4	0,9297	45,67	72,5	0,9937
500,5	80,5	10,18	72,1	0,9798	42,94	82,6	0,9979

Çizelgeden görüldüğü üzere 2.derece kinetik model ile bulunan teorik q_{den} verileri, deneysel q_{den} verilerine, 1.derece kinetik modelde bulunan teorik q_{den} verilerinden daha yakındır. Korelasyon katsayıları, 1.derece kinetik modelde deneylerdeki bütün konsantrasyon verilerinde 2.derece kinetik modelden düşük olarak saptanmıştır. Sonuç olarak kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modelle daha iyi tanımlandığı söylenebilir.

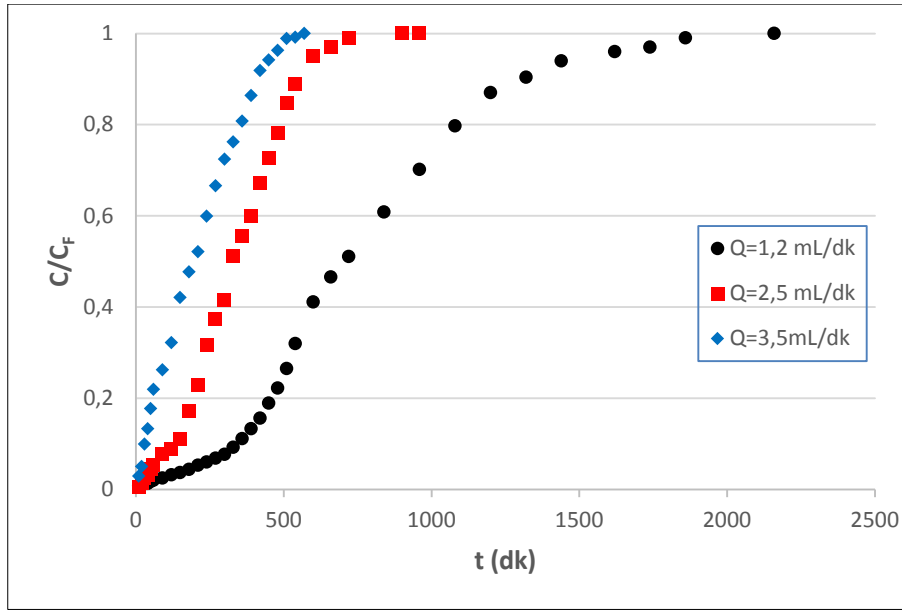
5.2. Sürekli Düzende Çalışan Dolgulu Kolonda Polietileniminle Kimyasal Modifikasyonla Elde Edilmiş Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbentle Yapılan Çalışmalar

5.2.1. Remazol Black B Adsorpsiyon Çalışmaları

5.2.1.1. Akış Hızı Etkisi

Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için, PEI ile kimyasal modifikasyonla elde edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbent tanecikleri kullanılarak yapılan Remazol Black B adsorpsiyon çalışmalarında; akış hızının, toplam adsorplanan RBB miktarına, denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarına ve kolon performansına etkisi pH 7’de, 100 mg/L Remazol Black B besleme konsantrasyonunda ve akış hızı değeri 1,2-3,5 mL/dk aralığındaki değerlerde çalışılmıştır. Farklı akış hız değerlerinde oluşturulan kırılma eğrisi verileri Şekil 5.46.’da sunulmuştur. Şekil incelendiğinde akış hızındaki artışa bağlı olarak, eğrilerin dik hale geldiği ve kırılma zamanının düştüğü görülmektedir.

Çizelge 5.46.’da ise tüm akış hızlarında toplam adsorplanmış RBB miktarları (q_{top}) (toplam adsorplanan RBB miktarının bulunması için gerekli olan kırılma eğrisinin altında kalan alanın hesaplanması amacıyla MATLAB® 8.2.0 paket programı kullanılmıştır), denge birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış Remazol Black B miktarları ($q_{den,kolon}$) ve % kolon verimleri verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, akış hızı artışına bağlı olarak toplam adsorplanmış Remazol Black B miktarının, denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarı ile kolonun performansının azaldığı, en yüksek kapasite ve performans değerlerine 1,2 mL/dk akış hızında ulaşıldığı görülmektedir. Deneysel kolon çalışmalarında 1,2 mL/dk akış hızı kullanılmıştır.



Şekil 5.46. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, farklı akış hızlarında oluşturulan kırılma eğrisi verileri ($C_F=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0$ g).

Çizelge 5.46. Sürekli sistemde çalışan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan Remazol Black B miktarları ile % performans değerleri ($C_F=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0$ g).

Q (mL/dk)	q_{top} (mg)	$q_{\text{den,kolon}}$ (mg/g)	% P
1,2	105,4	21,1	40,4
2,5	87,6	17,5	38,9
3,5	72,3	14,5	36,2

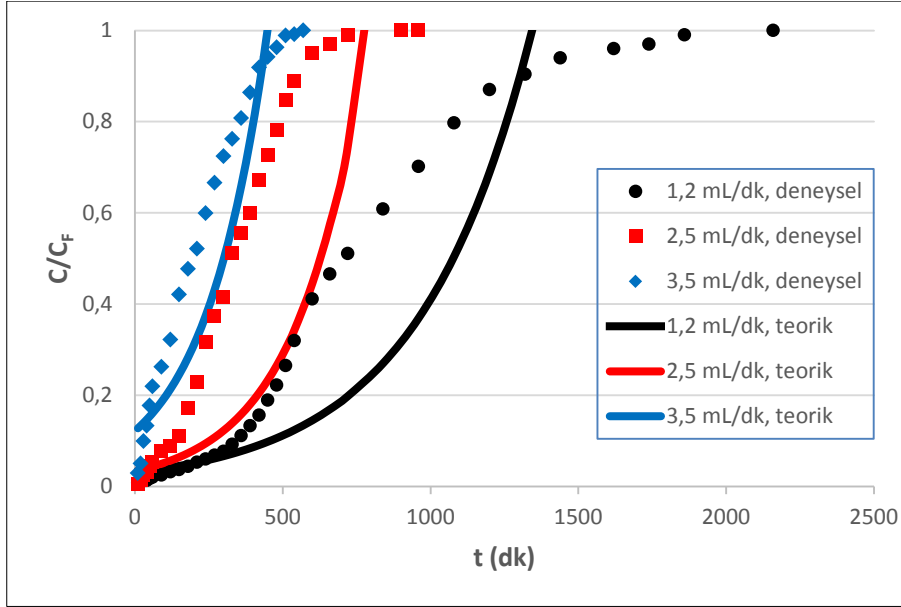
5.2.1.2. Farklı Akış Hız Değerlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilerek Kolona Ait Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

Adams-Bohart / Wolborska Modelleri

Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolondaki kompozit adsorbente Remazol Black B adsorpsiyonu için, 100 mg/L'lık giriş RBB konsantrasyonunda, Adams-Bohart ile Wolborska modellerine ait Eşitlik 3.25. ve 3.28.'de verilen doğrusal şekiller kullanılmış, farklı akış hızları için $\ln(C/C_F)$ 'e karşı t grafiklerinden saptanan kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.47.'de sunulmuştur. Adams-Bohart modeli kullanılarak saptanan k_{AB} değerleri ile Wolborska modeli ile saptanan β_a/N_o verilerinin birbirine eşitliği Wolborska modelinin Adams-Bohart yapısına dönüştüğünü belirtmektedir. İki model için de akış hızı arttıkça k_{AB} değerinin arttığı, N_o ve β_a değerlerinin ise azaldığı gözlenmektedir. Saptanan kinetik sabitlerle hesaplanan C/C_F verileri, t ile grafiğe geçirildiğinde teorik kırılma eğrileri oluşturulmuş ve Şekil 5.47. ile deneysel kırılma eğrisi verileriyle mukayese edilmiştir.

Çizelge 5.47. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolonda PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için farklı akış hızlarında Adams-Bohart ve Wolborska modellerinden saptanan kinetik sabitlerin ve uyum sabitlerinin mukayese edilmesi ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$, $W=5.0$ g).

C_F (mg/L)	Q (mL/dk)	Adams-Bohart Modeli			Wolborska Modeli		
		$k_{AB} \times 10^5$ (L/mgdk)	N_o (mg/L)	R^2	β_a (1/dk)	N_o (mg/L)	$\beta_a / N_o \times 10^5$ (L/mgdk)
100,7	1,2	2,58	15905	0,7835	0,411	15905	2,58
100,1	2,5	4,29	4456	0,8142	0,191	4456	4,29
100,0	3,5	4,97	1808	0,7537	0,090	1808	4,97



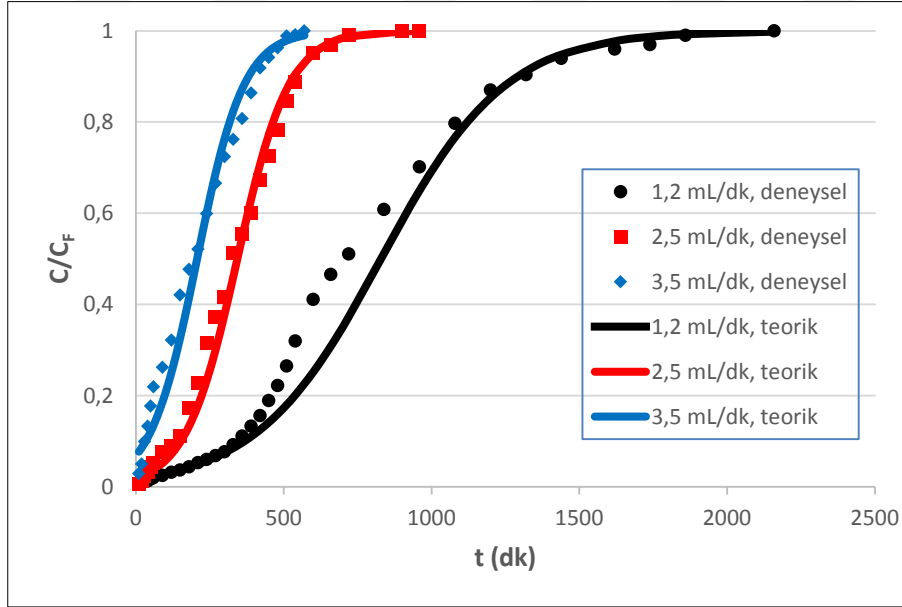
Şekil 5.47. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon için, PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (T=25°C, pH=7, W=5.0 g).

Thomas Modeli

Thomas eşitliğinin Eşitlik 3.32.'de verilen doğrusal halinin kullanılmasıyla, 100 mg/L Remazol Black B besleme konsantrasyonunda farklı akış hızlarında $\ln((C_F/C)-1)$ 'e karşı V doğruları ile oluşturulan kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.48.'de sunulmuştur. Çizelgeden, akış hızındaki artışa bağlı olarak k_{Th} değerlerinin arttığı, q_0 değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. Yüksek korelasyon katsayıları ile q_0 değerleriyle deneysel $q_{den,kolon}$ değerlerinin yakın bulunması, söz konusu modelin PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunu tüm akış hızlarında başarılı şekilde ifade ettiğini göstermektedir. Saptanan kinetik sabitlerle oluşturulan C/C_F değerleri t'ye karşı grafik üzerine işlenerek, her bir akış hızı için teorik kırılma eğrileri oluşturulmuş, Şekil 5.48. ile deneysel kırılma eğrisi verileriyle gösterilmiştir. Bu teorik eğrilerden de modelin deneysel kırılma eğrilerine iyi şekilde uyduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.48. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolonda PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında Thomas modelinden saptanan kinetik sabitler ile uyum sabitlerinin mukayese edilmesi (T=25°C, pH=7.0, W=5.0g).

C_F (mg/L)	Q (mL/dk)	$k_{Th} \cdot 10^5$ (mL/mgdk)	q_o (mg/g)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	R^2
100,7	1,2	4,72	20,0	21,1	0,9720
100,1	2,5	11,47	17,2	17,5	0,9776
100,0	3,5	12,62	14,5	14,5	0,9609



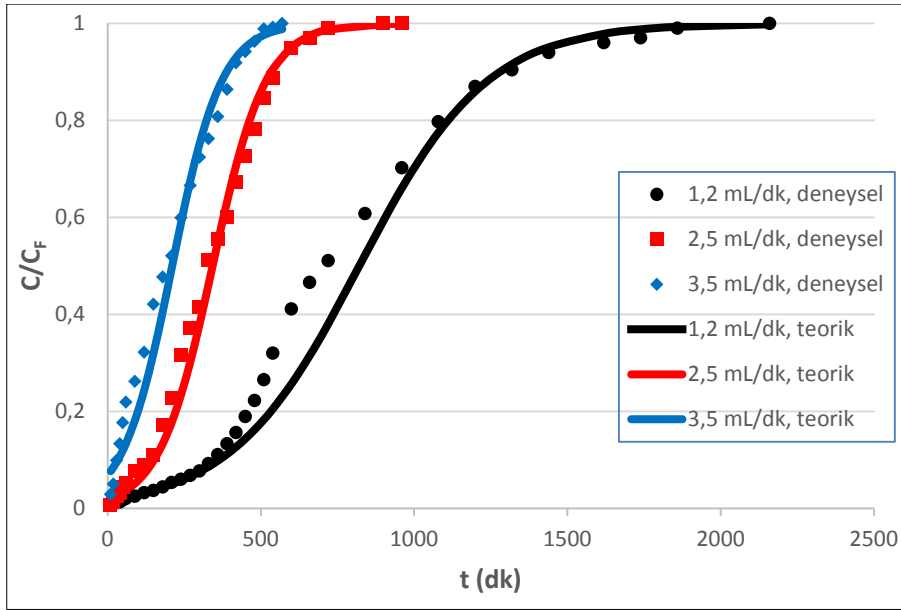
Şekil 5.48. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması (T=25°C, pH=7.0, W=5.0 g).

Yoon-Nelson Modeli

Modelin Eşitlik 3.33.'de verilen doğrusal halinin kullanılmasıyla, 100 mg/L Remazol Black B besleme konsantrasyonunda farklı akış hızları için $\ln(C/(C_F-C))$ 'ye karşı t doğrularından oluşturulan kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.49.'da sunulmuştur. Çizelgeden akış hızının artmasıyla k_{YN} değerlerinin arttığı, τ_{teo} değerlerinin azalarak, deneysel şekilde oluşturulan τ_{den} değerleriyle teorik τ_{teo} verilerinin birbirlerine yakın olarak belirlendiği anlaşılmaktadır. Saptanan kinetik sabitlerin kullanılmasıyla hesaplanan C/C_F verileri, t'ye karşı grafikte işlenmiş, her bir akış hızı için teorik kırılma eğrisi verileri oluşturulmuş ve Şekil 5.49.'da deneysel kırılma eğrisi verileriyle sunulmuştur. Bu teorik eğrilerden de modelin özellikle yüksek akış hızlarında deneysel kırılma eğrilerine iyi uyum sağladığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.49. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modelinden saptanan kinetik sabitler ile uyum sabitlerinin mukayese edilmesi (T=25°C, pH=7.0, W=5.0 g).

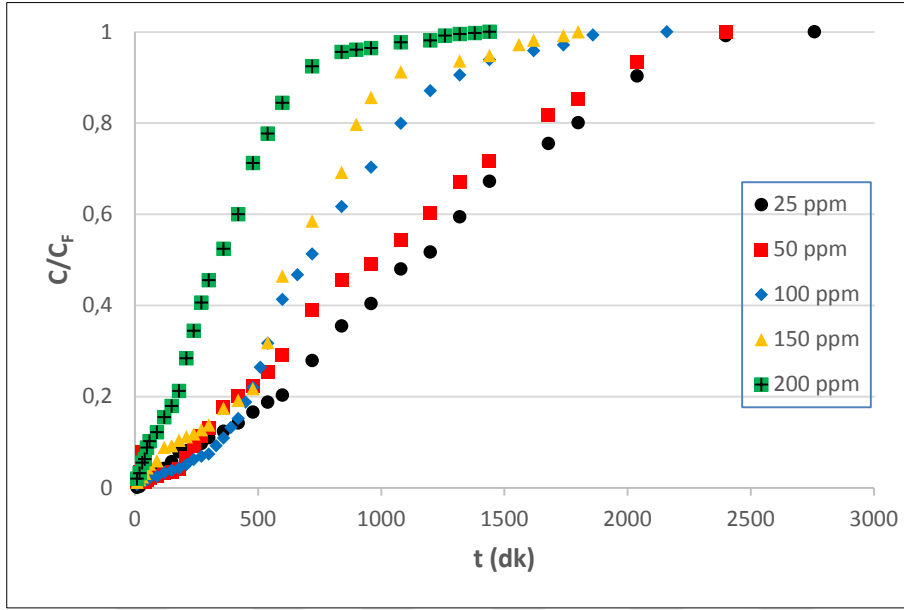
C_F (mg/L)	Q (mL/dk)	k_{YN} (1/dk)	τ_{teo} (dk)	τ_{den} (dk)	R^2
100,7	1,2	0,0048	821	705	0,9720
100,1	2,5	0,0115	342	326	0,9776
100,0	3,5	0,0124	210	191	0,9609



Şekil 5.49. Sürekli sistemde çalıştırılan kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0$ g).

5.2.1.3. Beslemedeki Remazol Black B Konsantrasyon Etkisi

Sürekli düzende çalıştırılan dolgulu kolon sisteminde PEI ile kimyasal modifikasyonla elde edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbent taneciklerine Remazol Black B adsorpsiyonu için, besleme kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasite ve kolon performans değerleri üzerindeki etkileri 1.2 mL/dk besleme akış hızı ile pH 7.0 değerinde, 25 ila 200 mg/L aralığında farklılaşan Remazol Black B giriş konsantrasyonlarında çalışılmış, oluşturulan kırılma eğrisi verileri Şekil 5.50.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde giriş RBB konsantrasyonunun artması ile kırılma eğrilerinin dik hale geldiği ve kırılma noktasına daha önce ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 5.50. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için, PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde oluşturulan kırılma eğrisi verileri (T=25°C, pH=7.0, W=5.0 g).

Deneysel çalışmalardaki tüm besleme konsantrasyonlarında oluşturulan toplam ve dengede birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarları ile % kolon performansına ait veriler Çizelge 5.50.'de karşılaştırılmıştır. Çizelge incelendiğinde, beslemedeki RBB konsantrasyonunun artmasıyla denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış RBB miktarlarının artması, kolon performansının azalması gözlenmektedir.

Çizelge 5.50. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, farklı besleme konsantrasyonlarında bulunan kolona sevk edilen toplam Remazol Black B miktarlarının (M_{top}) toplam/dengede adsorplanan Remazol Black B miktarlarının (q_{top} , $q_{den,kolon}$), denge durumunda adsorplanmadan kalan Remazol Black B derişimleri ($C_{den,kolon}$) ile kolonun performans değerlerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}C$, $Q=1.2$ mL/dk, $pH=7.0$, $W=5.0$ g).

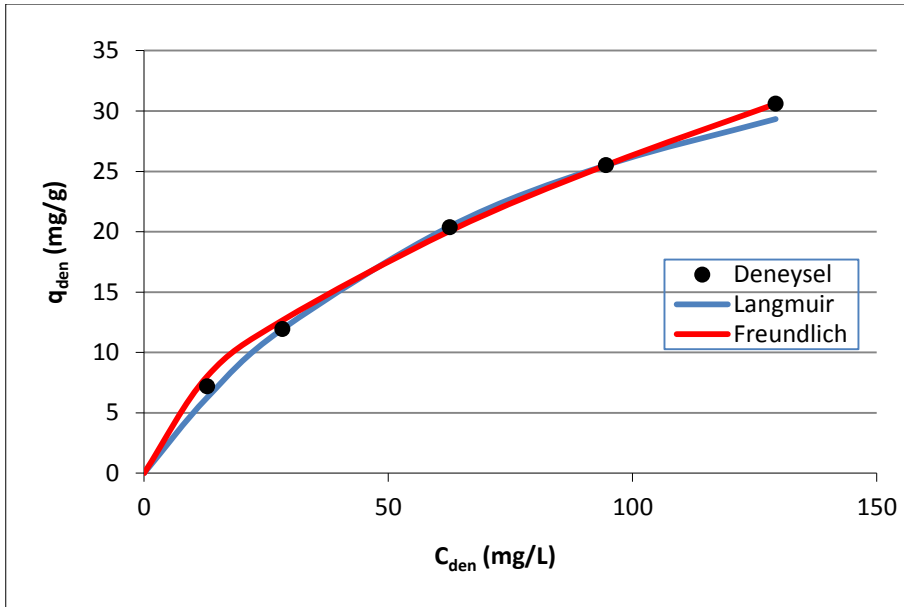
C_F (mg/L)	M_{top} (mg)	q_{top} (mg)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	$C_{den,kolon}$ (mg/L)	% P
25,4	73,2	35,9	7,2	12,9	49,1
50,1	137,1	59,6	11,9	28,3	43,5
103,0	259,6	101,8	20,4	62,6	39,2
150,0	345,6	127,6	25,5	94,6	36,9
200,1	432,2	152,9	30,6	129,3	35,4

5.2.1.4. Farklı Besleme Remazol Black B Derişimlerinde Adsorpsiyon İzoterm Değerlerinin Bulunarak İzoterm Sabitlerinin Saptanması

Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon sisteminde Remazol Black B'nin PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine adsorpsiyonunda, denge durumunda birim adsorplayıcı kütesine adsorplanmış RBB miktarıyla çözelti içindeki RBB konsantrasyonu arasındaki dengeyi tanımlamak için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak, doğrusal olmayan regresyon metoduyla model sabitleri tespit edilmiştir. Saptanan model sabit değerleri Çizelge 5.51.'de verilmiştir. Model sabitleri ile hesaplanmış $q_{den,kolon}$ verileri yardımıyla her modele ait oluşturulan izoterm grafikleri deneysel noktalar ile aynı grafikte Şekil 5.51.'de verilmiştir. Çizelge ve şekilden sürekli sistem dolgulu kolon dengesinin Langmuir modeli ile daha iyi uyum sağladığı gözlenmektedir. Bu model için en yüksek kolon kapasitesi verisi 49,62 mg/g şeklinde saptanmıştır.

Çizelge 5.51. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, oluşturulan Langmuir-Freundlich model sabit değerleri (T=25°C, Q=1,2 mL/dk, pH=7.0, W=5.0 g).

Langmuir			Freundlich		
Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F [(mg/g).(L/mg) ^{1/n}]	n	R^2
49,62	0,010	0,9958	2,07	1,87	0,9899



Şekil 5.51. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin deneysel $q_{den,kolon}$ verileriyle karşılaştırılması (T=25°C, Q=1,2 mL/dk, pH=7.0, W=5.0 g).

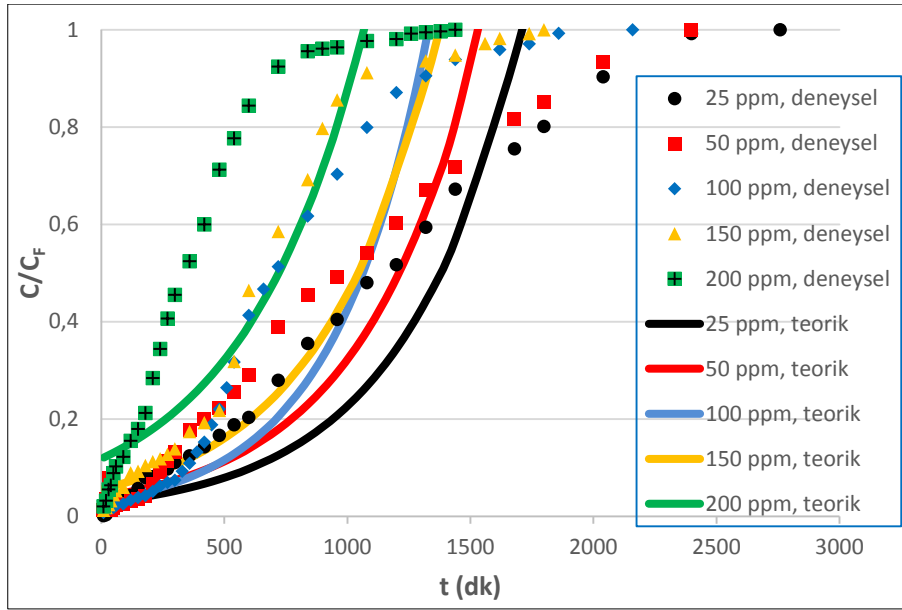
5.2.1.5. Farklı Remazol Black B Besleme Konsantrasyonlarında Kırılma Eğrisi Verilerinin Tahmini ile Kolona Ait Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

Adams-Bohart / Wolborska Modelleri

1,2 mL/dk akış hızı değerinde ve çeşitli Remazol Black B giriş konsantrasyonlarında $\ln(C/C_F)$ 'e karşı t grafiklerinden elde edilen Adams-Bohart ile Wolborska modellerine ait kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.52.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden de görüleceği üzere Adams-Bohart modeli ile saptanan k_{AB} değerleri ile Wolborska modeli ile saptanan β_a/N_o verilerinin birbirlerine eşit çıkması, Wolborska modelinin Adams-Bohart modeli şekline dönüştüğünü belirtmektedir. Modellerde N_o verileri yükselen derişim değeri ile birlikte artmakta, k_{AB} ve β_a/N_o değerleriyse azalmaktadır. Kirletici konsantrasyonunun artması sonucu azalan uyum katsayıları, Adams-Bohart (ya da Wolborska) modelinin, düşük derişimlerde sistemi daha uyumlu şekilde tanımladığını göstermektedir. Saptanan kinetik sabitlerle hesaplanan C/C_F değerlerinin, t ile grafikte gösterilmesiyle teorik kırılma eğrisi verileri bulunmuş ve Şekil 5.52.'de deneysel kırılma eğrisi verileriyle beraber sunulmuştur.

Çizelge 5.52. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, çeşitli giriş RBB konsantrasyonlarında Adams-Bohart ve Wolborska modelleri ile bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması ($T=25^\circ\text{C}$, $Q=1,2$ mL/dk, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0$ g).

C_F (mg/L)	Adams-Bohart Modeli			Wolborska Modeli		
	$k_{AB} \times 10^5$ (L/mg.dk)	N_o (mg/L)	R^2	β_a (1/dk)	N_o (mg/L)	$\beta_a / N_o \times 10^5$ (L/mg.dk)
25,4	7,87	5629	0,7581	0,443	5629	7,87
50,1	3,79	10321	0,7873	0,391	10321	3,79
103,0	1,84	18125	0,7329	0,334	18125	1,84
150,0	1,20	25769	0,7120	0,309	25769	1,20
200,1	0,90	28600	0,5976	0,257	28600	0,90



Şekil 5.52. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı besleme RBB derişimlerinde Adams-Bohart (ya da Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $Q=1,2 \text{ mL/dk}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0 \text{ g}$).

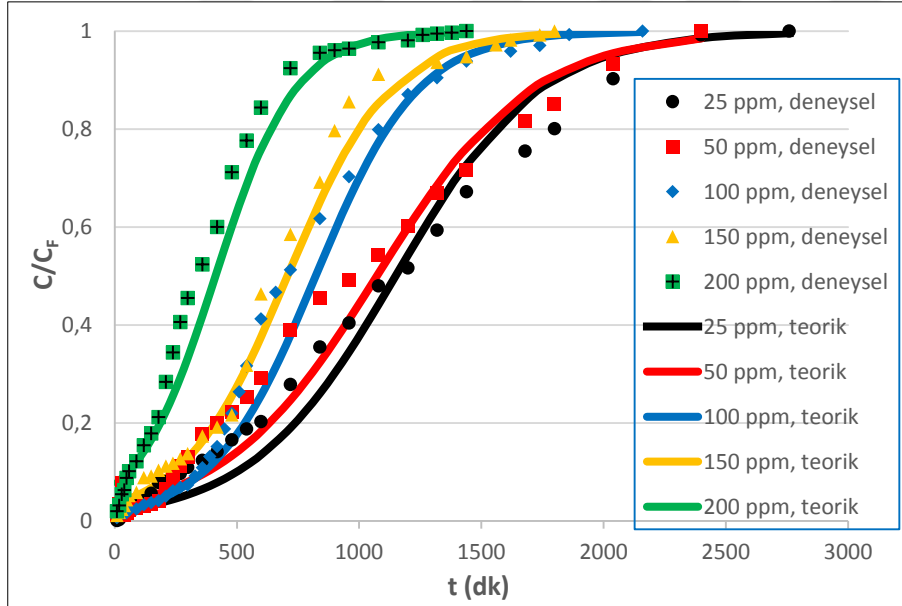
Thomas Modeli

1,2 mL/dk akış hızı ile çeşitli Remazol Black B giriş konsantrasyonlarında $\ln((C_F/C)-1)$ ile V doğrusundan oluşturulan Thomas modeline ait kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.53.'de karşılaştırılmıştır. Çizelge değerlendirildiğinde giriş RBB konsantrasyonunun artması ile k_{Th} verilerinin düştüğü ve q_0 değerinin yükseldiği belirlenmiştir.

Yüksek korelasyon katsayıları ile q_0 verilerinin deneysel $q_{den,kolon}$ verilerine yakın olarak bulunması, bu modelin PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonuna tüm besleme derişimlerinde oldukça iyi uyum sağladığını belirtmektedir. Saptanan kinetik sabitlerle bulunan C/C_F değerlerinin t 'lere karşı grafikte yer almasıyla, her bir akış hızı için teorik-kırılma eğri verileri bulunmuş ve Şekil 5.53.'de deneysel kırılma eğrisi verileriyle beraber sunulmuştur. Bu teorik eğrilerden de modelin deneysel kırılma eğrilerine yakın olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.53. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, farklı RBB besleme konsantrasyonlarında Thomas modeli için bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması (T=25°C, Q=1,2 mL/dk, pH=7.0, W=5.0 g).

C_F (mg/L)	Thomas Modeli			
	$k_{Th} \times 10^5$ (mL/mg.dk)	q_0 (mg/g)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	R^2
25,4	14,01	7,1	7,2	0,9327
50,1	8,40	11,1	11,9	0,9693
103,0	3,91	19,8	20,4	0,9586
150,0	2,78	25,8	25,5	0,9574
200,1	1,94	30,3	30,6	0,9226



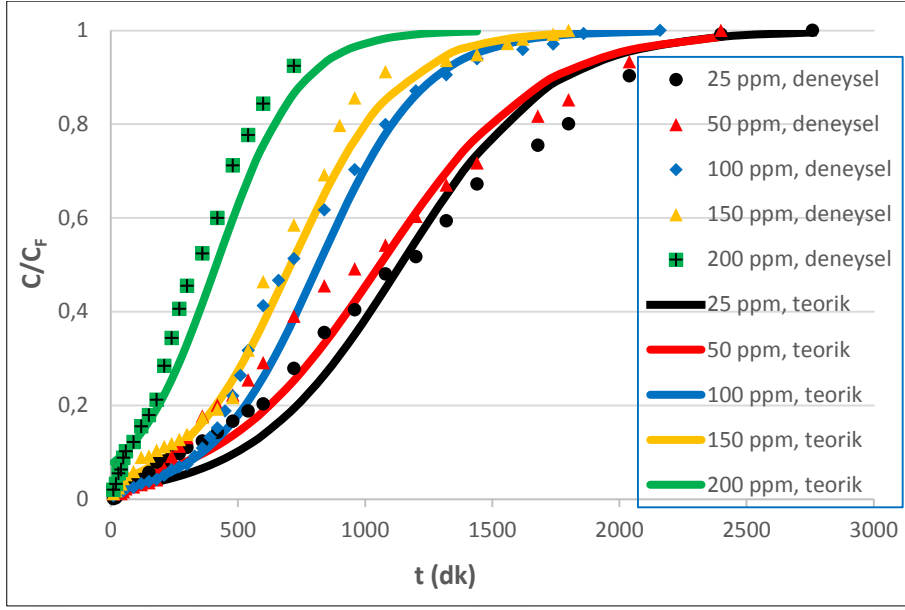
Şekil 5.53. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı besleme RBB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması (T=25°C, Q=1,2 mL/dk, pH=7.0, W=5.0 g).

Yoon-Nelson Modeli

1,2 mL/dk akış hızı ile çeşitli Remazol Black B besleme konsantrasyonlarında $\ln(C/(C_F-C))$ 'ye karşı t doğrularının kullanılmasıyla elde edilen Yoon-Nelson modellerine ait kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.54.'de karşılaştırılmıştır. Çizelge incelendiğinde besleme RBB derişimi artmasıyla k_{YN} değerlerinin arttığı ve τ_{teo} değerinin azaldığı görülmektedir. Yine çizelgeden deneysel τ_{den} değerlerinin teorik τ_{teo} değerlerine oldukça yakın olduğu da görülmektedir. Bulunan kinetik sabitlerin kullanılmasıyla bulunan C/C_F değerlerinin, t 'ye karşı grafikte verilmesiyle tüm konsantrasyon değerlerindeki teorik kırılma eğrileri oluşturulmuş ve Şekil 5.54.'de deneysel kırılma eğrisi verileriyle mukayese edilmiştir. Yoon-Nelson modelinin de tüm Remazol Black B besleme konsantrasyonlarında kırılma eğrisi verilerini son derece iyi tahmin ettiği söylenebilir.

Çizelge 5.54. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonu için, çeşitli giriş RBB konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının mukayese edilmesi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $Q=1,2$ mL/dk, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0$ g).

C_F (mg/L)	Yoon-Nelson Modeli			
	k_{YN} (1/dk)	τ_{teo} (dk)	τ_{den} (dk)	R^2
25,4	0,0036	1156	1200	0,9327
50,1	0,0042	928	962	0,9693
103,0	0,0040	805	780	0,9586
150,0	0,0042	713	710	0,9574
200,1	0,0051	480	357	0,9226

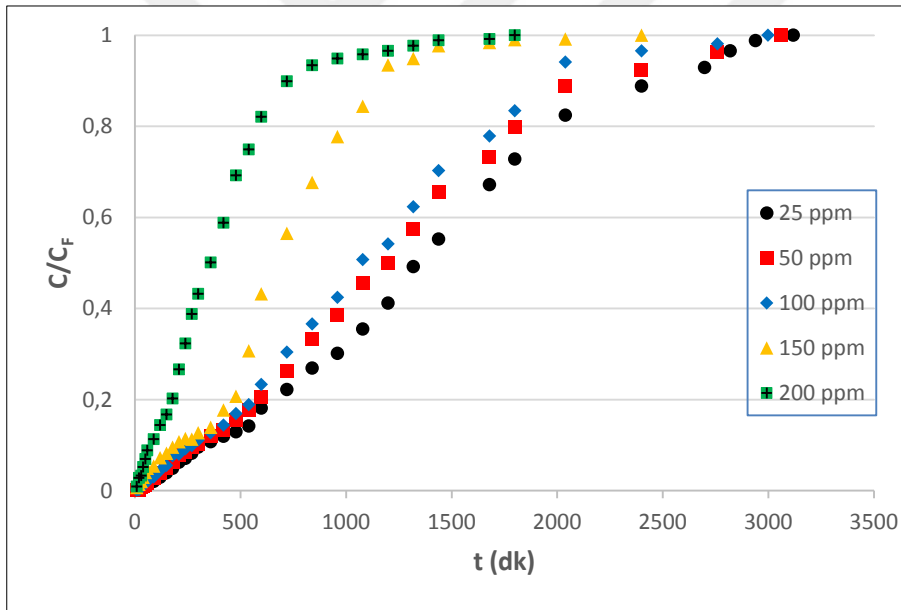


Şekil 5.54. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine Remazol Black B adsorpsiyonunda, farklı besleme RBB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $Q=1,2 \text{ mL/dk}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0 \text{ g}$).

5.2.2. Fenol Adsorpsiyonu

5.2.2.1. Beslemedeki Fenol Konsantrasyon Etkisi

Sürekli düzende çalıştırılan dolgulu kolon sisteminde PEI ile kimyasal modifikasyonla elde edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbent taneciklerine fenol adsorpsiyonu için, besleme kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasite ve kolon performans değerleri üzerindeki etkileri 1,2 mL/dk akış hızı ile pH 7.0 değerinde ve 25-200 mg/L aralığında farklılaşan fenol giriş konsantrasyonlarında araştırılmış, oluşturulan kırılma eğrisi verileri Şekil 5.55.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde besleme fenol konsantrasyonunun artması ile kırılma eğrilerinin dik hale geldiği ve kırılma noktasına önce ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 5.55. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için, PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde oluşturulan kırılma eğrisi verileri (T=25°C, pH=7.0, W=5.0 g).

Deneysel çalışmalardaki tüm besleme konsantrasyonlarında oluşturulan toplam ve dengede birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarları ile % kolon performans verileri Çizelge 5.55.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden,

besleme fenol derişimi arttıkça denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarlarının artması, kolon performansının azalması gözlenmektedir.

Çizelge 5.55. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonu için, farklı besleme konsantrasyonlarında bulunan kolona sevk edilen toplam fenol miktarlarının (M_{top}) toplam/dengede adsorplanan fenol miktarlarının (q_{top} , $q_{den,kolon}$), denge durumunda adsorplanmadan kalan fenol derişimleri ($C_{den,kolon}$) ile kolonun performans değerlerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}C$, $Q=1,2$ mL/dk, $pH=7.0$, $W=5.0$ g).

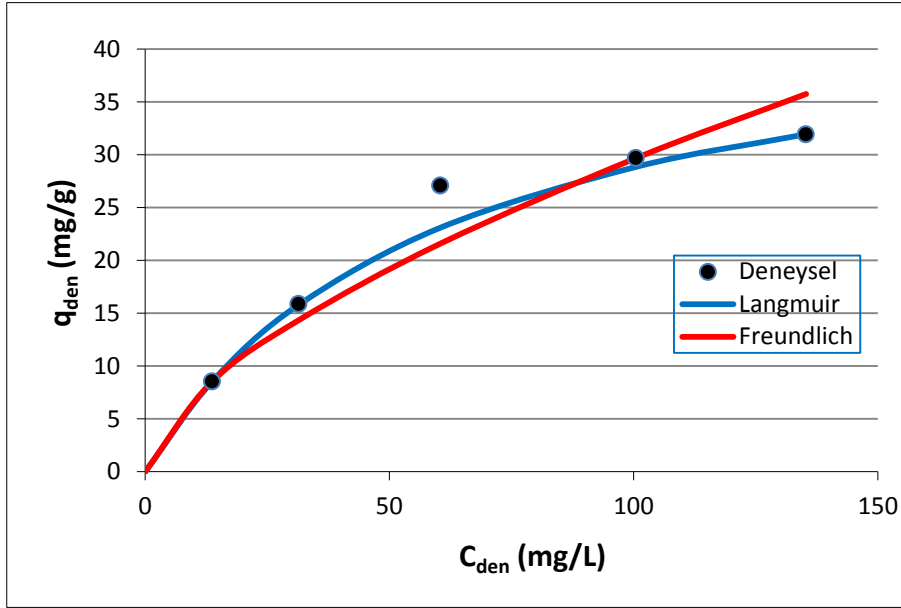
C_F (mg/L)	M_{top} (mg)	q_{top} (mg)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	$C_{den,kolon}$ (mg/L)	% P
25,0	93,6	42,6	8,5	13,6	45,6
53,0	194,6	79,4	15,9	31,4	40,8
98,0	352,8	135,5	27,1	60,4	38,4
152,0	437,8	148,5	29,7	100,5	33,9
200,0	432,0	159,8	32,0	126,0	37,0

5.2.2.2. Farklı Besleme Fenol Derişimlerinde Adsorpsiyon İzoterm Değerlerinin Bulunarak İzoterm Sabitlerinin Saptanması

Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon sisteminde fenolün PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine adsorpsiyonunda, denge durumunda birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarıyla çözelti içinde kalmış fenol konsantrasyonu arasındaki dengeyi tanımlamak için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak, doğrusal olmayan regresyon metoduyla model sabitleri tespit edilmiştir. Saptanan model sabit değerleri Çizelge 5.56.'da verilmiştir. Model sabitleri ile hesaplanmış $q_{den,kolon}$ verileriyle yardımıyla her modele ait oluşturulan izoterm grafikleri deneysel noktalar ile aynı grafikte Şekil 5.56.'da verilmiştir. Çizelge ve şekilden sürekli sistem dolgulu kolon dengesinin Langmuir modeli ile daha iyi uyum sağladığı gözlenmektedir. Bu model için kolona ait en yüksek kolon kapasite değeri 46,24 mg/g'dır.

Çizelge 5.56. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonu için, oluşturulan Langmuir-Freundlich model sabit değerleri (T=25°C, Q=1,2 mL/dk, pH=7.0, W=5.0 g).

Langmuir			Freundlich		
Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F [(mg/g).(L/mg) ^{1/n}]	n	R^2
46,24	0,016	0,9714	1,81	1,72	0,9102



Şekil 5.56. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin deneysel $q_{den,kolon}$ verileriyle karşılaştırılması (T=25°C, Q=1,2 mL/dk, pH=7.0, W=5.0 g).

5.2.2.3. Farklı Fenol Besleme Konsantrasyonlarında Kırılma Eğrisi Verilerinin Tahmini ile Kolona Ait Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

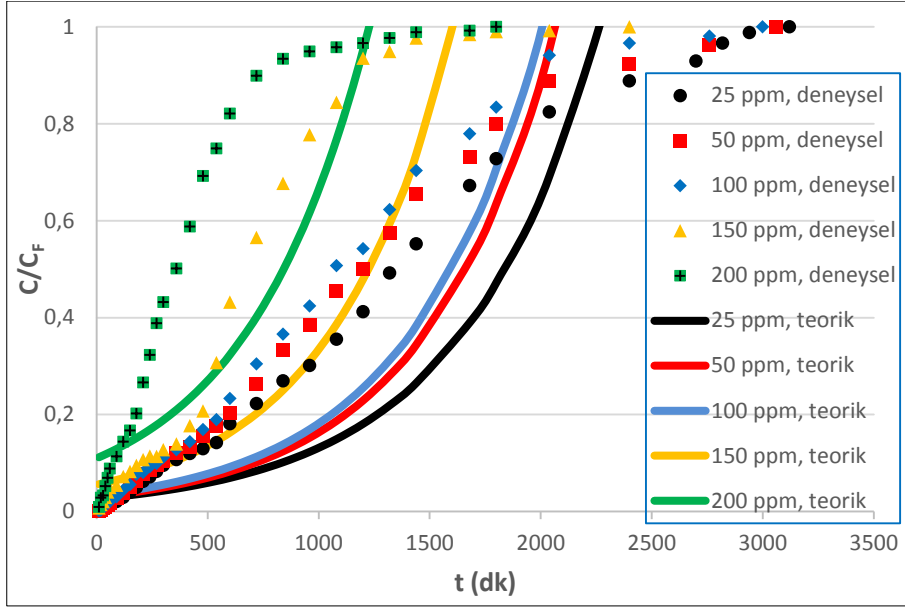
Adams-Bohart / Wolborska Modelleri

1,2 mL/dk akış hızı değerinde ve çeşitli fenol giriş konsantrasyonlarında $\ln(C/C_F)$ 'e karşı t grafiklerinden elde edilen Adams-Bohart ile Wolborska modellerine ait kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.57.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden de görüleceği üzere Adams-Bohart modeli ile

saptanan k_{AB} değerleri ile Wolborska modeli ile saptanan β_a/N_o verilerinin birbirlerine eşit çıkması, Wolborska modelinin Adams-Bohart modeli şekline dönüştüğünü belirtmektedir. Tüm modellerde N_o değerlerinin yükselen derişim değeri ile birlikte artmakta, k_{AB} ve β_a/N_o değerleriyse azalmaktadır. Kirletici konsantrasyonunun artması sonucu azalan uyum katsayıları, Adams-Bohart (ya da Wolborska) modelinin, düşük derişimlerde sistemi daha uyumlu şekilde tanımladığını göstermektedir. Saptanan kinetik sabitlerle hesaplanan C/C_F değerlerinin, t ile grafikte gösterilmesiyle teorik kırılma eğrisi verileri bulunmuş ve Şekil 5.57. üzerinde deneysel kırılma eğrisi verileriyle beraber sunulmuştur.

Çizelge 5.57. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonu için, çeşitli giriş fenol konsantrasyonlarında Adams-Bohart ve Wolborska modelleri ile bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması ($T=25^\circ\text{C}$, $Q=1,2 \text{ mL/dk}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0 \text{ g}$).

C_F (mg/L)	Adams-Bohart Modeli			Wolborska Modeli		
	$k_{AB} \times 10^5$ (L/mg.dk)	N_o (mg/L)	R^2	β_a (1/dk)	N_o (mg/L)	$\beta_a / N_o \times 10^5$ (L/mg.dk)
25,0	6,40	6674	0,6593	0,427	6674	6,40
53,0	3,21	12888	0,6203	0,413	12888	3,21
98,0	1,73	23098	0,6095	0,402	23098	1,73
152,0	1,18	28765	0,7167	0,341	28765	1,18
200,0	0,90	28874	0,5641	0,260	28874	0,90



Şekil 5.57. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonunda, farklı besleme fenol derişimlerinde Adams-Bohart (ya da Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $Q=1,2 \text{ mL/dk}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0 \text{ g}$).

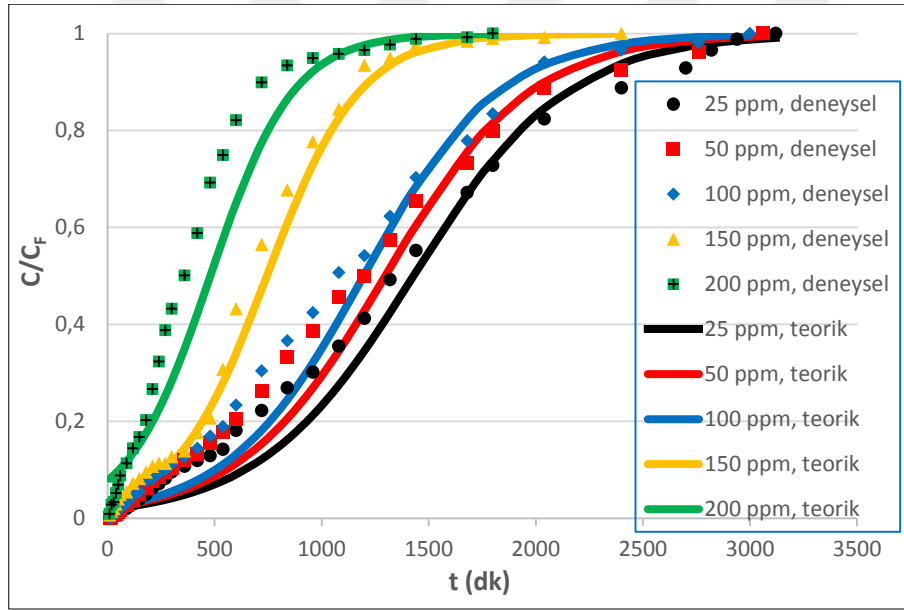
Thomas Modeli

1,2 mL/dk akış hızı ile çeşitli fenol giriş konsantrasyonlarında $\ln((C_F/C)-1)$ ile V doğrusundan oluşturulan Thomas modeline ait kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.58. üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelgenin incelenmesi ile giriş fenol konsantrasyonunun artması sonucu k_{Th} verilerinin düştüğü ve q_0 değerinin yükseldiği izlenmektedir.

Yüksek korelasyon katsayıları ile q_0 verilerinin deneysel $q_{den,kolon}$ verilerine yakın olarak bulunması, bu modelin PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonuna tüm besleme derişimlerinde oldukça iyi uyum sağladığını belirtmektedir. Saptanan kinetik sabitlerle bulunan C/C_F değerlerinin t 'lere karşı grafikte yer almasıyla, her bir akış hızı için teorik kırılma eğri verileri bulunmuş ve Şekil 5.58.'de deneysel kırılma eğrisi verileriyle beraber sunulmuştur. Bu teorik eğrilerden de modelin deneysel kırılma eğrilerine iyi uyum sağladığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.58. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonu için, farklı fenol besleme konsantrasyonlarında Thomas modeli için bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $Q=1,2 \text{ mL/dk}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0 \text{ g}$).

C_F (mg/L)	Thomas Modeli			
	$k_{Th} \times 10^5$ (mL/mg.dk)	q_0 (mg/g)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	R^2
25,0	11,15	8,6	8,5	0,8851
53,0	5,58	16,5	15,9	0,8478
98,0	3,23	28,1	27,1	0,8704
152,0	3,04	27,1	29,7	0,9686
200,0	2,58	23,0	32,0	0,9089



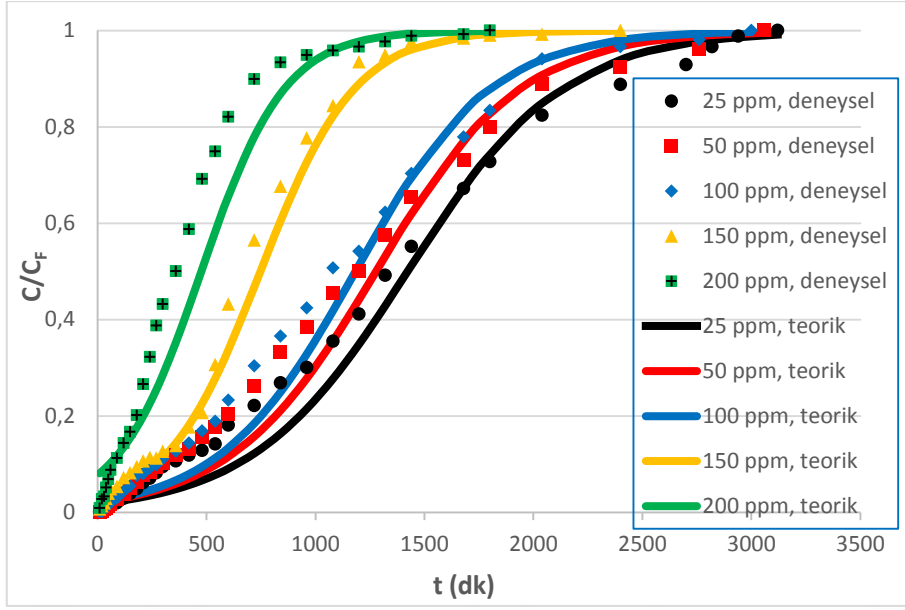
Şekil 5.58. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonunda, farklı besleme fenol derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $Q=1,2 \text{ mL/dk}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0 \text{ g}$).

Yoon-Nelson Modeli

1,2 mL/dk akış hızı ile çeşitli fenol giriş konsantrasyonlarında $\ln(C/(C_F-C))$ 'ye karşı t doğrularının kullanılmasıyla elde edilen Yoon-Nelson modellerine ait kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.59.'da karşılaştırılmıştır. Çizelge incelendiğinde besleme fenol derişimi artmasıyla k_{YN} değerlerinin arttığı ve τ_{teo} değerinin azaldığı görülmektedir. Yine çizelgeden deneysel τ_{den} değerlerinin teorik τ_{teo} değerlerine oldukça yakın olduğu da görülmektedir. Bulunan kinetik sabitlerin kullanılmasıyla bulunan C/C_F değerlerinin, t 'ye karşı grafikte verilmesiyle tüm konsantrasyon değerlerindeki teorik kırılma eğrileri oluşturulmuş ve Şekil 5.59. üzerinde deneysel kırılma eğrisi verileriyle mukayese edilmiştir. Yoon-Nelson modelinin de tüm fenol besleme konsantrasyonlarında kırılma eğrisi verilerini son derece iyi tahmin ettiği söylenebilir.

Çizelge 5.59. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonu için, çeşitli giriş fenol konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının mukayese edilmesi ($T=25^\circ\text{C}$, $Q=1,2$ mL/dk, $pH=7.0$, $W=5.0$ g).

C_F (mg/L)	Yoon-Nelson Modeli			
	k_{YN} (1/dk)	τ_{teo} (dk)	τ_{den} (dk)	R^2
25,0	0,0028	1422	1330	0,8851
53,0	0,0030	1278	1254	0,8478
98,0	0,0032	1183	1203	0,8704
152,0	0,0046	747	728	0,9686
200,0	0,0052	476	493	0,9089

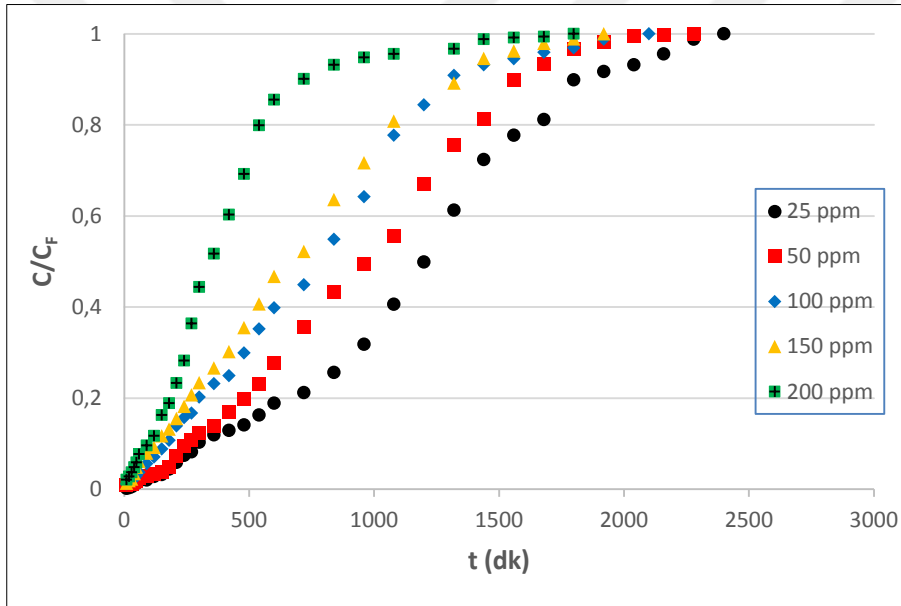


Şekil 5.59. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine fenol adsorpsiyonunda, farklı besleme fenol derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $Q=1,2 \text{ mL/dk}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0 \text{ g}$).

5.2.3. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu

5.2.3.1. Besleme Kadmiyum(II) Konsantrasyon Etkisi

Sürekli düzende çalıştırılan dolgulu kolon sisteminde PEI ile kimyasal modifikasyonla elde edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbent taneciklerine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, besleme kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasite ve kolon performans değerleri üzerindeki etkileri 1.2 mL/dk besleme akış hızı ile pH 7.0 değerinde, 25 ila 200 mg/L aralığında farklılaşan kadmiyum(II) giriş konsantrasyonlarında çalışılmış, oluşturulan kırılma eğrisi verileri Şekil 5.60.'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde giriş kadmiyum(II) konsantrasyonunun artması ile kırılma eğrilerinin dik hale geldiği ve kırılma noktasına daha önce ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 5.60. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için, PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompoziti ile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çeşitli giriş konsantrasyonlarında oluşturulan kırılma eğrisi verileri (T=25°C, pH=7.0, W=5.0 g).

Deneysel çalışmalardaki tüm besleme konsantrasyonlarında oluşturulan toplam ve dengede birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarları ile % kolon performans verileri Çizelge 5.60. üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelge incelendiğinde, giriş kadmiyum(II) konsantrasyonunun artmasıyla denge birim

adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarlarının artması, kolon performansının azalması gözlenmektedir.

Çizelge 5.60. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, farklı besleme konsantrasyonlarında bulunan kolona sevk edilen toplam kadmiyum(II) miktarlarının (M_{top}) toplam/dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarlarının (q_{top} , $q_{den,kolon}$), denge durumunda adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) derişimleri ($C_{den,kolon}$) ile kolonun performans değerlerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}C$, $Q=1,2$ mL/dk, $pH=7.0$, $W=5.0$ g).

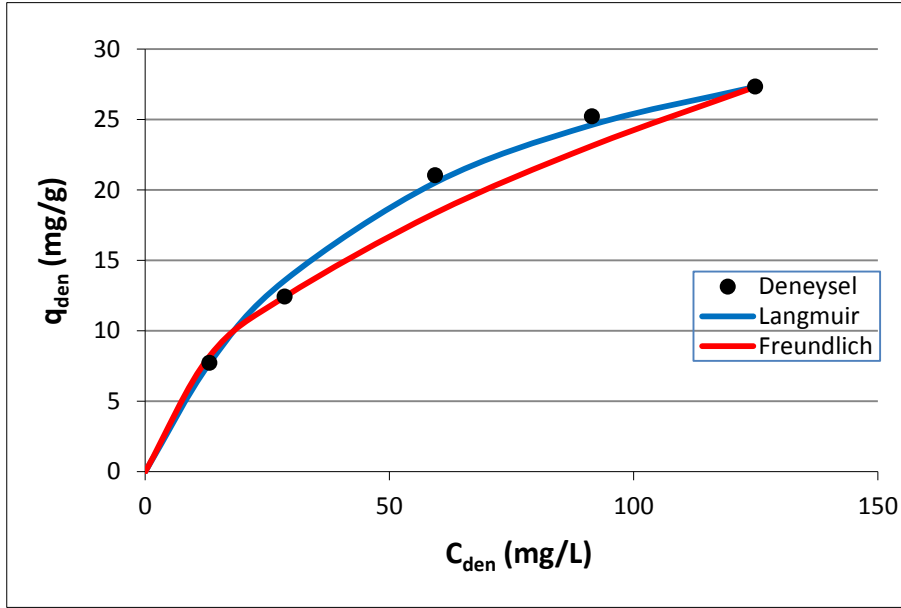
C_F (mg/L)	M_{top} (mg)	q_{top} (mg)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	$C_{den,kolon}$ (mg/L)	% P
24,9	82,5	38,6	7,7	13,2	46,8
50,2	144,6	62,1	12,4	28,6	43,0
100,0	259,3	105,2	21,0	59,4	40,6
149,9	323,8	126,1	25,2	91,5	39,0
204,1	352,5	136,7	27,3	124,9	38,8

5.2.3.2. Farklı Besleme Kadmiyum(II) Derişimlerinde Adsorpsiyon İzoterm Değerlerinin Bulunarak İzoterm Sabitlerinin Saptanması

Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon sisteminde kadmiyum(II)'nin PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine adsorpsiyonunda, denge durumunda birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarıyla çözelti içinde kalmış kadmiyum(II) konsantrasyonu arasındaki dengeyi tanımlamak için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak, doğrusal olmayan regresyon metoduyla model sabitleri tespit edilmiştir. Saptanan model sabit değerleri Çizelge 5.61.'de verilmiştir. Model sabitleri ile hesaplanmış $q_{den,kolon}$ verileriyle yardımıyla her modele ait oluşturulan izoterm grafikleri deneysel noktalar ile aynı grafikte Şekil 5.61.'de verilmiştir. Çizelge ve şekilden sürekli sistem dolgulu kolon dengesinin Langmuir modeli ile daha iyi uyum sağladığı gözlenmektedir. Bu model için en yüksek kolon kapasitesi 39,05 mg/g şeklinde hesaplanmıştır.

Çizelge 5.61. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, oluşturulan Langmuir-Freundlich model sabit değerleri (T=25°C, Q=1,2 mL/dk, pH=7.0, W=5.0 g).

Langmuir			Freundlich		
Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F $((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	n	R^2
39,05	0,019	0,9945	1,66	1,59	0,9756



Şekil 5.61. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin deneysel $q_{\text{den,kolon}}$ verileriyle karşılaştırılması (T=25°C, Q=1,2 mL/dk, pH=7.0, W=5.0 g).

5.2.3.3. Farklı Kadmiyum(II) Besleme Konsantrasyonlarında Kırılma Eğrisi Verilerinin Tahmini ile Kolona Ait Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

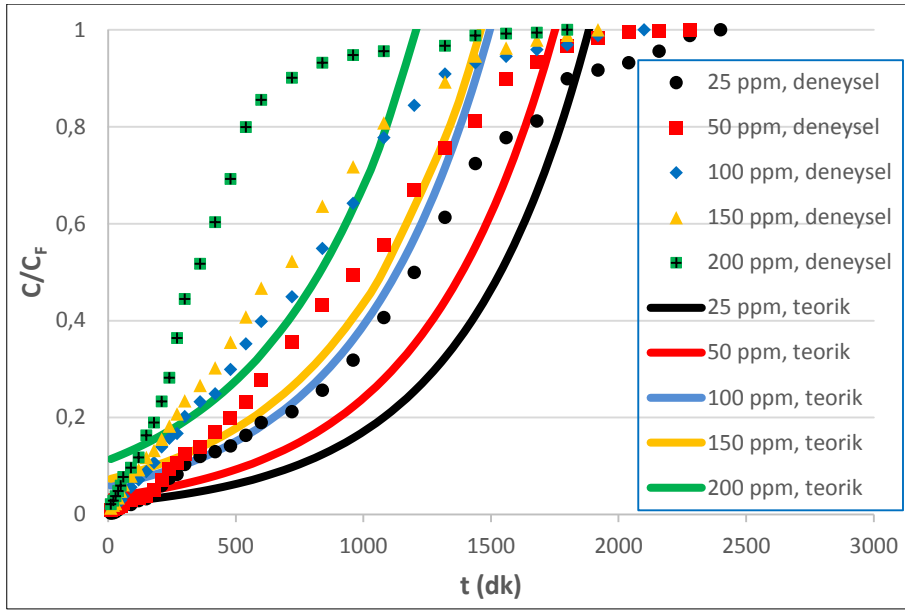
Adams-Bohart / Wolborska Modelleri

1,2 mL/dk akış hızı değerinde ve çeşitli kadmiyum(II) giriş konsantrasyonlarında $\ln(C/C_F)$ 'e karşı t grafiklerinden elde edilen Adams-Bohart ile Wolborska modellerine ait kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.62.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden de görüleceği üzere Adams-Bohart modeli ile saptanan k_{AB} değerleri ile Wolborska modeli ile saptanan β_a/N_o verilerinin

birbirlerine eşit çıkması, Wolborska modelinin Adams-Bohart modeline dönüştüğünü belirtmektedir. Modellerde N_0 verileri artmakta olan derişim değeri ile birlikte artmakta, k_{AB} ve β_a/N_0 değerleriyse azalmaktadır. Kirletici konsantrasyonunun artması sonucu azalan uyum katsayıları, Adams-Bohart (ya da Wolborska) modelinin, düşük derişimlerde sistemi daha uyumlu şekilde tanımladığını göstermektedir. Saptanan kinetik sabitlerle hesaplanan C/C_F değerlerinin, t ile grafiğe alınmasıyla teorik kırılma eğrisi verileri bulunmuş, Şekil 5.62. üzerinde deneysel kırılma eğrisi verileriyle beraber sunulmuştur.

Çizelge 5.62. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozite kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çeşitli giriş kadmiyum(II) konsantrasyonlarında Adams-Bohart ve Wolborska modelleri ile bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması ($T=25^\circ\text{C}$, $Q=1,2 \text{ mL/dk}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0 \text{ g}$).

C_F (mg/L)	Adams-Bohart Modeli			Wolborska Modeli		
	$k_{AB} \times 10^5$ (L/mg.dk)	N_0 (mg/L)	R^2	β_a (1/dk)	N_0 (mg/L)	$\beta_a / N_0 \times 10^5$ (L/mg.dk)
24,9	8,43	5001	0,6618	0,422	5001	8,43
50,2	4,18	9090	0,7720	0,380	9090	4,18
100,0	2,60	15638	0,7899	0,406	15638	2,60
149,9	1,40	24180	0,7871	0,339	24180	1,40
204,1	0,98	25607	0,6583	0,251	25607	0,98



Şekil 5.62. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme kadmiyum(II) derişimlerinde Adams-Bohart (ya da Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $Q=1,2 \text{ mL/dk}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0 \text{ g}$).

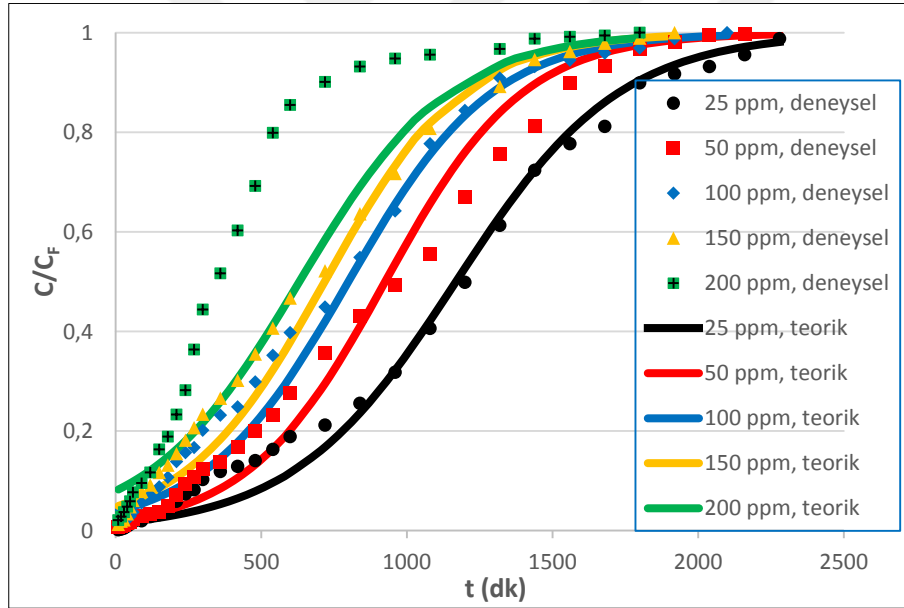
Thomas Modeli

1,2 mL/dk akış hızı ile çeşitli kadmiyum(II) besleme konsantrasyonlarında $\ln((C_F/C)-1)$ ile V doğrusundan oluşturulan Thomas modeline ait kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.63.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden giriş kadmiyum(II) konsantrasyonlarının artması ile k_{Th} verilerinin düştüğü ve q_0 değerinin yükseldiği izlenmektedir.

Yüksek korelasyon katsayıları ile q_0 verilerinin deneysel $q_{den,kolon}$ verilerine yakın olarak bulunması, bu modelin PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunu tüm besleme derişimlerinde oldukça iyi uyum sağladığını belirtmektedir. Saptanan kinetik sabitlerle bulunan C/C_F değerlerinin t 'lere karşı grafikte yer almasıyla, her bir akış hızı için teorik kırılma eğri verileri bulunmuş ve Şekil 5.63.'de deneysel kırılma eğrisi verileriyle beraber sunulmuştur. Bu teorik eğrilerden de modelin deneysel kırılma eğrilerine uyum sağladığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.63. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, farklı kadmiyum(II) besleme konsantrasyonlarında Thomas modeli için bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının karşılaştırılması (T=25°C, Q=1,2 mL/dk, pH=7.0, W=5.0 g).

C_F (mg/L)	Thomas Modeli			
	$k_{Th} \times 10^5$ (mL/mg.dk)	q_o (mg/g)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	R^2
24,9	13,55	6,9	7,7	0,8687
50,2	6,29	12,9	12,4	0,9153
100,0	4,77	19,7	21,0	0,9751
149,9	3,14	25,4	25,2	0,9755
204,1	3,00	20,2	27,3	0,9669



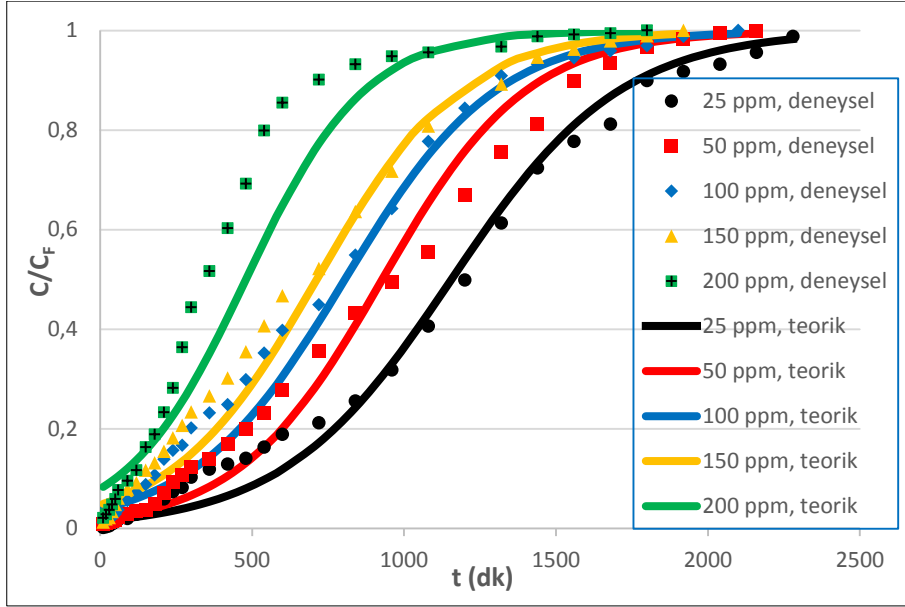
Şekil 5.63. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme kadmiyum(II) derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel kırılma eğrisi verilerinin karşılaştırılması (T=25°C, Q=1,2 mL/dk, pH=7.0, W=5.0 g).

Yoon-Nelson Modeli

1,2 mL/dk akış hızı ile çeşitli kadmiyum(II) besleme konsantrasyonlarında $\ln(C/(C_F-C))$ 'ye karşı t doğrularının kullanılmasıyla elde edilen Yoon-Nelson modellerine ait kinetik sabitlerle uyum sabitleri Çizelge 5.64.'de karşılaştırılmıştır. Çizelge incelendiğinde besleme kadmiyum(II) derişimi artmasıyla k_{YN} değerlerinin arttığı ve τ_{teo} değerinin azaldığı görülmektedir. Yine çizelgeden deneysel τ_{den} değerlerinin teorik τ_{teo} değerlerine oldukça yakın olduğu da görülmektedir. Bulunan kinetik sabitlerin kullanılmasıyla bulunan C/C_F değerlerinin, t 'ye karşı grafikte verilmesiyle tüm konsantrasyon değerlerindeki teorik kırılma eğrileri oluşturulmuş ve Şekil 5.64.'de deneysel kırılma eğrisi verileriyle mukayese edilmiştir. Yoon-Nelson modelinin de tüm kadmiyum(II) besleme konsantrasyonlarında kırılma eğrisi verilerini son derece iyi tahmin ettiği söylenebilir.

Çizelge 5.64. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon kullanılarak PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompoziti ile kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çeşitli giriş kadmiyum(II) konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden bulunan kinetik sabitler ile uyum katsayılarının mukayese edilmesi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $Q=1,2$ mL/dk, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0$ g).

C_F (mg/L)	Yoon-Nelson Modeli			
	k_{YN} (1/dk)	τ_{teo} (dk)	τ_{den} (dk)	R^2
24,9	0,0034	1140	1190	0,8687
50,2	0,0032	1058	1100	0,9153
100,0	0,0048	817	825	0,9751
149,9	0,0047	707	702	0,9755
204,1	0,0061	415	367	0,9669



Şekil 5.64. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonu için, çeşitli giriş kadmiyum(II) konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modeli ile oluşturulan kırılma eğrileri ve deneysel kırılma eğrisi verilerinin mukayese edilmesi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $Q=1,2 \text{ mL/dk}$, $\text{pH}=7.0$, $W=5.0 \text{ g}$).

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmasında, endüstriyel atıksularda sıklıkla rastlanan Remazol Black B boyarmaddesi, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin aktif çamur adsorbentine, kil adsorbentine ve PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonları kesikli karıştırmalı sistemde ve kompozit adsorbente adsorpsiyonu sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolonda karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Yapılan bu tez çalışması ile organik ve inorganik özellikteki kirleticilerin gideriminde yeni özellikler içeren bir kompozit adsorbent önerilerek yeni bir yaklaşım getirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda her bir kirleticinin her bir adsorbente adsorpsiyon prosesi; kesikli karıştırmalı kaptaki başlangıç pH'ı ile başlangıç kirletici derişiminin, sürekli sistemde çalıştırılan kompozit adsorbent dolgulu kolonda ise besleme akış hızı ile besleme kirletici konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Tüm deneyler 25°C'da gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuç değerleri hız ile verimlilik parametreleri üzerinden karşılaştırılarak tüm sistemlerin sistemin matematik modellemeleri yapılmıştır.

Kesikli karıştırmalı kaptaki 100 mg/L başlangıç kirletici konsantrasyonunda, her bir kirletici ve adsorplayıcı için başlangıç pH'ının denge anında birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış kirletici miktarlarına etkileri incelenmiş, her bir sistem için en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin bulunduğu pH ve kapasite verileri Çizelge 6.1.'de mukayese edilmiştir.

Çizelge 6.1. Aktif çamur, kil ve PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbentlere Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) adsorpsiyonlarında en yüksek denge adsorpsiyon kapasitelerinin elde edildiği pH ve kapasite verileri ($C_0=100$ mg/L, $X_0=1.0$ g/L).

Kirletici Adsorbent	Remazol Black B		Fenol		Kadmiyum(II)	
	pH	q_{den}	pH	q_{den}	pH	q_{den}
Aktif Çamur	2.0	79,4	2.0	55,7	6.0	39,1
Kil	2.0	22,9	2.0	19,0	6.0	15,2
Kompozit Adsorbent	7.0	82,1	7.0	59,6	7.0	41,2

Çizelge incelendiğinde, aktif çamur ve kilin adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Remazol Black B ve fenol kirleticilerinde pH 2.0, kadmiyum(II) kirleticisi içinse pH 6.0 değerinde; aktif çamur-kil kompozit adsorbentle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise tüm kirleticiler için pH 7.0 değerinde en yüksek adsorpsiyon kapasitelerinin elde edildiği görülmektedir. Çizelgeden ayrıca PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbentin tüm kirleticiler için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu da gözlenmektedir.

Normal şartlarda katı halde sodyum tuzu şeklinde bulunan RBB boyarmaddesinin içerdiği iki adet reaktif sülfonat grubu $(SO_3)^{-2}$ sulu çözeltide ayrılarak, iki negatif yüklü bir anyon haline gelmektedir. Yüksek pH değerlerinde artan OH^- grupları ve anyonik boyarmadde iyonları ile aktif çamur yüzeyindeki negatif yüklerin elektrostatik itmesine bağlı olarak literatürle de uyumlu şekilde (Chu ve Chen, 2002; Büker, 2014) adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Düşük pH değerlerinde ise aktif çamur yüzeyinin pozitif yüklenmesiyle, boyarmadde anyonlarıyla adsorbent yüzeyi elektrostatik etkileşmekte ve yüksek kapasiteli adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

Montmorillonit kilinin, katyonik boyarmaddelerle oldukça iyi etkileşime girmesine karşın, hidrofilik karakterine ve negatif yüküne bağlı olarak anyonik boyarmaddelere düşük ilgisinin olduğu bilinmektedir. Düşük pH'larda ise kırılarak pozitif hale gelen kırık kil bölgelerinin anyonik boyarmadde adsorpsiyonunda etkili olduğu ve boyarmadde iyonlarının pozitif yüklenen kile yüzeyel olarak tutunduğu bilinmektedir (Errais ve ark., 2011; Chaari, 2019).

RBB adsorpsiyonuna benzer olarak fenol kirleticisinin aktif çamur adsorbentine adsorpsiyonunda da ortam pH değeri adsorpsiyon kapasitesini belirleyen en önemli parametredir. pH 2.0 değerinde aktif çamur yüzeyinde bulunan negatif yüklü gruplar azalarak pozitif yüklü gruplar artmakta ve bu durumda fenolik yapıda yer alan OH^- grubunun yüzey ile elektrostatik etkileşimine bağlı olarak adsorpsiyon en yüksek kapasiteye ulaşmaktadır (Aksu ve Yener, 1998; Gönen, 2000; Banat ve ark., 2000).

Montmorillonit kilinin şişme özelliği bulunmayan diğer killere göre (kaolinit ve illit) üstün şişme özelliği ve sulu ortamlarda ortaya çıkan yüksek yüzey alanına

bağlı olarak katmanlararası mikrogözeneklerle adsorpsiyon sağlaması sayesinde fenol gibi organik kirleticileri yüksek kapasitelerle adsorpladığı görülmektedir. Yine kilin hidrofobik özelliği, alifatik grupların varlığı ve lameller arası bölgedeki değişebilir katyonların yapısına (katmanlararası genişleme Ca^{+2} katyonlarında Na^{+1} iyonlarına oranla daha yüksektir) bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Aktif çamur adsorbentine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, negatif yüklü aktif çamur yüzeyleri ile pozitif yüklü kadmiyum(II) iyonları elektrostatik olarak etkileşmekte ve en yüksek adsorpsiyon pH 6.0'da gerçekleşmektedir. Düşük pH'larda ortamda bulunan hidronyum konsantrasyonun yükselmesine bağlı olarak kadmiyum(II) ile hidronyum iyon çiftleri yarışmakta ve adsorpsiyon azalmaktadır. 7'den yüksek pH değerlerinde ise OH^- iyonlarındaki artışa bağlı olarak kadmiyum(II) iyonlarının çökmesi söz konusu olmaktadır (Chantawong, 2004; Remenarova, 2012).

Kadmiyum(II) iyonlarının kil adsorbente adsorpsiyonunda ise, negatif yüke sahip kil yüzeylerinde düşük pH'larda yüzeyler artı değerlerde yüklenmekte ve pozitif yüklü kadmiyum(II) iyonlarını itmesi sonucunda adsorpsiyon azalmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise kil yapısında bulunan Na^+ iyonlarıyla kadmiyum(II) iyonlarının yer değiştirmesi ve elektrostatik çekimle adsorpsiyon artmaktadır. Kadmiyum(II) iyonları ayrıca kil yüzeyinde yer alan ligandları (genellikle oksijen) paylaşarak da bağlanmaktadır. Sonuçlar literatürle de uyumlu olup, pH 6.0'da en yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir (Etçi, 2008).

Son yıllarda adsorpsiyon kapasitesinin artırılması, adsorbent tanecik boyutunun büyütülmesi, adsorbent yapısının daha kararlı hale getirilmesi ve düşük pH'larda yüksek verimle gerçekleşen adsorpsiyonun yüksek pH'lara çekilmesi amacıyla kompozit adsorbentlerin üretilmesi ve çeşitli kimyasallarla yüzey modifikasyonun gerçekleştirilmesi önem kazanmıştır (Daud ve Hameed, 2010; Al-Khatib ve ark., 2012; Bhattacharyya, SenGupta ve Sarma, 2014). Bu tez çalışmasında da kurutulmuş aktif çamur adsorbenti ve kil adsorbenti bir arada kullanılarak ve polietilenimin (PEI) ile modifiye edilerek kompozit bir adsorbent elde edilmiş ve Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

Aktif çamur, sulu çözeltilerinde yüksek şişme özelliğine sahip montmorillonit kil katmanları arasına girerek aktif çamur-kil kompozit yapısını oluşturmaktadır. Ancak kompozit yapının adsorpsiyon uygulamalarında sağlam ve kararlı halini sürdürebilmesi için polietilenimin (PEI) ile modifiye edilmesi gerekmiştir. Aktif çamur-kil kompozit yapının üstünü saran ve tipik bir poliamin olan polietileniminin yapısında bulunan fonksiyonel amin grupları (temel olarak -NH ve -NH₂ grupları) nötral pH'larda pozitif yüklenmektedir. Anyonik aktif çamur ve yine anyonik kilden oluşan anyonik kompozit yapıya katyonik PEI katıldığında, PEI kompozit yüzeyi kaplayarak yapının katyonik karakter kazanmasını sağlamıştır. Bu durumda çok düşük pH değerlerinde gerçekleşen negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu pH 7.0 gibi çok daha yüksek pH değerlerine kaymıştır.

PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente anyonik boyarmadde RBB'nin adsorpsiyonunun en yüksek kapasiteyle pH 7.0'de gerçekleşmesi, negatif yüklü boyarmadde iyonlarının bu pH'da en yüksek pozitif yüke ve iyonik çekim gücüne sahip kompozit adsorbentle elektrostatik etkileşimi ve aralarında oluşturdukları hidrojen bağları ile açıklanabilir. Daha yüksek ve daha düşük pH'larda RBB iyonlarının kompozit adsorbente adsorpsiyonunun azalmasının nedeni ise kompozit adsorbent yüzeyindeki -NH₃ ve -OH gruplarının deprotonasyonu ile elektrostatik çekimin azalmasından kaynaklanmaktadır (Oei ve ark., 2009; Wong ve ark., 2019).

Yine pH 7'de PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbentinin fenolü en yüksek kapasiteyle adsorpladığı gözlenmiştir. Nötral çözeltilerde fenol, moleküler yapıda kalmakta olup, belirli bir oranda benzen-oksijen negatif iyonları oluşmaktadır. PEI zincirindeki azot atomlarının protonlaşma derecesi nötral çözeltilerde % 60 seviyesinde olup, kompozit yüzeyindeki PEI ile fenol arasında güçlü hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşim, adsorpsiyon mekanizmasının temelini oluşturmaktadır. RBB adsorpsiyonuna benzer olarak, kompozit adsorbentin daha düşük ve daha yüksek pH'lardaki fenol adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir. Farklı pH değerlerinde fenol ve PEI'nin farklı molekül şekilleri ve aralarında farklı etkileşimler oluşmaktadır. Asidik çözeltilerde, PEI zincirleri üzerindeki azot atomlarının büyük çoğunluğu protonlanmış durumdadır, dolayısıyla kompozit malzeme üzerindeki PEI ile fenol arasındaki hidrojen bağları zayıftır ve adsorpsiyon kapasitesi düşer. Bazik

çözeltilerde ise, PEI zinciri üzerindeki azot atomlarının çok daha az bir kısmı protonlaştığından, bu durumda daha da düşük fenol adsorpsiyon kapasitesi gözlenir (An ve Gao, 2008).

Deneysel sonuçlar, kadmiyum(II) iyonlarının PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente en yüksek kapasiteyle pH 7.0'de adsorplandığını göstermiştir. Çözeltide bulunan metal iyonlarına bağlı olarak adsorbent üzerindeki aktif grupların kimyasal halleri (protonlaşma derecesi) ve adsorbent yüzeyindeki yük dağılımı çözelti pH'ından önemli ölçüde etkilenmekte ve sonuç olarak adsorbentin hedef metal iyonuna ilgisi ve adsorpsiyon verimi değişmektedir. PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbent yüzeyinde PEI'den, aktif çamurdan ve kilden gelen çok sayıda amin, karboksil ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar bulunmakta olup, reaktif gruplar, çözelti ortam pH'ından etkilenmektedir. Kadmiyum(II) iyonları PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbenti tarafından adsorbe edildiğinde, yüzeydeki amin grupları ve oksijen içeren gruplar kadmiyum(II) iyonları ile kompleks oluşturmaktadır. Düşük pH değerlerinde yüzeydeki amin grupları fazla miktardaki H^+ varlığında protonlaşır ve kompleksleşme oluşmaz. Dolayısıyla elektrostatik itme sonucu düşük adsorpsiyon kapasitesi elde edilir. pH'ın yükselmesiyle ise serbest halde bulunan amin grupları artar, protonlar ile kadmiyum(II) iyonları arasındaki yarışmalı adsorpsiyon ile elektrostatik itme azalır ve adsorpsiyon kapasitesi artar. pH'ın 7'ye kadar artmasıyla yüzeydeki karboksil grupları da hidrolize olarak yüzeyin elektronegativitesini artırır, kadmiyum(II) iyonları ile adsorbent yüzeyindeki elektrostatik etkileşimin artmasıyla kompleksleşme güçlenir ve bu pH'da en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılır. pH'ın daha da artması ile kadmiyum(II) iyonlarının $Cd(OH)^+$ iyonlarına dönüşerek çökmesiyle adsorpsiyon kapasitesi azalır.

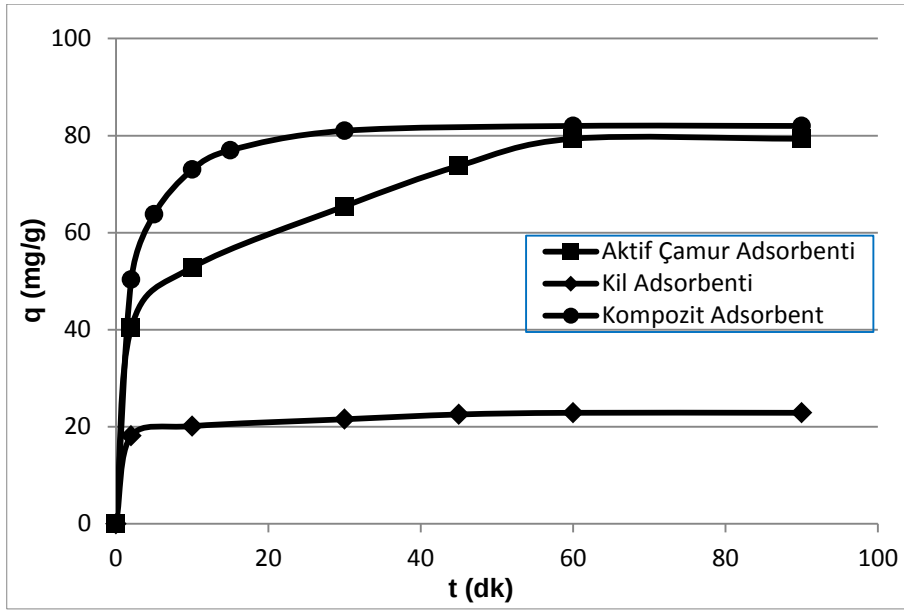
Her bir adsorbent için başlangıç Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) derişimlerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi araştırılmış ve literatürle uyumlu olarak (Banat ve ark., 2000; Balkaya ve Cesur, 2008; Yılmaz ve ark., 2011; Büker, 2014) her bir kirletici için derişimdeki 500 mg/L'ye kadar artışın, sürücü g   derişim farkının (ΔC) artmasıyla adsorbent-kirletici arasındaki iyonik g  c  ve etkileşimi arttırarak adsorpsiyon kapasitesini artırdığı g  zlenmiştir. Her bir adsorbent için farklı başlangıç bileşen konsantrasyonlarında alınan denge

birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanmış bileşen miktarları ile % giderim verileri Çizelge 6.2.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden tüm bileşen-adsorbent sistemleri için derişim arttıkça denge adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı, % verim değerlerinin ise azaldığı görölmektedir. Yine aynı çizelgeden PEI ile kimyasal modifiye edilen kompozit adsorbentin tüm kirleticiler için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu, Remazol Black B kirleticisinin ise tüm adsorbentler tarafından en yüksek kapasiteyle adsorplandığı gözlenmektedir. Kompozit adsorbentin yapısına katılan PEI'den dolayı yüzeyinde bulunan etkin adsorpsiyon bölgelerinin artmasıyla, yapısını oluşturan aktif çamur ve kilden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu değerlendirilmiştir.

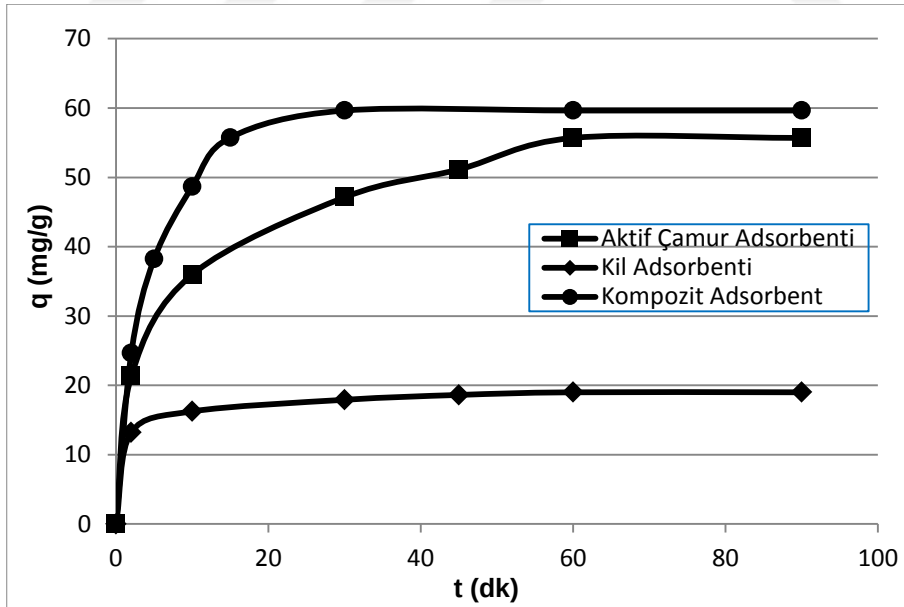
Her bir kirleticinin 100 mg/L başlangıç derişiminde aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve kompozit adsorbente adsorpsiyonunda oluşturulan birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kirletici miktarlarının zamana karşı değişim grafikleri ise Şekil 6.1., 6.2. ve 6.3.'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde genel olarak tüm kirleticilerin tüm adsorbentlere adsorpsiyonunda adsorpsiyonun hızlı bir şekilde gerçekleşerek kompozit adsorbent için 30-45 dakika içinde, aktif çamur ve kil adsorbentler için ise 60-90 dakika içinde dengeye gelindiği, tüm kirleticiler için kompozit adsorbentin en yüksek hız ve verimde adsorpsiyon yaptığı görölmektedir. Tüm kirleticilerin kil adsorbente adsorpsiyonunda adsorpsiyonun başta hızlı gerçekleşip zamanla çok az değişmesi adsorpsiyonun yüzey adsorpsiyonu olduğunu, tüm kirleticilerin aktif çamur ve kompozit adsorbente adsorpsiyonunda adsorpsiyonun başta hızla gerçekleşip dengeye ulaşana kadar artması ise adsorpsiyonda partikül içi difüzyonun da önemli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.2. Kesikli karıştırmalı kapta aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin adsorpsiyonunda, farklı başlangıç kirletici derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) miktarları ve % giderim değerleri.

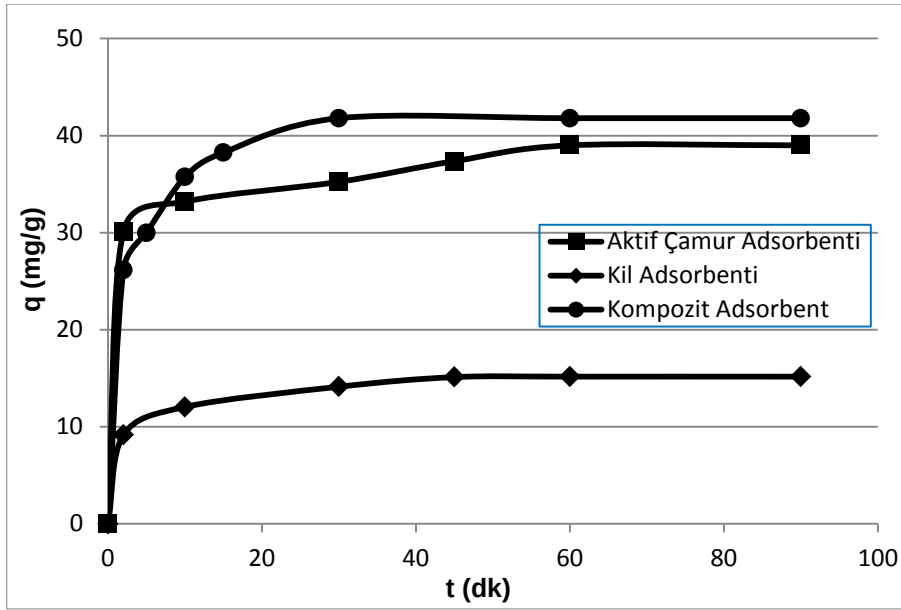
Aktif Çamur Adsorbent								
Remazol Black B			Fenol			Kadmiyum(II)		
C _o (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim	C _o (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim	C _o (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim
25,1	22,1	88,0	25,1	17,5	69,7	25,2	16,0	63,5
50,3	41,9	83,3	50,2	30,0	59,8	50,3	26,1	51,9
100,1	79,4	79,3	100,1	55,7	55,6	101,1	39,1	38,7
251,8	113,1	44,9	251,5	70,4	28,0	250,1	57,9	23,2
499,3	129,1	25,9	499,2	71,9	14,4	500,2	65,2	13,0
Kil Adsorbent								
Remazol Black B			Fenol			Kadmiyum(II)		
C _o (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim	C _o (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim	C _o (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim
24,9	13,9	55,8	25,0	10,3	41,2	24,9	7,8	31,3
51,1	18,6	36,4	50,0	13,5	27,0	50,1	11,0	21,9
100,0	22,9	22,9	101,2	19,0	18,8	100,2	15,2	15,2
250,2	28,6	11,4	250,0	23,7	9,5	250,1	18,1	7,2
500,9	33,1	6,6	501,0	25,3	5,0	500,2	20,5	4,1
PEI ile Modifiye Edilmiş Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbent								
Remazol Black B			Fenol			Kadmiyum(II)		
C _o (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim	C _o (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim	C _o (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim
25,6	23,1	90,2	25,0	20,5	82,0	25,0	12,4	49,4
50,3	44,2	87,9	50,0	36,1	72,2	50,0	21,9	43,8
101,0	82,1	81,3	101,8	59,6	58,6	101,0	41,2	39,8
252,2	128,6	51,0	250,7	90,5	36,1	251,2	69,2	27,5
502,3	142,3	28,3	500,2	100,1	20,0	500,5	80,5	16,1



Şekil 6.1. Remazol Black B'nin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, 100 mg/L başlangıç bileşen konsantrasyonunda oluşturulan birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış Remazol Black B miktarlarının zamana karşı değişim eğrisi.



Şekil 6.2. Fenolün aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, 100 mg/L başlangıç bileşen konsantrasyonunda oluşturulan birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış fenol miktarlarının zamana karşı değişim eğrisi.



Şekil 6.3. Kadmiyum(II)'nin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, 100 mg/L başlangıç bileşen konsantrasyonunda oluşturulan birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kadmiyum(II) miktarlarının zamana karşı değişim eğrisi.

Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, 100 mg/L başlangıç kirletici konsantrasyonunda oluşturulan başlangıç adsorpsiyon hız verileri, denge birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanmış kirletici miktar ile % adsorplanma verileri Çizelge 6.3.'de karşılaştırılmıştır. Çizelge incelendiğinde tüm kirleticilerin kompozit adsorbente en yüksek hızla, kil adsorbente ise en düşük hızla adsorplandığı gözlenmektedir. Yine aynı çizelgeden 100 mg/L başlangıç kirletici konsantrasyonunda ve tüm kirleticilerde bulunan en uygun çalışma pH değerinde RBB'nin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente, kompozit adsorbente adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasite değerleri sırasıyla 79,4 mg/g, 22,9 mg/g ve 82,1 mg/g şeklinde hesaplanmıştır. Fenolün aktif çamur adsorbente, kil adsorbente, PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasiteleri yine aynı çizelgeden sırasıyla 55,7 mg/g, 19,0 mg/g ve 59,6 mg/g şeklinde bulunmuştur. Kadmiyum(II)

iyonlarının aktif çamur adsorbente, kil adsorbente, PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda ise adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 39,1 mg/g, 15,2 mg/g ve 41,2 mg/g şeklinde tespit edilmiştir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde aktif çamur ve kilden PEI ile kimyasal modifikasyonla üretilen kompozit adsorbentin çalışılan her bir kirleticiyi adsorpsiyon kapasitesinin, yapıyı oluşturan bileşenlerin her bir kirleticiyi adsorpsiyon kapasitelerinin üzerinde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.3. Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda 100 mg/L başlangıç kirleticisi derişiminde elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızlarının, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kirleticisi miktarlarının ve % giderim değerlerinin karşılaştırılması.

Remazol Black B								
Aktif Çamur (pH=2)			Kil (pH=2)			Kompozit Adsorbent (pH=7)		
r_{ad} (mg/g.dk)	Q_{den} (mg/g)	% Giderim	r_{ad} (mg/g.dk)	Q_{den} (mg/g)	% Giderim	r_{ad} (mg/g.dk)	Q_{den} (mg/g)	% Giderim
1,24	79,4	79,3	0,20	22,9	22,9	2,69	82,1	81,3
Fenol								
Aktif Çamur (pH=2)			Kil (pH=2)			Kompozit Adsorbent (pH=7)		
r_{ad} (mg/g.dk)	Q_{den} (mg/g)	% Giderim	r_{ad} (mg/g.dk)	Q_{den} (mg/g)	% Giderim	r_{ad} (mg/g.dk)	Q_{den} (mg/g)	% Giderim
1,47	55,7	55,6	0,30	19,0	18,8	2,72	59,6	58,6
Kadmiyum(II)								
Aktif Çamur (pH=6)			Kil (pH=6)			Kompozit Adsorbent (pH=7)		
r_{ad} (mg/g.dk)	Q_{den} (mg/g)	% Giderim	r_{ad} (mg/g.dk)	Q_{den} (mg/g)	% Giderim	r_{ad} (mg/g.dk)	Q_{den} (mg/g)	% Giderim
0,31	39,1	38,7	0,29	15,2	15,2	0,77	41,2	39,8

Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbent üzerindeki adsorpsiyonu için, adsorpsiyon dengesine ait matematiksel tanımlamanın yapılması amacıyla Langmuir ile Freundlich adsorpsiyon modelleri değerlendirilmiştir. Langmuir adsorpsiyon modeli adsorplayıcı yüzeyinde bulunan belirli sayıda aktif merkezin tek katmanlı adsorpsiyonunu temel alan, belirli kirlilik konsantrasyonlarında yüzey doygunluğuna erişilmesinden dolayı, kirlilik konsantrasyonunun artması ile daha

yüksek adsorpsiyon değerinin izlenmediği teorik model olarak bilinmektedir. Freundlich adsorpsiyon modeliyse kirlilik konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak, denge anında adsorplanmış kirlilik miktarlarının yükseldiği, homojen olmayan yüzeylerde gözlenen adsorpsiyon prosesini tanımlayan modeldir. Tüm modellerde çalışılma konsantrasyon aralıklarına bağlı olarak deneysel dengedeki verilerin değerlendirilmesi amacıyla kullanılmış ve Langmuir modeli tüm kirlitici-adsorplayıcı sistemlerini oldukça iyi tanımlamıştır. Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonu için, Langmuir-Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılarak bulunan sabitler Çizelge 6.4.'de mukayese edilmiştir. Çizelge incelendiğinde yine kompozit adsorbentin tüm kirleticiler için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.4. Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon sabitlerinin karşılaştırılması.

Aktif Çamur Adsorbent				
	Langmuir		Freundlich	
	Q° (mg/g)	b (L/mg)	K_F [(mg/g).(L/mg)^{1/n}]	n
Remazol Black B	131,17	0,069	19,77	2,828
Fenol	78,92	0,036	12,71	3,495
Kadmiyum(II)	67,13	0,032	2,40	1,549
Kil Adsorbent				
	Langmuir		Freundlich	
	Q° (mg/g)	b (L/mg)	K_F [(mg/g).(L/mg)^{1/n}]	n
Remazol Black B	34,77	0,063	7,94	4,303
Fenol	27,23	0,027	7,32	6,010
Kadmiyum(II)	21,77	0,032	5,65	4,115
PEI ile Kimyasal Modifiye Edilmiş Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbent				
	Langmuir		Freundlich	
	Q° (mg/g)	b (L/mg)	K_F [(mg/g).(L/mg)^{1/n}]	n
Remazol Black B	142,64	0,071	14,94	2,238
Fenol	104,30	0,041	12,80	2,913
Kadmiyum(II)	87,90	0,050	9,54	3,160

Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin hangi modele uyum sağladığını tespit etmek amacıyla, adsorpsiyon değerlerine birinci-ikinci derece görünür kinetik model denklemleri uygulandığında, tüm kirletici-adsorbent sistemleri için ikinci derece kinetik modelin adsorpsiyon kinetiğini oldukça iyi tanımladığı görülmüştür. Tüm adsorbent-kirletici sistemleri için 100 mg/L başlangıç kirletici derişiminde bulunan birinci-ikinci derece kinetik modellere ait sabitler

Çizelge 6.5.'de mukayese edilmiştir. Çizelgeden tüm kirleticilerin PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonu için bulunan birinci-ikinci derece sabitlerin kirleticilerin aktif çamur ve kil adsorbentlere adsorpsiyonda bulunan birinci-ikinci derece sabitlerin üzerinde yer aldığı görülmektedir.

Çizelge 6.5. Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda, 100 mg/L başlangıç kirletici derişiminde elde edilen birinci ($k_{1,ad}$) ve ikinci ($k_{2,ad}$) derece kinetik model sabitlerinin karşılaştırılması.

Aktif Çamur Adsorbent					
Remazol Black B		Fenol		Kadmiyum(II)	
$k_{1,ad} \cdot 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} \cdot 10^4$ (g/dk.mg)	$k_{1,ad} \cdot 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} \cdot 10^4$ (g/dk.mg)	$k_{1,ad} \cdot 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} \cdot 10^4$ (g/dk.mg)
4,03	13,42	3,75	11,91	5,53	48,63
Kil Adsorbent					
Remazol Black B		Fenol		Kadmiyum(II)	
$k_{1,ad} \cdot 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} \cdot 10^4$ (g/dk.mg)	$k_{1,ad} \cdot 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} \cdot 10^4$ (g/dk.mg)	$k_{1,ad} \cdot 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} \cdot 10^4$ (g/dk.mg)
4,81	14,42	4,08	17,29	3,85	55,63
PEI ile Modifiye Edilmiş Aktif Çamur-Kil Kompozit Adsorbent					
Remazol Black B		Fenol		Kadmiyum(II)	
$k_{1,ad} \cdot 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} \cdot 10^4$ (g/dk.mg)	$k_{1,ad} \cdot 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} \cdot 10^4$ (g/dk.mg)	$k_{1,ad} \cdot 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} \cdot 10^4$ (g/dk.mg)
20,45	84,63	13,59	68,09	19,05	210,14

Adsorpsiyon çalışmalarının ikinci kısmında, PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbentin kullanıldığı 25°C'da ve sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon kullanılarak Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin adsorpsiyonu tüm kirleticiler için pH 7.0'da incelenmiştir. Remazol Black B boyarmaddesi ile besleme akış hızının, tüm kirleticilerle de besleme kirletici derişiminin kolon kapasitesi ve kolon verimliliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Deneysel olarak elde edilen kırılma eğrilerinin akış hızı-besleme kirletici konsantrasyonu ile ilişkili şekilde türetilmesi ve kolonun kinetik sabit değerlerinin

saptanması amacıyla farklı kinetik modeller araştırılmış, elde edilen sabitlerden yararlanarak teorik-kırılma eğrisi verileri oluşturulmuş, deneysel kırılma eğrisi verilerine uyum derecesi incelenmiştir.

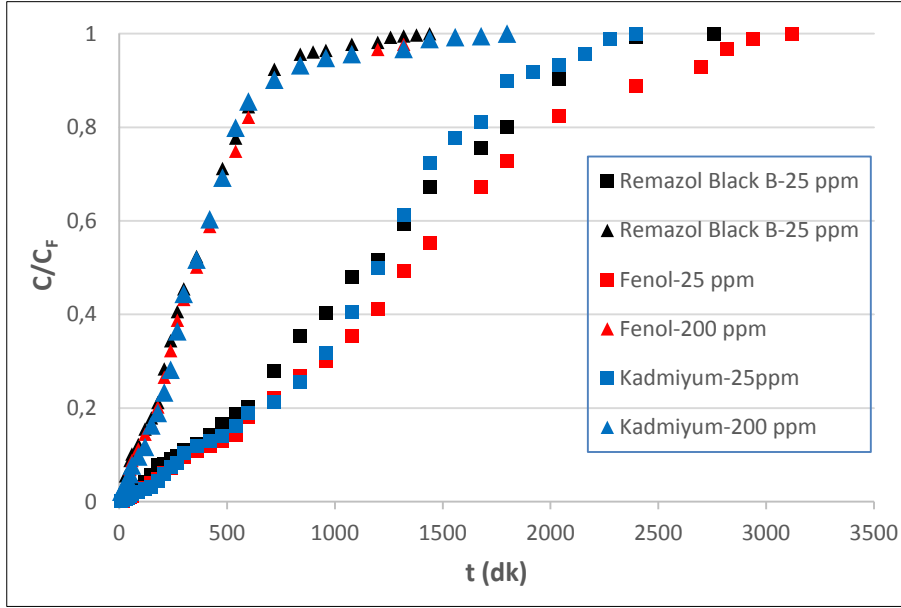
Beslemedeki akış hızı verisinin kolonun kapasite ve verimlilik üzerindeki etkisi, 100 mg/L besleme Remazol Black B konsantrasyonunda, besleme akış hızının 1,2-3,5 mL/dk aralığında değiştirilmesiyle araştırılmıştır. Beslemedeki hızın azalması ile kırılma-eğrisi yayvan S şeklini almıştır. Kolondaki alıkonma süresinin artmasına bağlı olarak en yüksek kapasite ile performans verileri en düşük akış hızı olan 1,2 mL/dk akış hızında elde edilmiştir. Bu hız değerinde oluşturulan kırılma-eğrisi yüzey ve iç-difüzyon etkilerini birlikte içerdiğinden tüm kolon çalışmaları bu hızda yapılmıştır.

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolon sisteminde beslemedeki kirletici konsantrasyonunun kolonun kapasite ile verimlilik üzerindeki etkileri tüm kirleticilerde 25-200 mg/L besleme konsantrasyon aralıklarında çalışılmış, incelenen besleme konsantrasyonlarında saptanan kapasiteyle verime ait veriler Çizelge 6.6.'da mukayese edilmiştir. Çizelge incelendiğinde besleme kirletici konsantrasyonunun artmasıyla tüm kirleticiler için kolon kapasitesinin arttığı, kolon performansının azaldığı, fenolün diğer kirleticilere göre bir miktar daha yüksek kapasite ile adsorplandığı gözlenmektedir.

Çizelge 6.6. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin adsorpsiyonunda elde edilen toplam ve dengede adsorplanan kirletici miktarlarının ve kolon performans değerlerinin karşılaştırılması.

Remazol Black B				Fenol				Kadmiyum(II)			
C _o (mg/L)	q _{top} (mg)	q _{den,kolon} (mg/g)	% P	C _o (mg/L)	q _{top} (mg)	q _{den,kolon} (mg/g)	% P	C _o (mg/L)	q _{top} (mg)	q _{den,kolon} (mg/g)	% P
25,4	35,9	7,2	49,1	25,0	42,6	8,5	45,6	24,9	38,6	7,7	46,8
50,1	59,6	11,9	43,5	53,0	79,4	15,9	40,8	50,2	62,1	12,4	43,0
103,0	101,8	20,4	39,2	98,0	135,5	27,1	38,4	100,0	105,2	21,0	40,6
150,0	127,6	25,5	36,9	152,0	148,5	29,7	33,9	149,9	126,1	25,2	39,0
200,1	152,9	30,6	35,4	200,0	159,8	32,0	37,0	204,1	136,7	27,3	38,8

Tüm kirleticiler için 25-200 mg/L giriş konsantrasyonlarında oluşturulan deneysel kırılma eğrisi verileri Şekil 6.4.'de mukayese edilmiştir. Şekilden her üç kirleticide de derişiminin 200 mg/L'ye artmasıyla kırılma eğrilerinin oldukça dik hale geldiği, kırılma-süresinin düştüğü görülmektedir. Söz konusu düşme, büyük besleme konsantrasyon değerleri için kolona ait kapasitenin doygunluğa oldukça hızlı ulaşması ile ifade edilebilir.



Şekil 6.4. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente 25 ile 200 mg/L giriş konsantrasyonları ile 1,2 mL/dk akış hız değerinde Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin adsorpsiyonunda elde edilen kırılma eğrileri.

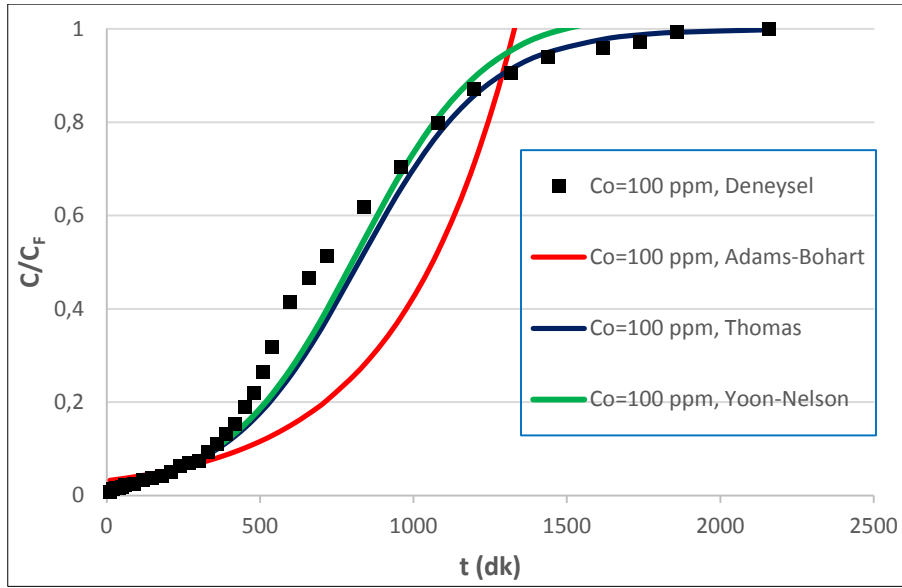
Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için RBB, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin farklı adsorbentlere adsorpsiyon denge verilerinin matematiksel olarak tanımlanması amacıyla Langmuir-Freundlich model denklıkları uygulanmış ve iki modelin de adsorpsiyon sabit değerleri Çizelge 6.6.'da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde tüm kirleticiler için Langmuir modelinde sistemin iyi tanımlandığı görülmektedir. Dalgulu kolondaki ve kesikli karıştırmalı kaptaki kapasiteler sırasıyla mukayese edildiğinde Remazol Black B için 49,62 mg/g ve 142,64 mg/g; fenol için 46,24 mg/g ve 104,30 mg/g ve kadmiyum(II) için 39,05 mg/g ve 87,90 mg/g şeklinde en yüksek adsorpsiyon

kapasitesi verileri hesaplanmıştır. Çalışılan besleme akış hızının yüksek olmasına (yetersiz alıkonma süresi) ve kolonda yer alan adsorbent taneciklerin birbirlerine temas ederek aktif adsorpsiyon bölgelerinin kapanmasına bağlı olarak, kolon kapasite değerlerinin kesikli karıştırmalı kapta elde edilen kapasite değerlerinden daha düşük bulunduğu düşünülmektedir.

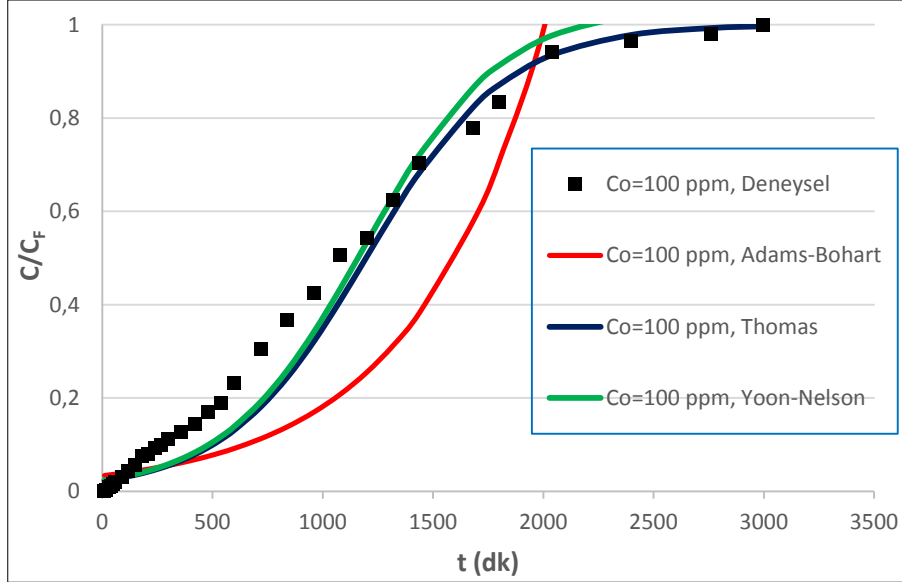
Çizelge 6.7. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgulu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitlerinin karşılaştırılması.

	Langmuir Modeli			Freundlich Modeli		
	Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F [(mg/g).(L/mg) ^{1/n}]	n	R^2
Remazol Black B	49,62	0,010	0,9958	2,07	1,87	0,9899
Fenol	46,24	0,016	0,9714	1,81	1,72	0,9102
Kadmiyum(II)	39,05	0,019	0,9945	1,66	1,59	0,9756

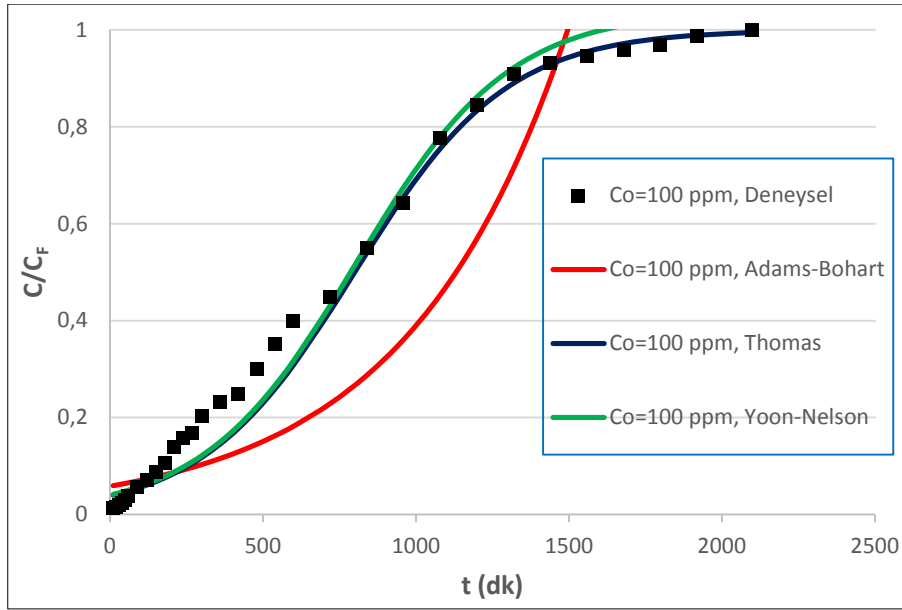
Kolon tasarımı amacıyla kırılma eğrisi verilerinin saptanması ve kolona ait kinetik sabitlerin belirlenebilmesi için Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinde saptanan verilere Adams-Bohart (veya Wolborska), Thomas ile Yoon-Nelson model eşitlikleri tatbik edilmiş, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinin tüm kirleticiler için kırılma eğrisi verilerine uyum sağladığı görülmüştür. Örnek olarak, 1,2 mL/dk akış hızı ile 100 mg/L giriş konsantrasyonunda Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinde alınan deneysel değerler, Adams-Bohart, Thomas ile Yoon-Nelson modelleri ile oluşturulan teorik kırılma eğrisi verileriyle Şekil 6.5., 6.6. ve 6.7.'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.5. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente RBB adsorpsiyonu kapsamında, 100 mg/L başlangıç RBB konsantrasyonunda alınan deneysel kırılma değerlerinin Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson modelleri ile oluşturulan teorik eğrilerle mukayese edilmesi.



Şekil 6.6. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente fenol adsorpsiyonu kapsamında, 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonunda alınan deneysel kırılma değerlerinin Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson modelleri ile oluşturulan teorik eğrilerle mukayese edilmesi.



Şekil 6.7. Sürekli sistemde çalıştırılan dolgu kolon için PEI ile modifiye edilen aktif çamur-kil kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonu kapsamında, 100 mg/L başlangıç kadmiyum(II) konsantrasyonunda alınan deneysel kırılma değerlerinin Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson modelleri ile oluşturulan teorik eğrilerle mukayese edilmesi.

Literatürde kesikli karıştırmalı sistemde Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin çeşitli adsorbentlerle gideriminde elde edilen kapasite değerleri, tez çalışmasında kullanılan adsorbentlerle elde edilen kapasite değerleriyle Çizelge 6.8.'de mukayese edilmiştir. Çizelge incelendiğinde RBB, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin çeşitli adsorbentlerle gideriminde sırasıyla 2,6 mg/g ile 201,9 mg/g; 17,7 mg/g ile 319,0 mg/g ve 4,9 mg/g ile 217,4 mg/g arasında değişen kapasite değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Tez çalışmasında ise kesikli karıştırmalı kaptaki RBB'nin, fenolün ve kadmiyum(II) iyonlarının sırasıyla aktif çamura, kile ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda 79,4, 22,9, 82,1 mg RBB/g adsorbent; 55,7, 19,0, 59,6 mg fenol/g adsorbent; 39,1, 15,2, 41,2 mg kadmiyum(II)/g adsorbent kapasite değerlerine ulaşıldığı görülmüştür.

Çizelge 6.8. Literatürde Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin, tez çalışmasında kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon kapasite değerleriyle karşılaştırılması.

Kirletici Tipi	Adsorbent Tipi	Adsorpsiyon Kapasitesi / Verimi	Referans
Remazol Black B	Cetyltrimthylammonium bromide (CTAB) ile modifiye edilmiş zeolit	12,9 mg/g	Karadağ ve ark., 2007
Remazol Black B	HCl ile modifiye edilmiş kahverengi su yosunu, <i>Laminaria sp.</i>	101,5 mg/g	Vijayaraghavan ve Yun, 2008
Remazol Black B	Bambu atığından üretilmiş granüler aktif karbon	39,0 mg/g	Ahmad ve Hameed, 2010
Remazol Black B	Kitosan hidrojel tanecikler	201,9 mg/g	Chatterjee, Chatterjee ve Woo, 2011
Remazol Black B	Brezilya çam kozalağı	74,6 mg/g	Cardoso ve ark., 2011
Remazol Black B	Karışık bakteri kültürü	% 98 adsorpsiyon verimi	Shah ve ark., 2013
Remazol Black B	Kurutulmuş şeker pancarı küspesi	2,6 mg/g	Yazgı, 2016
Remazol Black B	CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi	140,0 mg/g	Yazgı, 2016
Remazol Black B	<i>Caulerpa scalpelliformis</i> 'den elde edilen biyoçar	% 81 adsorpsiyon verimi	Gokulan ve ark., 2019
	Aktif Çamur Montmorillonit kili PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur/kil kompozit adsorbenti	79,4 mg RBB/g 22,9 mg RBB/g 82,1 mg RBB/g	Tez çalışması
Fenol	Palmiye kabuklarından üretilmiş aktif karbon	319,0 mg/g	Lua ve Jia, 2007
Fenol	Modifiye şeker kamışı küspesi	101,0 mg/g	Akl, Dawy ve Serage, 2014
Fenol	Karboksilik asit ile modifiye edilmiş polistiren reçine	188,0 mg/g	Bildik, 2016

Fenol	<i>Sargassum</i> ve <i>Chaetomorpha</i> algleri	88,1 mg/g 17,7 mg/g	Navarro ve ark., 2017
Fenol	Atık maya ile meyve ezmesi özütü	% 62 adsorpsiyon verimi	Tao ve ark., 2019
	Aktif Çamur Montmorillonit kili PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur/kil kompozit adsorbenti	55,7 mg fenol/g 19,0 mg fenol/g 59,6 mg fenol/g	Tez çalışması
Kadmiyum(II)	Kitin/Kitosan	43,7 mg/g	Keleşoğlu, 2007
Kadmiyum(II)	Ceviz ağacı talaşı	4,9 mg/g	Bulut ve Tez, 2007
Kadmiyum(II)	3,4 dimethoxy-benzaldehit ile modifiye edilmiş kitosan ve bentonit	217,4 mg/g	Arvand ve Pakseresht, 2012
Kadmiyum(II)	Kitosan (epiklorohidrin ile modifiye edilmiş ve kile bağlanmış)	72,3 mg/g	Tirtom ve ark., 2012
Kadmiyum(II)	<i>Cucumis sativa</i> kabuğu	58,1 mg/g	Pandey ve ark., 2014
Kadmiyum(II)	Kitosan ve montmorillonit kompozit	32,6 mg/g	Sezer, 2015
Kadmiyum(II)	Biyoçar	% 93 adsorpsiyon verimi	Wan ve ark., 2018
Kadmiyum(II)	<i>Fucus vesiculosus</i> yosunu	135,8 mg/g	Moreira ve ark., 2019
	Aktif Çamur Montmorillonit kili PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur/kil kompozit adsorbenti	39,1 mg kadmiyum(II)/g 15,2 mg kadmiyum(II)/g 41,2 mg kadmiyum(II)/g	Tez çalışması

Bu tez çalışmasında, endüstriyel atıksularda sıklıkla karşılaşılan Remazol Black B, fenol ve kadmiyum(II) kirleticilerinin doğal adsorbentlerden aktif çamur ve kil ile PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine adsorpsiyonu kesikli sistemde, PEI ile kimyasal modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozitine adsorpsiyonu ise sürekli düzende çalışan dolgulu kolon sisteminde incelenmiştir. Aktif çamur ve kompozit adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin tüm kirletici türleri için kile göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kurutulmuş aktif çamur, doğal adsorbentler arasında yüksek adsorplama kapasitesi nedeniyle tercih edilmektedir. Ancak aktif çamur, gösterdiği zayıf mekanik özellikler, çok küçük tanecik boyutuna sahip olması ve reaktif boyarmaddeler ve fenol gibi kirleticiler için sadece düşük pH'larda yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesi gibi dezavantajlara sahiptir. Killer ise sulu çözeltilerdeki yüksek şişme özelliklerine karşın, hemen hemen tüm kirleticiler için düşük adsorpsiyon kapasitesi vermektedir.

Literatürde doğal adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması, fiziksel dayanımlarının geliştirilmesi, yapılarının daha kararlı hale getirilmesi ve kolon çalışmalarına uygun tanecik boyutu elde edilmesi amacıyla farklı yöntemlerle fiziksel ve kimyasal adsorbent modifikasyon çalışmaları mevcuttur. Tez çalışmasında ise aktif çamurun kil ile birlikte polietileniminle kimyasal modifikasyonu ile yukarıdaki özelliklere sahip kompozit bir adsorbent elde edilmiştir. Sonuç olarak düşük maliyetli, mekanik olarak daha kararlı ve dayanıklı, reaktif boyarmaddeler ve fenol için nötral pH'larda yüksek kapasite ile adsorpsiyon yapabilen, dolgulu kolon çalışmalarına uygun tanecik boyutlu bir kompozit malzeme üretimi ilk defa olarak tarafımızca gerçekleştirilmiş, literatüre yeni ve düşük maliyetli bir kompozit adsorbent kazandırılmıştır. Elde edilen sonuçlar kompozit adsorbentin, ilk kez hem kesikli karıştırmalı kaptan hem de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda RBB'nin, fenolün ve kadmiyum(II) iyonlarının gideriminde yüksek hız ve verimle kullanılabileceğini göstermiştir. Böylece büyük hacimli atıksuların uygun maliyetle etkin bir şekilde sürekli arıtımı mümkün olacaktır.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda, elde edilen kompozit adsorbentin farklı türdeki kirleticileri birlikte içeren gerçek atıksuların arıtımında kullanılabilirliği ve adsorbentin tekrar kullanılabilirliği için rejenerasyon yöntemleri araştırılacaktır.

KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 **(2004)** 371-379.
- Achak, M., Hafidi, A., Mandi, L., Ouazzani, N., Removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by adsorption onto wheat bran, *Desalination and Water Treatment*, 52 (13-15) **(2014)** 2875-2885.
- Ahluwalia, S.S., Goyal, D., Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Biosource Technology*, 98 **(2007)** 2243-2257.
- Ahmad, A.A., Hameed, B.H., Fixed-Bed Adsorption of Reactive Azo Dye onto Granular Activated Carbon Prepared from Waste, *Journal of Hazardous Materials*, 175 **(2010)** 298-303.
- Ahmaruzzaman, M., Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 143 **(2008)** 48-67.
- Ahmed, M.J.K., Ahmaruzzaman, M., A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions, *Journal of Water Process Engineering*, 10 **(2016)** 39-47.
- Akçay, D., Kitosan/kil Kompozitin Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden Pestisit Adsorpsiyonu İçin Kullanılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2011**.
- Akın, A.B., Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyarmaddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2006**.
- Akırmak, E., Tarımsal Atık Şeker Pancarı Küspesi ile Sürekli Çalışan Dolgulu Kolonda Tekli ve İkili Boyarmadde ve Metal Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**.

- Akikol, İ., Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2005**.
- Akl, M.A.A., Dawy, M.B., Serage, A.A., Efficient Removal of Phenol from Water Samples Using Sugarcane Bagasse Based Activated Carbon, Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques, 5-2 (**2014**) 1-12.
- Akmırza, A.Z., Erşahin, M., Dereli, R., Özgün, H., Öztürk, İ, Atıksu Arıtma Tesislerinde Enerji Verimliliğinin İncelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 21 (2) (**2017**) 380-387.
- Aksu, Z., Kutsal, T., A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *Chlorella vulgaris*, Environmental Technology, 11 (**1990**) 979-987.
- Aksu, Z., Yener, J., Investigation of the biosorption of the phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge, Process Biochemistry, 33 (**1998**) 649-655.
- Aksu, Z., Wastewater Treatment with Algae, Wong Y.S. And Tam N.F.Y. (Eds.), Springer, Berlin, Chapter 3, **1998**.
- Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A.Y., Demircan, Z., Biosorption of iron(III)-cyanide complex anion to *Rhizopus arrhizus*: Application of the adsorption isotherms, Process Biochemistry, 34 (**1999**) 483-495.
- Aksu, Z., Tezer S., Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature, Separation and Purification Technology, 21 (**2000**) 285-294.
- Aksu, Z., Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, Biochemical Engineering Journal, 7 (**2001**) 79-84.
- Aksu, Z., Yener, J., A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents, Waste Management, 21 (8) (**2001**) 695-702.
- Aksu, Z., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, Process Biochemistry, 38 (**2002**) 89-99.

- Aksu, Z., Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*, Process Biochemistry, 38 **(2003)** 1437-1444.
- Aksu, Z., Dönmez, G., A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye, Chemosphere, 50 **(2003)** 1075-1083.
- Aksu, Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, Process Biochemistry, 40 **(2005)** 997-1026.
- Aksu, Z., Tezer, S., Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, Process Biochemistry, 40 (3-4) **(2005)** 1347-1361.
- Aksu, Z., Akın A.B., Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge, Chemical Engineering Journal, 165 **(2010)** 184-193.
- Al-Khatib, L., Adsorption from aqueous solution onto natural and acid activated bentonite, American Journal of Environmental Science, 5 **(2012)** 510-522.
- Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Demirbaş Ö., Turan, P., Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions, Chemical Engineering Journal, 139 **(2008)** 213-223.
- Altun, T., Düşük Maliyetli Bazı Adsorbanlar Kullanılarak Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, **2009**.
- Aly-Eldeen, M.A., El-Sayed, A.A.M., Salem, D.M.S.A., El Zokm, G.M., The uptake of Eriochrome Black T dye from aqueous solutions utilizing waste activated sludge: Adsorption process optimization using factorial design, The Egyptian Journal of Aquatic Research, 44-3 **(2018)** 179-186.
- An, F., Gao, B., Adsorption of phenol on a novel adsorption material PEI/SiO₂, Journal of Hazardous Materials, 152 (3) **(2008)** 1186-1191.
- Anirudhan, T.S., Ramachandran, M., Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm, Process Safety and Environmental Protection, 95 **(2015)** 215-225.

- Anwar, J., Shafique, U., Waheed, Z., Salman, M., Dar, A., Anwar, S., Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana, *Bioresource Technology*, 101 **(2010)** 1752-1755.
- Arshad, F., Selvaraj, M., Zain, J., Banat, F., Haija, M.A., Polyethylenimine modified graphene oxide hydrogel composite as an efficient adsorbent for heavy metal ions, *Separation and Purification Technology*, 209 **(2019)** 870-880.
- Arslan, G., Yüzey Modifiyeli *Rhizopus arrhizus* ve Şeker Pancarı Küspesinin Anyonik ve Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Ankara, **2013**.
- Arvand, M., Pakseresht, M.A., Cadmium adsorption on modified-chitosan-coated bentonite: batch experimental studies, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 88 **(2012)** 572-578.
- Atımtay, A., Yetiş, Ü., Endüstriyel Atıksu Arıtımı, Tanyolaç A. And Çelebi S.S. (Eds.), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara, Bölüm 3, **1992**.
- Awad, A.M., Jalab, R., Benamor, A., Nasser, M.S., Ba-Abbad, M.M., El-Naas, M., Mohammad, A.W., Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview, *Journal of Molecular Liquids*, 301 **(2020)** 112335.
- Bagane, M., Guiza, S., Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Annales de Chimie Science des Materiaux*, 25 **(2000)** 615–625.
- Balcı, M., Fenol Tayini İçin Elektrokimyasal Yöntem Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Ankara, **2010**.
- Balkaya, N., Cesur, H., Adsorption of cadmium from aqueous solution by Phospogypsum, *Chemical Engineering Journal*, 140 **(2008)** 247-254.
- Banat, F.A., Al-Bashir B., Al-Asheh S., Hayajneh O., Adsorption of phenol by bentonite, *Environmental Pollution*, 107 **(2000)** 391-398.

- Başıbüyük, M., Forster, C.F., An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) onto live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38 **(2003)** 1311-1316.
- Bediako, J.K., Lin, S., Sarkar, A.K., Zhao, Y., Choi, J.W., Song, M.H., Wei, W., Reddy, D.H.K., Cho, C.W., Yun, Y.S., Benignly-fabricated crosslinked polyethylenimine/calcium-alginate fibers as high-performance adsorbents for effective recovery of gold, *Journal of Cleaner Production*, 252 **(2020)** 119389.
- Bektaş, N., Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2009**.
- Bell, J.P., Tsezos, M., Removal of hazardous organic pollutants by adsorption on microbial biomass, *Water Science Technology*, 19 **(1987)** 409–416.
- Bellot, J.C., Condoret, J.S., Modelling of liquid chromatography equilibria, *Process Biochemistry*, 28 **(1993)** 365-376.
- Beni, A. A., Esmaeili, A., Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review, *Environmental Technology and Innovation*, 17 **(2020)** 1-43.
- Beyazıt, N., Peker, İ., Atık Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderim Yöntemleri, 1. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, 22-24 Haziran **1998**, pg. 209-215.
- Beypinar, F., Polietilenimin Esaslı Nanofiberlerin Hazırlanması Ve Karbon Dioksit Gazı Geçirgenliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2014**.
- Bhattacharyya, K.G., SenGupta, S., Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 140 **(2008)** 114-131.
- Bhattacharyya, K.G., SenGupta, S., Sarma, G.K., Interactions of the Dye Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite, *Journal of Applied Clay Science*, 99 **(2014)** 7-17.

- Bildik, F., Preparation of New Polymeric Sorbents for Removal of Organic Wastes, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2016**.
- Bilgiç, B., Bakır ve çinkonun boksit ve montmorillonit tipi killer üzerinde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, **2013**.
- Biswas, S., Mohapatra, S.S., Kumari, U., Meikap, B.C., Sen, T.K., Batch and continuous closed circuit semi-fluidized bed operation: Removal of MB dye using sugarcane bagasse biochar and alginate composite adsorbents, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8-1 (**2020**) 103637.
- Bohart, G., Adams, E.Q., Some aspects of behavior of charcoal with respect to chlorine, Journal of American Chemical Society, 42 (**1920**) 523-544.
- Bruce, R.L., Broadwood, N.V., King, D.G., Kinetics of wool dyeing with acid dyes, Textile Research Journal, 70 (**2000**) 525-531.
- Bulut, Y., Tez, Z., Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, Journal of Environmental Sciences, 19 (**2007**) 160-166.
- Büker, N., Alum Çamuru Kullanılarak Reaktif Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2014**.
- Bülbül, G., Atıksulardaki Fenol Kirliliğinin Serbest ve Kalsiyum Aljinata Tutuklanmış *Pseudomonas putida* ile Giderilmesinin Kesikli ve Dolgulu Kolon Reaktörlerde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **1995**.
- Calace, N., Nardi, E., Petronio B.M., Pietroletti, M., Adsorption of phenols by papermill sludges, Environmental Pollution, 118 (**2002**) 315-319.
- Canbay, E., Seramik Tübüler Filtrasyon, Membran Modüllerinin Doğrudan ve Kitin/Kitosan Dolgulu Adsorpsiyon Kolonu Olarak Endüstriyel Fenolik Reçine İçeren Atıksu Arıtımında Kullanımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik, **2019**.

- Cardoso, N.F., Pinto, R.B., Lima, E.C., Calvete, T., Amavisca, C.V., Royer, B., Cunha, M.L., Fernandes, T.H.M., Pinto, I.S., Removal of Remazol Black B Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption, Desalination, 269 **(2011)** 92-103.
- Chaari, I., Fakhfakh, E., Medhioub, M., Jamoussi, F., Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays, Journal of Molecular Structure, 1179 **(2019)** 672-677.
- Chantawong, V., Adsorption of heavy metals by montmorillonit, The Joint International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE), Hua Hin, Thailand, 1-3 December **2004**.
- Chatterjee, S., Chatterjee T., Woo, S.H., Influence of the Polyethyleneimine Grafting on the Adsorption Capacity of Chitosan Beads for Reactive Black 5 from Aqueous Solutions, Chemical Engineering Journal, 166 **(2011)** 168-175.
- Chen, L., Feng, W., Fan, J., Zhang, K., Gu, Z., Removal of silver nanoparticles in aqueous solution by activated sludge: Mechanism and characteristics, Science of The Total Environment, 711 **(2020)** 135155.
- Cheng, S., Chen, Q., Xia, H., Zhang, L., Peng, J., Lin, G., Liao, X., Jiang, X., Zhang, Q., Microwave one-pot production of ZnO/Fe₃O₄/activated carbon composite for organic dye removal and the pyrolysis exhaust recycle, Journal of Cleaner Production, 188 **(2018)** 900-910.
- Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char, Separation and Purification Technology, 19 **(2000)** 55-64.
- Chicinaş, R.P., Bedeleian, H., Stefan, R., Maicaneanu, A., Ability of a montmorillonitic clay to interact with cationic and anionic dyes in aqueous solutions, Journal of Molecular Structure, 1154 **(2018)** 187-195.
- Chu, H.C., Chen., K.M., Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass, Process Biochemistry, 37 **(2002)** 595-600.

- Cottet, L., Almeida, C.A.P., Naidek, N., Viente, M.F., Lopes, M.C., Debacher, N.A., Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media, *Applied Clay Science*, 95 (2014) 25-31.
- Çalık, A., Atıksulardaki Demir(III)-Siyanür Kompleks İyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris* ile Biyosorpsiyonunun Aktif Karbon Adsorpsiyonuyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1998.
- Daud, N.K., Hameed B.H., Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron-Montmorillonite K10 catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 176 (2010) 1118-1121.
- Demir, A., Kanat G., Debik, E., Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Metodlar, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım Yayın Merkezi, İstanbul, 2000.
- Demircan, Z., Adsorpsiyon Kolonlarında 'Break-through' Eğrilerinin Sayısal Çözüm Teknikleri ile Tahmin Edilmesi. Manyetik Olarak Stabilize Edilmiş Akışkan Yataklardaki Uygulamalar ve Deneysel Veriler ile Karşılaştırılması: Ağır Metal İyonlarının Sorpsiyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2001.
- Deng, S., Ting, Y.P., Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II), *Water Research*, 39-10 (2005) 2167-2177.
- Deniz, C., Ağır Metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2010.
- Dinu, M.V., Dragan, E.S., Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms, *Chemical Engineering Journal*, 160 (2010) 157-163.
- Doğan, M., Özdemir, Y., Alkan, M., Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 701-713.

- Doğanay, M., Kağıt Atıksularının Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, **2013**.
- Dönmez, G., Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium, Enzyme and Microbial Technology, 30 **(2002)** 363-366.
- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., El Albani, A., Barka, N., Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, Water Resources and Industry, 9 **(2015)** 16-29.
- Erol, S., Manyezit Artıkları ile Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, **2013**.
- Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., Rabet, I.M., Aubert, A., Huber., F., Morvan, G., Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, Desalination, 275 (1-3) **(2011)** 74-81.
- Es-sahbany, H., Berradi, M., Nkhili, S., Hsissou, R., Allaoui, M., Loutfi, M., Bassir, D., Belfaquir, M., El Youbi, M.S., Removal of heavy metals (nickel) contained in wastewater-models by the adsorption technique on natural clay, Materials Today: Proceedings, 13-3 **(2019)** 866-875.
- Essandoh, M., Garcia, R.A., Efficient removal of dyes from aqueous solutions using a novel hemoglobin/iron oxide composite, Chemosphere, 206 **(2018)** 502-512.
- Etçi, Ö., Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, **2008**.
- Febriantoa, J., Kosasiha, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., Ismadji, S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, Journal of Hazardous Materials, 162 **(2009)** 616-645.

- Fırat, B., Atıksulardan Kurşun(II) ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu İle Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2007**.
- Filiz, E., Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2007**.
- Gholamvaisi, D., Azizian, S., Cheraghi, M., Preparation of magnetic-activated carbon nanocomposite and its application for dye removal from aqueous solution, Journal of Dispersion Science and Technology, 35 (**2014**) 1264-1269.
- Gokulan, R., Avinash, A., Prabhu, G.G., Jegan, J., Remediation of remazol dyes by biochar derived from *Caulerpa scalpelliformis*—An eco-friendly approach, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7-5 (**2019**) 103297.
- Gönen, F., Endüstriyel Atıksulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının, Granüler Aktif Karbon ve Mikroorganizma Sistemlerine Adsorpsiyonunun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2000**.
- Gönen, F., Atıksulardaki Tekstil Boyarmaddeleri ve Metal İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Serbest ve Tutuklanmış Mikroorganizma Sistemleri ile Biyogideriminin Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2006**.
- Gupta, V.K., Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, Journal of Environmental Management, 90 (**2009**) 2313-2342.
- Gülnaz, O., Kaya, A., Matyar, F., Arıkan, B., Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge, Journal of Hazardous Materials, 108 (**2004**) 183-188.
- Günan-Yücel, H., Lityum(I) Adsorpsiyonu İçin *Pichia stipitis* Mayası İle Yeni Bir Hibrit Adsorbent Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2017**.

- Günan-Yücel, H., Aksu, Z., Enhancing lithium ion capture by using a negatively overcharged biomass-based hybrid adsorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (5) **(2019)** 103337.
- Gürses, A., Karaca, S., Doğar, C., Bayrak, R., Açıkyıldız, M., Yalçın, M., Determination of adsorptive properties of clay/water system: Methylene blue sorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 269 **(2004)** 310–314.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Tan, I.A.W., Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2) **(2008)** 235-244.
- Hamidpour, P., Kalbasi, M., Afyuni, M., Shariatmadari, H., Holm, P.E., Hansen, H.C.B., Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 181 **(2010)** 686-691.
- Hammaini, A., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M.L., Munoz, J.A., Simultaneous uptake of metals by activated sludge, *Mineral Engineering*, 16 **(2003)** 723–729.
- Hammaini, A., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M.L., Munoz, J.A., Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics, *Journal of Environmental Management*, 84 **(2007)** 419–426.
- Hassan, M.M., Carr, C.M., A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents, *Chemosphere*, 209 **(2018)** 201-219.
- Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F., Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, *Environmental Technology*, 17 **(1996)** 71-77.
- Hocaoğlu, S.M., Wakui, Y., Suzuki, T.M., Separation of arsenic(V) by composite adsorbents of metal oxide nanoparticles immobilized on silica flakes and use of adsorbent coated alumina tubes as an alternative method, *Journal of Water Process Engineering*, 27 **(2019)** 134-142.

- Hu, C., Zhu, P., Cai, M., Hu, H., Fu, Q., Comparative adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on chitosan saturated montmorillonite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Applied Clay Science*, 143 **(2017)** 320-326.
- Huang, Q.S., Wu, W., Wei, W., Ni, B.J., Polyethylenimine modified potassium tungsten oxide adsorbent for highly efficient Ag⁺ removal and valuable Ag⁰ recovery, *Science of the Total Environment*, 692 **(2019)** 1048-1056.
- Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N., Stentiford, E., Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass., *Bioresource Technology*, 75 **(2000)** 157–161.
- Juang R.S., Tseng R.L., Wu F.C., Lee S.H., Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70 **(1997)** 391-399.
- Karadağ D., Turan M., Akgül E., Tok S., Faki A., Adsorption equilibrium and kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in aqueous solution onto surfactant-modified zeolite, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **(2007)** 1615-1620.
- Kargı, F., Özmişçi, S., Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs. *Enzyme and Microbial Technology*, 35 **(2004)** 267–271.
- Kaushik P., Malik A., Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential, *Environment International*, 35 **(2009)** 127-141.
- Kaya, Ş., Elektrokoksidasyon Yöntemi ile Fenol Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, **2018**.
- Keleşoğlu, S., Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers, Master of Science Thesis, İzmir Institute of Technology Graduate School of Engineering and Science, İzmir, **2007**.
- Khosravi M., Yahyaei B., Azizian S., Adsorption of Bismarck Brown by iron oxide nanosphere and its modified form, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(8) **(2013)** 1135-1142.

- Khosravi M., Azizian S., Synthesis of Fe_3O_4 flower-like hierarchical nanostructures with high adsorption performance toward dye molecules, Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 482 (2015) 438-446.
- Kızılkaya, B., Balık Kemikleri Kullanılarak Sulu Ortamdan Ağır Metal Giderimi, Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 2011.
- Koçyiğit, H., Tekstil Atıksularındaki Reaktif Boyaların (Reaktif Mavi 19, Reaktif Kırmızı 198) Ardışık Kesikli Reaktörlerle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.
- Kodal, S.P., Değişik Biyosorbentlerle Tekli ve İkili Yüzey Aktif Madde ve Boyarmadde Biyosorpsiyonunun İncelenmesi ve Yüzey Aktif Maddelerin Biyosorpsiyonu Üzerine Etkilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.
- Konduru, R., Ramakrishna, R., Viraraghavan, T., Dye Removal Using Low Cost Adsorbents, Water Science Technology, 36 (1997) 189-196.
- Kong, X., Gao, H., Song, X., Deng, Y., Zhang, Y., Adsorption of phenol on porous carbon from *Toona sinensis* leaves and its mechanism, Chemical Physics Letters, 739 (2020) 137046.
- Kumar, A.S.K., Ramachandran, R., Kalidhasan, S., Rajesh, V., Rajesh, N., Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium, Chemical Engineering Journal, 211-212 (2012) 396-405.
- Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemical Society, 40 (1918) 1361-1403.
- Lee, C.K., Low, K.S., Gan, P.Y., Removal of some organic dyes by acid-treated spent bleaching earth, Process Biochemistry, 34 (1999) 451-465.

- Lesmana, S.O., Febrianaa, N., Soetaredjo, F.E., Sunarsob, J., Ismadji, S., Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater, *Biochemical Engineering Journal*, 44 **(2009)** 19-41.
- Li, Z., Bowman, R.S., Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite, *Water Research*, 35 **(2001)** 3771-3776.
- Li, Y., Hu, X., Liu, X., Zhang, Y., Zhao, Q., Ning, P., Tian, S., Adsorption behavior of phenol by reversible surfactant-modified montmorillonite: Mechanism, thermodynamics, and regeneration, *Chemical Engineering Journal*, 334 **(2018)** 1214-1221.
- Liao, Q., Sun, J., Gao, L., The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312 (2-3)**(2008)** 160-165.
- Lin, S.H., Juang, R.S., Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, *Journal of Environmental Engineering*, 90**(2009)** 1336-1349.
- Liu, Y., Wang, B., Ju, F., Wang, B., Wei, D., Du, B., Wei, Q., Rapid and high-efficiency removal of methylene blue onto low-cost activated sludge: Role and significance of extracellular polymeric substances, *Bioresource Technology Reports*, 7**(2019)** 100240.
- Lua, A.C., Jia, Q., Adsorption of Phenol by Oil-palm-shell Activates Carbons, *Adsorption*, 13 **(2007)** 129-137.
- Ma, L., Shen, X., Ji, Z., Zhu, G., Zhou, H., Ag nanoparticles decorated MnO₂/reduced graphene oxide as advanced electrode materials for supercapacitors, *Chemical Engineering Journal*, 252 **(2014a)** 95-103.
- Ma, Y., Liu, W.J., Zhang, N., Li, Y.S., Jiang, H., Sheng, G.P., Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution, *Bioresource Technology*, 169 **(2014b)** 403-408.

- Mao, J., Kwak, I.S., Sathishkumar, M., Sneha, K., Yun, Y.S., Preparation of PEI-coated bacterial biosorbent in water solution: Optimization of manufacturing conditions using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 102 (2) **(2011)** 1462-1467.
- McKay, G., Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, USA, **1996**.
- McKay G., Ho Y.S., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 **(1999)** 451-465.
- Meehan, C., Banat, I.M., McMullan, G., Nigam, P., Smyth, F., Marchant., R., Decolorization of Remazol Black-B using a thermotolerant yeast, *Kluyveromyces marxianum* IMB3, *Environmental International*, 26 (1-2) **(2000)** 75-79.
- Metcalf, L., Eddy, H.P., Wastewater Engineering, 3 rd. Edt., McGraw Hill, New York, 48-126, **1991**.
- Metin, E., Kimyasal Çöktürme Çamurlarının Organik Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2009**.
- Mirbolooki, H., Amirnezhad, R., Pendashteh, A.R., Treatment of high saline textile wastewater by activated sludge microorganisms, *Journal of Applied Research and Technology*, 15-2 **(2017)** 167-172.
- Molla, Ş., Sulu Ortamda İkili Ağır Metal Karışımlarının Ayrılması ve Geri Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2007**.
- Morais, L.C., Freitas, O.M., Gonçalves, E.P., Vasconcelos, L.T., Gonzalez Beça, C.G., Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: Variables that define the process, *Water Resources*, 33 **(1999)** 979-988.

- Moreira, V.R., Lebron, Y.A.R., Lange, L.C., Santos, L.V.S., Simultaneous biosorption of Cd(II), Ni(II) and Pb(II) onto a brown macroalgae *Fucus vesiculosus*: Mono- and multi-component isotherms, kinetics and thermodynamics, *Journal of Environmental Management*, 251 **(2019)** 109587.
- Moura, M.N., Martin, M.J., Burguillo, F.J., A comparative study of the adsorption of humic acid, fulvic acid and phenol onto *Bacillus subtilis* and activated sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 149 **(2007)** 42-48.
- Nadavala, S.K., Swayampakula, K., Boddu, V.M., Abburi, K., Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan–calcium alginate blended beads, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (1) **(2009)** 482-489.
- Navarro, A.E., Hernandez-Vega, A., Masud, M.E., Roberson, L.M., Diaz-Vazquez, L.M., Bioremoval of Phenol from Aqueous Solutions Using Native Caribbean Seaweed, *Environments*, 4-1 **(2017)** 1.
- Nayak, P.S., Singh, B.K., Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay, *Desalination*, 207 **(2007)** 71–79.
- Ng, C., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, M., Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin, *Bioresource Technology*, 84 **(2002)** 177-175.
- Norton, L., Baskaran, K., McKenzie, T., Biosorption of zinc from aqueous solution using biosolids, *Advances in Environmental Research*, 8 **(2003)** 629–635.
- Oei, B.C., Ibrahim, S., Wang, S., Ang, H.M., Surfactant modified barley straw for removal of acid and reactive dyes from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 100 (18) **(2009)** 4292-4295.
- Okur, M., Tekstil Atıksularındaki Metal-Kompleks Boyarmaddelerin ve Krom İyonlarının *Saccharomyces cerevisiae* ve *Candida tropicalis* Mayalarıyla Biyobirikiminin Araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2011**.

- Ouallal, H., Dehmani, Y., Moussout, H., Messaoudi, L., Azrour, M., Kinetic, isotherm and mechanism investigations of the removal of phenols from water by raw and calcined clays, *Heliyon*, 5-5 **(2019)** e01616.
- Özbelge, T., Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, Bölüm 1, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği (TMMOB) Kimya Mühendisliği Odası Yayınları, Ankara, **1992**.
- Özdemir, İ., Yeni Geliştirilen Manyetik Montmorillonit Adsorbanı Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Kadmiyum ve Bismark Kahverengisi Y Boyarmaddesinin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, **2018**.
- Özkök, T., Ağır Metallerin Fosfonik Asit Bazlı Bileşiklerle Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2008**.
- Öztürk, F.B., Elektro-Perokson Hibrit Prosesi ile Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, **2018**.
- Özverdi, A., Pirit ve Sentetik Demir Sülfür Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cu(II), Cd(II), Pb(II) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, **2005**.
- Pandey, R., Ansari, N.G., Prasad, L.R., Murthy, R.C., Removal of Cd(II) ions from simulated wastewater by HCl modified *Cucumis sativus* peel: equilibrium and kinetic study, *Air Soil and Water Research*, 7 **(2014)** 93-101.
- Park, H.N., Choi, H.A., Won, S.W., Fibrous polyethylenimine/polyvinyl chloride crosslinked adsorbent for the recovery of Pt(IV) from acidic solution: Adsorption, desorption and reuse performances, *Journal of Cleaner Production*, 176 **(2018)** 360-369.
- Paşaoğlu, G., Tekli ve İkili Ağır Metal İyonu İçeren Sistemlerde Çeşitli *Candida* Türlerinin Büyüme Kinetiğinin ve Metal Biyobirikiminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2009**.

- Pollard, S.T.J., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R., Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment a review, *Science of the Total Environment*, 116 **(1992)** 31-52.
- Polubesova, T., Eldad, S., Chefetz, B., Adsorption And Oxidative Transformation Of Phenolic Acids By Fe(III)-Montmorillonite, *Environmental Science and Technology*, 44 **(2010)** 4203-4209.
- Qiu, B., Guo, J., Zhang, Xi, Sun, D., Gu, H., Wang, Q., Wang, H., Wang, X., Zhang, Xin, Weeks, B.L., Guo, Z., Wei, S., Polyethylenimine facilitated ethyl cellulose for hexavalent chromium removal with a wide pH range, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 22 **(2014)** 19816-19824.
- Remenarova, L., Biosorption of cadmium and zinc by activated sludge from single and binary solutions: Mechanism, equilibrium and experimental design study, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43 **(2012)** 433-443.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Research*, 36 **(2001)** 2824-2830.
- Sağır, M., Kadmiyumun Killer Üzerine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, **2016**.
- Santos, A.D., Viante, M.F., Pochapski, D.J., Downs, A.J., Almeida, C.A.P., Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant, *Journal of Hazardous Materials*, 355 **(2018)** 136-144.
- Selvam, P.P., Preethi S., Basakaralingam, P., Thinakaran, N., Sivasamy, A., Sivanesan, S., Removal of Rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, 155 **(2008)** 39-44.
- Sezer, K., Atıksulardaki Kadmiyum(II) ve Nikel(II) İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Kitosana, Kile ve Kitosan-Kil Kompozitine Adsorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2015**.

- Sezgin, S., Şeker Fabrikası Filtre Atığı Kullanılarak Adsorpsiyonla Sulu Çözeltilerden Cr(VI) ve Remazol Black B'nin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, **2014**.
- Shah, M.P., Patel, K.A., Nair, S.S., Darji, A.M., Maharaul, S.J., Optimization of environmental parameters on decolorization of Remazol Black B using mixed culture, American Journal of Microbiological Research, 1-3 (**2013**) 53-56.
- Shaker, M.A., Adsorption of Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions onto chitosan-modified poly(methacrylate) nanoparticles: Dynamics, equilibrium and thermodynamics studies, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 57 (**2015**) 111-122.
- Shen, T., Gao, M., Gemini surfactant modified organo-clays for removal of organic pollutants from water: A review, Chemical Engineering Journal, 375 (**2019**) 121910.
- Siegel, F. R., Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals, Springer-Verlag, Berlin, **2002**.
- Silva, M.M.F., Oliveira, M.M., Avelino, M.C., Fonseca, M.G., Almeida, R.K.S., Filho, E.C.S., Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data, Chemical Engineering Journal, 203 (**2012**) 259-268.
- Snoussi, Y., Abderrabba, M., Sayari, A., Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto polyethylenimine-functionalized mesocellular silica foam: Equilibrium properties, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 66 (**2016**) 372-378.
- Sulaymon, A.H., Ahmed, K.W., Competitive Adsorption of Furfural and Phenolic Compounds onto Activated Carbon in Fixed Bed Column, Environmental Science and Technology, 42 (**2008**) 392-397.
- Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., Delia, M.L., Strehaiano, P., Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system, Chemical Engineering Journal, 99 (**2004**) 169-176.

- Taha, A.A., Shreadah, M.A., Heiba, H.F., Ahmed, A.M., Validity of Egyptian Na-montmorillonite for adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} under acidic conditions: characterization, isotherm, kinetics, thermodynamics and application study. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 12 (2) **(2017)** 292–306.
- Talarposhti, A.M., Donnelly, T., Anderson, G.K., Color removal from a simulated dye wastewater using a two phase anaerobic packed bed reactor, *Water Research*, 35 **(2001)** 425-432.
- Tanyolaç, A., Çelebi, S.S., Endüstriyel Atıksu Arıtımı, Türk Mühendis Mimar Odaları Birliği TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Ankara, **1992**.
- Tanyolaç, D., Özdural, A.R., A new low cost magnetic material: magnetic polyvinylbutyral microbeads, *Reactive and Functional Polymers*, 43 (3) **(2000)** 279-286.
- Tao, Y., Han, Y., Liu, W., Peng, L., Wang, Y., Kadam, S., Show, P.L., Ye, X., Parametric and phenomenological studies about ultrasound-enhanced biosorption of phenolics from fruit pomace extract by waste yeast, *Ultrasonics Sonochemistry*, 52 **(2019)** 193-204.
- Thakur, A.K., Nisola, G.M., Limjoco, L.A., Parohinog, K.J., Torrejos, R.E.C., Shahi, V.K., Chung, W.J, Polyethylenimine-modified mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 49 **(2017)** 133-144.
- Thomas, H.C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of American Chemical Society*, 66 **(1944)** 1664-1666.
- Tirtom, V.N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T., Çelik, A., Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 197 **(2012)** 379-386.
- Vijayaraghavan, K., Yun Y.S., Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from Aqueous Solution Using Acid-treated Biomass of Brown Seaweed *Laminaria sp.*, *Dyes and Pigments*, 76 **(2008)** 726-732.

- Visa, M., Duta, A., TiO₂/fly ash novel substrate for simultaneous removal of heavy metals and surfactants, *Chemical Engineering Journal*, 223 **(2013)** 860-868.
- Visa, M., Chelaru, A.M., Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment, *Applied Surface Science*, 303 **(2014)** 14-22.
- Wan, S., Wu, J., Zhou, S., Wang, R., Gao, B., He, F., Enhanced lead and cadmium removal using biochar-supported hydrated manganese oxide (HMO) nanoparticles: Behavior and mechanism, *Science of The Total Environment*, 616-617 **(2018)** 1298-1306.
- Wang, X., Xia, S., Chen, L., Zhao, J., Chovelon, J., Nicole, J., Biosorption of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge, *Journal of Environmental Sciences*, 18 **(2006)** 840-844.
- Wang, L., Wang, A., Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials*, 147 **(2007)** 979-985.
- Wei, D., Zhang, K., Wang, S., Sun, B., Wu, N., Xu, W., Du, B., Wei, Q., Characterization of dissolved organic matter released from activated sludge and aerobic granular sludge biosorption processes for heavy metal treatment via a fluorescence approach, *International Biodeterioration and Biodegradation Journal*, 124 **(2017)** 326-333.
- Wolborska, A., Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution, *Water Research*, 23 **(1989)** 85-91.
- Won, S.W., Kim, S., Kotte, P., Lim, A., Yun, Y.S., Cationic polymer-immobilized polysulfone-based fibers as high performance sorbents for Pt(IV) recovery from acidic solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 263 (2) **(2013)** 391-397.
- Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G., Adsorption of acid dyes on chitosan-Equilibrium isotherm analyses, *Process Biochemistry*, 39 **(2004)** 693-702.

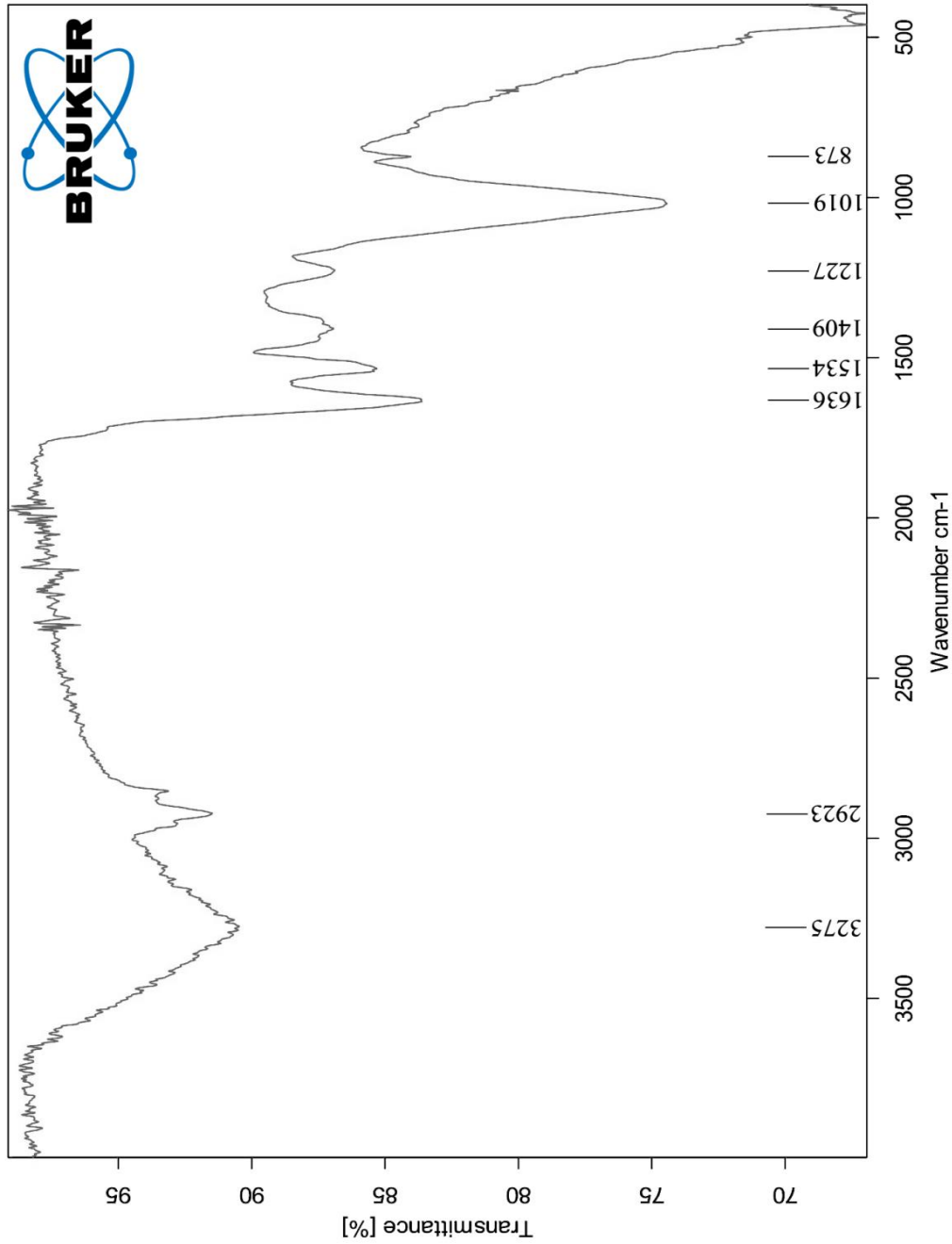
- Wong, S., Lee, Y., Ngadi, N., Inuwa, I.M., Mohamed, N.B., Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26 (5) **(2018)** 1003-1011.
- Wong, S., Tumari, H.H., Ngadi, N., Mohamed, N.B., Hassan, O., Mat, R., Amin, N.A.S., Adsorption of anionic dyes on spent tea leaves modified with polyethyleneimine (PEI-STL), *Journal of Cleaner Production*, 206 (1) **(2019)** 394-406.
- Wu, P., Zhang, Q., Dai, Y., Zhu, N., Dang, Z., Li, P., Wang, X., Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite, *Geoderma*, 164 (3) **(2011)** 215–219.
- Xiao, R., Wang, J.J., Li, R., Park, J., Meng, Y., Zhou, B., Pensky, S., Zhang, Z., Enhanced sorption of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by diluted sulfuric acid-assisted MgO-coated biochar composite, *Chemosphere*, 208 **(2018)** 408-416.
- Xie, X., Gao, H., Luo, X., Su, T., Zhang, Y., Qin, Z., Polyethyleneimine modified activated carbon for adsorption of Cd(II) in aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (3) **(2019)** 103183.
- Yadav, V.B., Gadi, R., Kalra, S., Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review, *Journal of Environmental Management*, 232 **(2019)** 803-817.
- Yakartepe, M., Genel Tekstil Terbiyesi, Tekstil Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayınları, İstanbul, **1998**.
- Yalçinkaya, S.E., Nanokil–Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2008**.
- Yavuz, H., Fatsa-Arpalık Köyü (Ordu, KD Türkiye) Yöresi Bentonit Oluşumlarının Mineralojik ve Jeokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Kullanım Alanlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, **2010**.

- Yazgı-Acar, Z., Yüzey Modifiyeli Şeker Pancarı Küspesi Adsorbenti ile Tekstil Boyarmaddesi Adsorpsiyonunun Sürekli Düzende Çalışan Dolgulu Kolonda İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2016**.
- Yener, J., Aksu, Z., Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu, Journal of Engineering and Environmental Science, 23 (**1999**) 93-104.
- Yılmaz, A.E., Boncukçuoğlu, R., Kocakerim, M., Karakaş, İ.H., Waste utilization: The Removal of textile dye (Bomplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent, Desalination, 277(**2011**) 156-163.
- Yoon, Y.H., Nelson, J.H., Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service time, American Industrial Hygiene Association Journal, 45 (**1984**) 509-516.
- Zare, H., Heydarzade, H., Rahimnejad, M., Tardast, A., Peyghambarzadeh, S.M., Dried activated sludge as an appropriate biosorbent for removal of copper(II) ions, Arabian Journal of Chemistry, 8-6 (**2015**) 858-864.
- Zhang, S., Wang, Z., Chen, H., Kai, C., Jiang, M., Wang, Q., Zhou, Z., Polyethylenimine functionalized Fe₃O₄/steam-exploded rice straw composite as an efficient adsorbent for Cr(VI) removal, Applied Surface Science, 440 (**2018**) 1277-1285.
- Zhou, Y., Zhu, N., Kang, N., Cao, Y., Shi, C., Wu, P., Dang, Z., Zhang, X., Qin, B., Layer-by-layer assembly surface modified microbial biomass for enhancing biorecovery of secondary gold, Waste Management, 60 (**2017**) 552-560.
- Zhu, L., Zhu, R., Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water, Separation and Purification Technology, 54 (**2007**) 71–76.

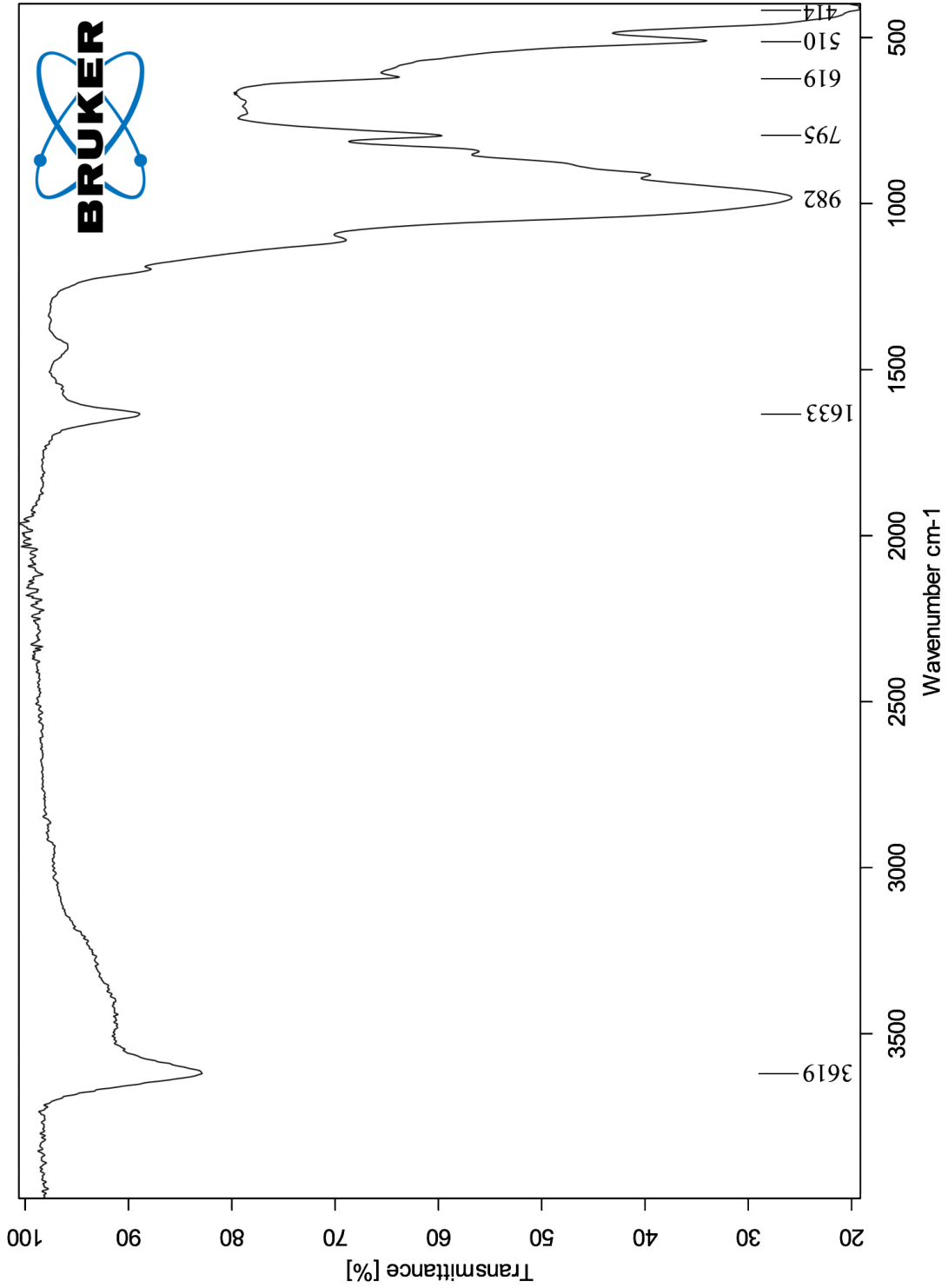
EKLER

EK 1. FTIR Analizleri

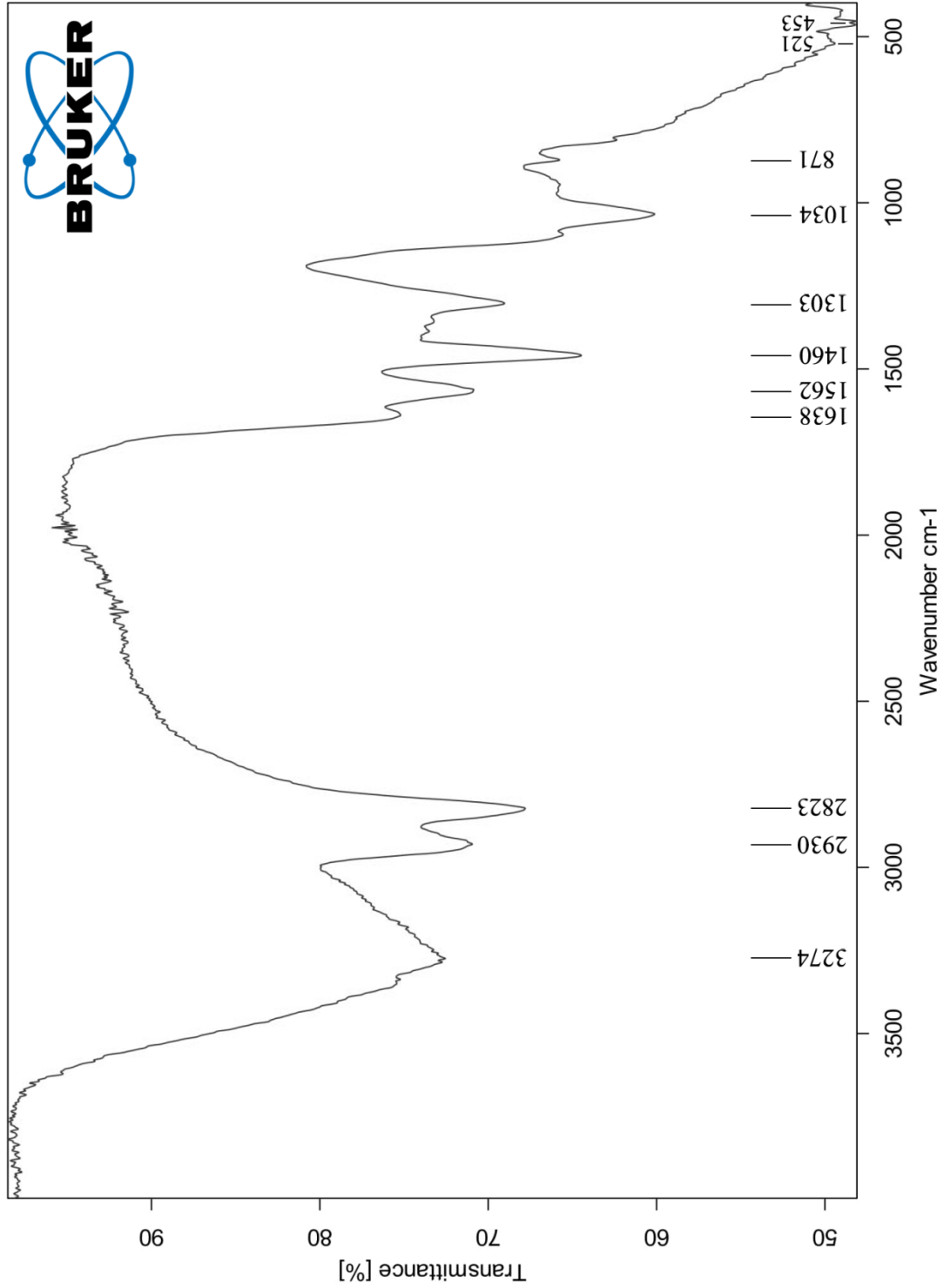
Aktif çamur adsorbente, kil adsorbente ve PEI ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente ait FTIR spektrumları Şekil E.1.1., Şekil E.1.2. ve Şekil E.1.3.'de verilmiştir.



Şekil E.1.1. Aktif çamur adsorbente ait FTIR spektrumu.



Şekil E.1.2. Kil adsorbente ait FTIR spektrumu.

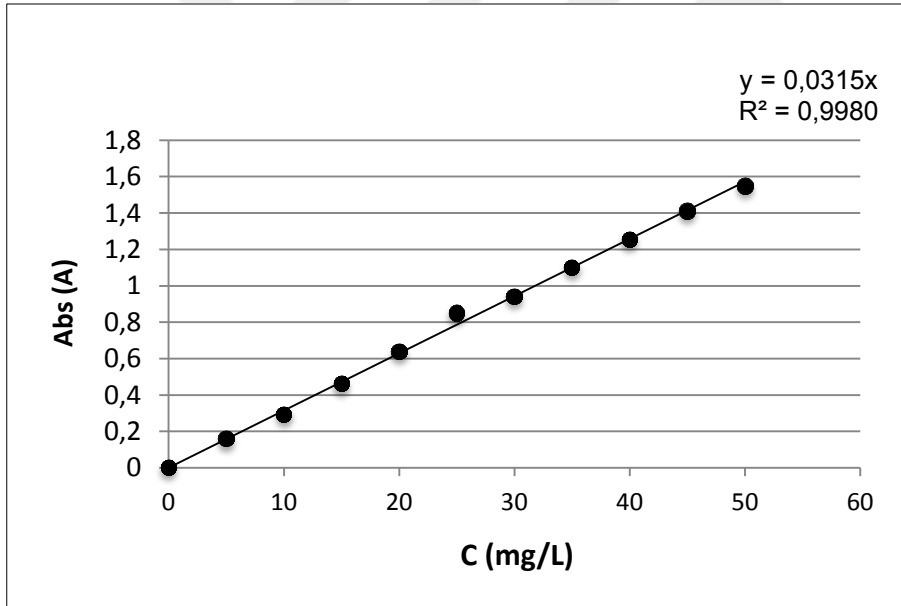


Şekil E.1.3. Polietilenimin ile modifiye edilmiş aktif çamur-kil kompozit adsorbente ait FTIR spektrumu.

EK 2. Kirletici Derişimi Tayini

Remazol Black B Tayini

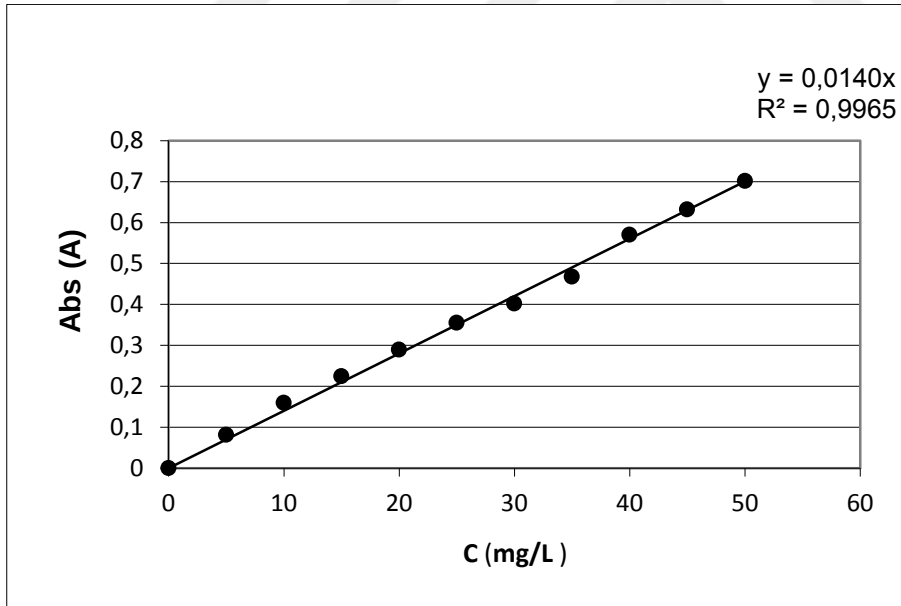
Adsorpsiyon süresince çözeltilerde adsorplanmadan kalan Remazol Black B boyarmaddesinin derişimi spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu amaçla LABOMED Inc. marka UV-Vis Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. 0-50 mg/L aralığındaki derişimlerde hazırlanan standart boyarmadde çözeltilerinin absorbans değerleri en uygun dalga boyu olarak belirlenen 597 nm’de okunmuş ve elde edilen verilerle absorbans-derişim çalışma doğrusu hazırlanmıştır. Daha sonra deneyler başlatılmadan önce ve belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin 597 nm’de absorbans değerlerinin okunmasıyla ve doğrusal regresyon formülü kullanılarak boyarmadde derişim değerleri bulunmuştur. Şekil E.2.1.’de kullanılan çalışma doğrusu sunulmuştur.



Şekil E.2.1. Remazol Black B derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu.

Fenol Tayini

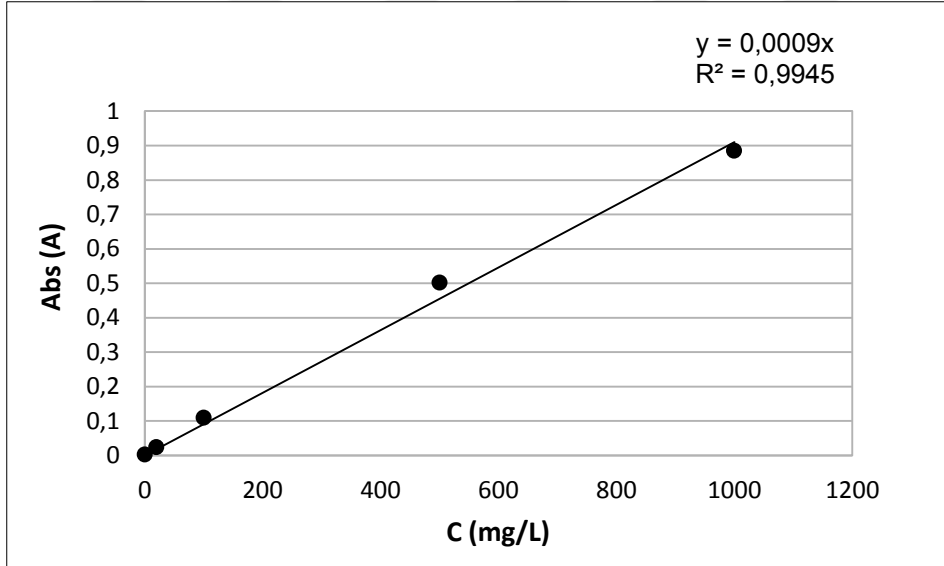
Adsorpsiyon süresince çözeltide adsorplanmadan kalan fenol derişimi spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu amaçla LABOMED Inc. marka UV-Vis Spektrofotometre cihazı ile kullanılmıştır. Çözelti ortamında kalan fenol derişimi, fenolün diazotize p-nitroanilin ile oluşturduğu turuncu renkli kompleksin spektrofotometrik olarak en uygun dalga boyu olarak belirlenen 470 nm’de absorbans değerlerinin okunmasıyla bulunmuştur. Bu kapsamda, 0,75 g p-nitroanilin, 200 mL 1/9 HCl içinde çözülür ve 250 mL’ye seyreltilir. Analiz öncesi bu çözelti 7,5 mL % 10’luk NaNO₂ çözeltisi ile diazotize edilir. 50 mg/L’ye kadar fenol içeren örneğe 2 mL % 25’lik sodyum asetat ve 1 mL diazotize p-nitroanilin eklenir. Bu çözelti 1 dakika sonra 4 mL susuz sodyum karbonat ile seyreltilir. 2-4 dakika sonra 470 nm’de absorbans değeri okunur. Şekil E.2.2.’de fenol için kullanılan çalışma doğrusu sunulmuştur. Doğrusal regresyon formülü kullanılarak absorbans değeri fenol derişimine dönüştürülmüştür.



Şekil E.2.2. Fenol derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu.

Kadmiyum(II) İyonlarının Tayini

Adsorpsiyon süresince çözeltide adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) iyon derişimi adsorpsiyon öncesinde ve belirli zaman aralıklarında numune alınarak VARIAN SpectrAA 50B marka Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile tayin edilmiştir. Deneysel analizlere başlamadan önce 25-1000 mg/L aralığındaki derişimlerde hazırlanan standart kadmiyum(II) çözeltileri AAS cihazında ölçülmüş ve elde edilen derişim-absorbans değerleri kullanılarak çalışma doğrusu çizilmiş ve Şekil E.2.3.'de sunulmuştur. Deneysel çalışmalarda okunan absorbans değerleri bu doğru yardımıyla kadmiyum(II) derişimine dönüştürülmüştür. AAS için kullanılan çalışma koşulları Çizelge E.1.'de verilmiştir:



Şekil E.2.3. Kadmiyum(II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu.

Çizelge E.1. AAS Çalışma Şartları

Dalga Boyu (nm)	326,1
Yarık Aralığı (mm)	0,5
Alev Tipi	Hava/Asetilen
Hava Akışı (L/dk)	13,50
Asetilen Akışı (L/dk)	13,50
Lamba Akımı (mA)	8



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 22/06/2020

Tez Başlığı / Konusu: KİL VE AKTİF ÇAMUR BİR ARADA KULLANILARAK KOMPOZİT ADSORBENTLERİN ÜRETİLMESİ
VE ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAKİ ÇEŞİTLİ KİRLİTİCİLERİN GİDERİMİNDE UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 204 sayfalık kısmına ilişkin, 22/06/2020 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 8 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

24.06.2020
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: AHMET BURAK AKIN
Öğrenci No: N10143435
Anabilim Dalı: KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
Programı: DOKTORA
Statüsü: ☐ Y.Lisans ☒ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Zümriye AKSU
(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ahmet Burak AKIN
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 27.07.1981
Medeni Hali : Evli
E-posta : aburak.akin@mkek.gov.tr
Adresi : MKE Barut Fabrikası İSG ve Çevre Müdürlüğü
KIRIKKALE

Eğitim

Lise : Yıldırım Beyazıt Anadolu Lisesi (1999)
Lisans : Hacettepe Üniversitesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü (2003)
Anadolu Üniversitesi, İşletme Fakültesi,
İşletme Bölümü (2008)
Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi,
Uluslararası İlişkiler Bölümü (2014)
Kırıkkale Üniversitesi, Hukuk Fakültesi (2019)
Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi,
Kamu Yönetimi Bölümü (2019)
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi,
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (2006)
Türkiye ve Orta Doğu Amme İdaresi Enstitüsü,
Kamu Yönetimi Anabilim Dalı (2017)
Doktora : Hacettepe Üniversitesi,
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (2020)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, İyi derecede (YDS 2016-1 90,00)

İş Deneyimi

Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş., Erzincan Şeker Fabrikası (İşletme Mühendisi, 2004-2009)

Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş., Erzincan Şeker Fabrikası (İşletme Şefi, 2009-2010)

Makina ve Kimya Endüstrisi Kurumu, Kırıkkale Barut Fabrikası (Ar-Ge Mühendisi, 2010-2015)

Makina ve Kimya Endüstrisi Kurumu, Kırıkkale Barut Fabrikası (Ar-Ge Başmühendisi, 2015-2018)

Makina ve Kimya Endüstrisi Kurumu, Kırıkkale Barut Fabrikası (İş Sağlığı ve Güvenliği Başmühendisi / İş Sağlığı, Güvenliği ve Çevre Md. V., 2018-Devam)

Yayınlar (SCI)

Aksu Z., Akin A.B., Comparison of Remazol Black B Biosorptive Properties of Live and Treated Activated Sludge, Chemical Engineering Journal, 165 (2010) 184-193.