

Research Article

Corresponding Author:

Zeynep EREN

Submission Date

02 / 07 / 2020

Admission Date

04 / 10 / 2020

Author(s)1. Aybars Ege BOZKURT¹**ORCID No:**

0000-0002-2586-8565

2. Zeliha DÖNMEZ²**ORCID No:**

0000-0002-5084-2578



The Investigation of the Adsorption Capacity of Hopa Thermal Power Plant Fly Ash, a Fuel-Oil Sourced Fly Ash

Zeynep EREN
Aybars Ege BOZKURT
Zeliha DÖNMEZ



How to Cite

Z., EREN, Z., BOZKURT, A.E., DÖNMEZ, (2020). Investigation of the Adsorption Capacity of Hopa Thermal Power Plant Fly Ash, a Fuel-Oil Sourced Fly Ash, Journal of Environmental and Natural Studies, Volume, 2, Issue 2, Pages, 69-87.

Zeynep EREN

Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü

E-mail: zeren@atauni.edu.tr Tel: +90 442 231 4606

Fuel-Oil Kaynaklı Bir Uçucu Kül Olan Hopa Termik Santrali Uçucu Külünün Adsorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi

ABSTRACT:

In this research, the adsorption capacity of fly ash, which was obtained from Hopa Thermal Power Plant using fuel-oil, was studied with the use of Crystal Violet (CV) dyestuff. For that purpose, the effects of pH, initial CV dyestuff concentration, the dosage of fly ash (FA), and its particle size, and of temperature on the adsorption process were investigated in order to determine the optimum conditions for the adsorption. It was obtained that the highest adsorption capacity of FA with CV dyestuff, a cationic compound, was obtained at the original pH of the dye solution (5.48), and that fly ash with a size of more than 75 μm was found to be optimal for the process. While it was noticed that increasing temperature enhanced adsorption efficiency, adsorption equilibrium also fitted very well to Freundlich isotherm, and the highest adsorption capacity was calculated as 0.541 mg g^{-1} at 40 °C. The results of kinetic studies suggested that the adsorption fitted into Pseudo-Second-Order Kinetic model, and the rate constant (k_2) were calculated as 0.283, 0.158

¹ Bilkent Erzurum Labortuvar Okulları, egeaybars1102@gmail.com

² Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği, zlsdnmz@gmail.com

and 0.141 min^{-1} at specific temperature values of 20, 30 and 40 °C respectively. Intraparticle Diffusion Model was also analyzed and found that it was efficient on the adsorption kinetics but not on rate-controlling step. According to the thermodynamic studies, the Gibbs free energies (ΔG°) were calculated as -390.902, -514.042, and -637.182 kJ mol⁻¹ at 20, 30 and 40 °C, respectively. This indicated a chemical adsorption process occurred spontaneously.

Anahtar Kelimeler: Adsorption, Fly ash, Dyestuff, Adsorption Isotherm, Adsorption Kinetics

ÖZ:

Bu çalışmada, fuel-oil yakan bir termik santral olan Hopa Termik Santralinden alınan uçucu baca küllerinin Kristal Viyole (KV) boyar maddesi ile adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Bu amaçla, adsorpsiyonun optimum işletme koşullarını belirlemek için pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, uçucu kül (UK) dozu ve boyutu ve sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerine etkileri incelenmiştir. Katyonik bir boyar madde olan KV boyar maddesinin UK üzerine adsorpsiyonu için en yüksek verim çözeltinin kendi pH'sinde (5.48) elde edilirken, 75 µm'den büyük olan UK boyutu da en ideal adsorbent boyutu olarak belirlenmiştir. Artan sıcaklığın adsorpsiyon verimini artırdığı çalışmada, adsorpsiyon denge verilerinin Freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiş, ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 40 °C'de 0.541 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar adsorpsiyonun Yalancı İkinci Mertebe Kinetik modele uyduğunu göstermiş ve 20, 30 ve 40 °C'lerdeki k_2 hız katsayıları sırasıyla 0.283, 0.158 ve 0.141 dak^{-1} olarak hesaplanmıştır. Parçacık içi difüzyon modelinin de analiz edildiği çalışmada parçacık içi difüzyonun ana hız kontrol basamağı olmadığı ancak adsorpsiyonun kinetik basamağında etkili olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon termodinamik çalışmaları sonucunda Gibbs Serbest Enerjisinin (ΔG°) 20, 30 ve 40 °C'deki değerleri ise -390.902, -514.042 ve -637.182 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen kimyasal bir proses olduğunu göstermektedir.

KEYWORDS: Adsorpsiyon, uçucu kül, boyar madde, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği

GİRİŞ:

Su ve atıksu arıtımında adsorpsiyon prosesi özellikle Toz Aktif Karbon (TAK) ve Granül Aktif Karbon (GAK) ile tat ve koku, pestisitler, doğal organik bileşikler ve arsenik gibi pek çok kirleticinin arıtılmasında uzun yıllardır başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Akgül vd., 2019; Adar vd., 2020). Adsorpsiyon prosesi fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda; su içerisinde bulunan hedef kirleticiler adsorbent yüzeyine zayıf van der Waals kuvvetleri ile tutunarak ortamdaki ayrılırken, kimyasal adsorpsiyon sürecinde adsorbent olarak kullanılan materyal ve hedef kirletici arasında kuvvetli kimyasal bir reaksiyon meydana gelmektedir. Adsorbent olarak kullanılan aktif karbon; kömür, linyit, odun ve hindistancevizi kabuğu gibi çok çeşitli karbonlu malzemelerden iki aşamalı olarak yüksek sıcaklıklarda (700-100 °C) üretilir. Bu aktivasyon işlemleri sonucunda aktif karbonun yüzey alanı $1000 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'a kadar yükseltilebilmektedir. Dolayısıyla aktif karbon adsorpsiyonu su ve atıksu arıtımında geniş bir aralıkta organik ve inorganik bileşiklerin sudan ayırmak için cazip bir proses haline gelmektedir. Aktif karbonun gerek üretim aşamalarından kaynaklanan zorluklar gerekse rejenerasyon prosesi için gereken kimyasal madde ihtiyacı adsorpsiyon sürecini ekonomik olarak zayıflatmaktadır (Parsons ve Jefferson, 2006). Bu nedenle araştırmacılar son yıllarda ucuz, doğal ve bol bulunan ve genellikle başka bir endüstriyel atık olan malzemelere yönelmektedirler (Günay vd., 2014; Bektaş ve Öncel, 2004; Acar ve Eren, 2006). Bunların başında ise termik santrallerin uçucu baca külü gelmektedir (Eren ve Acar, 2006; Eren ve Acar, 2007; Hemalatha ve Ramaswamy, 2015; Bello vd., 2013). Termik santrallerde enerji üretmek amacıyla kömür yakılması esnasında baca gazları ile sürüklenen, filtreler yardımıyla bacalarda tutulan ve boyutu 0.5-150 µm arasında değişen kül tanecikleri endüstriyel bir atık olup uçucu kül adı verilmektedir. Ülkemiz termik santrallerinden yılda 50 milyon tona yakın uçucu kül elde edilmekte ancak bu uçucu küllerin %10'u yeniden değerlendirilmekte ve %90'ı ise bertaraf edilmektedir. Uçucu külün yeniden kullanımını çoğunlukla inşaat sektöründe gerçekleştirilmektedir (Türker vd., 2009). Yakıtın türüne bağlı olarak uçucu kül içerisinde çeşitli ağır metaller (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, V, Zn) yer almaktadır. Uçucu küller genellikle kömür yakan termik santrallerinden çıkan bir atık olmakla birlikte, fuel-oil veya turba yakan tesislerde de uçucu kül oluşumu beklenmektedir (ÇŞB, 2016).

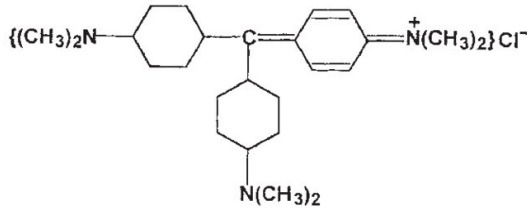
Literatürde ülkemizdeki uçucu küllerin adsorpsiyon çalışmalarında kullanıldığı pek çok çalışma yer almaktadır (Eren ve Acar, 2003; Dinçyürek ve Bayat, 2009; Korkmaz vd., 2014; İleri, 2019). Ancak bu uçucu küller çoğunlukla kömür ya da linyit kullanılan termik santrallerden elde edilmektedir. Akaryakıt (fuel-oil, motorin vb.) fosil yakıtları kullanan termik santrallerden açığa çıkan uçucu küller ile ilgili adsorpsiyon çalışmaları hemen hemen hiç yoktur. Bu nedenle bu çalışma, yakıt olarak fuel-oil kullanan Hopa Termik Santralinden alınmış uçucu baca külünün adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesini hedeflemektedir. Bu amaçla, hedef kirletici olarak seçilen Kristal Viyole Boyar Maddesinin uçucu kül üzerine adsorpsiyonu, adsorpsiyon mekanizması, kinetik ve termodinamik çalışmaları ile birlikte incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT:

1. Materyal

Kristal Viyole Boyar Maddesi

Kristal Viyole (KV) boyar maddesi katyonik bir boyar madde olup kimyasal yapısı Şekil 1’de verilmiştir (Lapides vd., 2002). KV boyar madde çözeltisinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. pH ayarlaması için 0.01 N H₂SO₄ ve 0.01 N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar ve KV boyar maddesi analitik seviyededir.



Şekil 1. Kristal Viyole Boyar Maddesinin kimyasal yapısı (C₂₅N₃H₃₀Cl, MA=407,979 g/mol).

Uçucu Kül (UK)

Uçucu kül Artvin’de bulunan Hopa Termik Santrali İşletme Müdürlüğünden temin edilmiştir. Hopa Termik Santrali yakıt olarak kömür içeriği %1’den az ve ısı değeri 9700 kcal kg⁻¹ olan fuel-oil kullanmaktadır (ÇŞB-Artvin, 2015). Çevre ve Şehircilik Bakanlığı raporlarına göre bu tip tesislerden de uçucu kül meydana gelmektedir (ÇŞB, 2016). Uçucu küller kimyasal bileşenleri baz alınarak ASTM standardına göre, F (düşük kalsiyum) ve C (yüksek kalsiyum) sınıflarına ayrılırlar. F sınıfı uçucu küller, bitümlü kömürden üretilen, C sınıfı uçucu küller ise, linyit veya yarı-bitümlü kömürden üretilen küllerdir. Ancak fuel-oil kaynaklı küllerin sınıflandırılması ile ilgili çok fazla kaynak bulunmamaktadır (Harja vd., 2016). Genellikle uçucu külde mineral bileşenler; SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve CaO olup, ayrıca MgO, SO₃ alkali oksitler de az da olsa bulunmaktadır. Uçucu küldeki temel oksitler; SiO₂ %25-60, Al₂O₃ %10-30, Fe₂O₃ %1-15 ve CaO, %1-40 aralıklarında bulunmaktadır. Bu farklı aralıklardaki değerler uçucu külün tipini karakterize etmektedir ve kullanılan katı/sıvı yakıtın türüne göre de değişmektedir (Çetinkaya, 2012). Ancak akaryakıt kullanan güç tesislerinin uçucu kül özellikleri farklı olmaktadır. Literatürde bununla ilgili sınırlı sayıda çalışma olmakla beraber; akaryakıt kullanan tesislerde uçucu külün kimyasal karakterizasyonu %70-80 yanmamış karbon içeren SiO₂, Fe₂O₃ ve Al₂O₃ gibi inorganik maddelerden meydana geldiğini ve seçili tesiste yapılmış bir çalışmada boyut aralığının 57.7-68.7 µm arasında olduğunu göstermiştir (Al-Malack, 2013). Başka bir çalışmada ise akaryakıt kaynaklı uçucu külünün ayrıntılı fizikokimyasal karakterizasyonu sağlanmış ve karbonlu bir matrise sahip, değişken miktarlarda V, Ni, Zn, Cr, Cu ve Pb içerdiği belirtilmiştir. Ayrıca, partikül boyutu dağılımı ile ortalama partikül çapının 70.5 µm olduğu hesaplanmıştır (Al-Değs vd., 2014). Bu çalışmada kullanılan Hopa Termik Santrali uçucu külü için yapılan mekanik eleme işlemleri uçucu külün büyük bir kısmının literatüre paralel olarak 63-75 µm arasında olduğunu göstermiştir.

2. Metot

KV boyar maddesinden 1 g L⁻¹ olarak hazırlanan stok çözelti 10 °C sıcaklıkta muhafaza edilmiş ve istenilen aralıklarda saf su ile seyreltilerek tüm deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Uçucu kül mekanik olarak elenmiş ve 63 µm’den küçük, 63-75 µm arası ve 75 µm’den büyük olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Deney hacmi 250 mL olup, başlangıç pH çalışması için 10 mg/L konsantrasyonunda alınan KV boyar maddesi, 20 g L⁻¹ dozunda UK ile 50 rpm karıştırma hızında hız ve sıcaklık ayarlanabilir Gibertini marka manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca karıştırılmıştır. KV çözeltisinden 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 120. dakikalarda alınan numuneler Merck marka santrifüj cihazına alınarak 50 rpm’de 2 dak. boyunca UK’ün boyar madde çözeltisinden ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen boyar madde çözeltileri KV’nin etkin

dalga boyu olan 585 nm’de Spectroquant Pharo 300 spektrofotometrede analiz edilerek absorbans değerleri belirlenmiştir. Absorbans değerlerine karşılık gelen konsantrasyonlar kalibrasyon eğrisi ile hesaplanmış ve deney sonuçlarının analizi için Eşitlik 1’de yer alan birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarını gösteren (Q_e , mg g^{-1}) değerleri hesaplanmıştır.

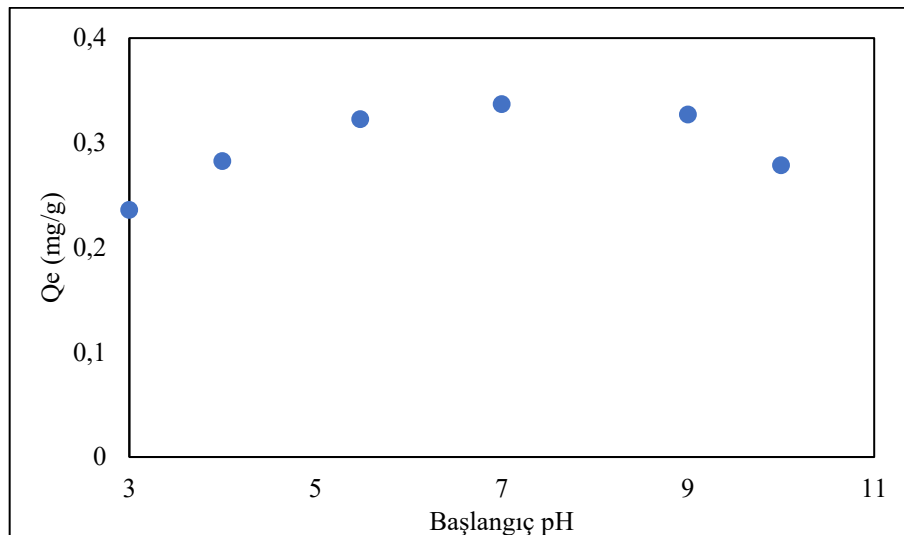
$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} M \quad (1)$$

Bu eşitlikte; C_0 , başlangıç KV konsantrasyonunu (mg/L), C_e , dengede KV konsantrasyonunu (mg/L), M , UK dozunu (g L^{-1}) ve V , ise kullanılan deneysel hacmi (mL) ifade etmektedir. Çalışmada ayrıca UK adsorpsiyon kapasitesini incelemek ve deneysel sonuçları modellemek için iki parametrelili izotermler olan Langmuir, Freundlich, Dubinin-Kagener-Radushkevich (DKR) ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermleri kullanılmıştır. Lagergreen Yalancı Birinci Derece Kinetik, Yalancı İkinci Derece Kinetik, Parçacık içi Difüzyon ve Elovich Kinetik Model hesaplamaları kullanılarak adsorpsiyonun hız basamağı ve hız derecesi tanımlanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

1. Çözelti pH’sının Uçucu Kül Adsorpsiyonuna Etkisi

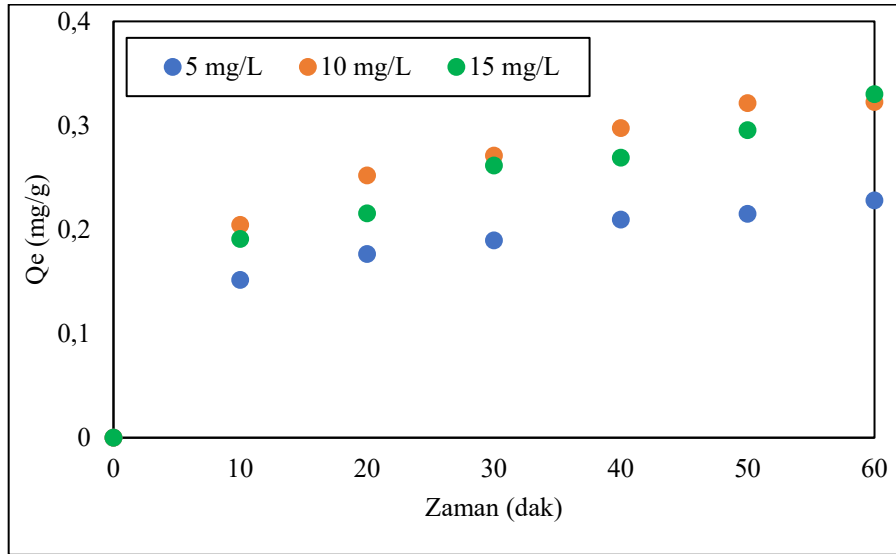
KV boyar maddesinin UK üzerine adsorpsiyonundan elde edilen farklı pH’lerdeki (3, 4, 5.48, 7, 9 ve 10) Q_e değerleri Şekil 2’de gösterilmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden birisi pH’dır. Çözelti pH’sının değişmesi ile ortamda bulunan H^+ veya OH^- iyonları elektrostatik çekim ile UK yüzeyine bağlanırlar. Çözelti pH’sı azaldıkça H^+ konsantrasyonu artacak ve negatif yüklü UK yüzeyi elektrostatik çekim nedeniyle pozitif yüklü hale gelecektir. Bu durum katyonik bir boyar madde olan KV boyar maddesinin adsorbe olacağı yüzey alanını azaltacak ve ileri pH düşüşleri boyar madde ile UK arasında aynı yüklerin sebep olduğu itme kuvvetini doğuracaktır. Böylelikle adsorpsiyon verimi azalan pH ile azalacaktır. Tam tersi bir mekanizma ile yüksek pH değerlerinde boyar madde OH^- iyonlarından dolayı anyonik bir forma dönüşecek ve negatif yüklü UK üzerinde adsorplanma kapasitesi azalacaktır. Çözelti pH’sının artışı ile artan OH^- konsantrasyonu pozitif yüklü KV boyar maddesinin hidrojen iyonunu kaybedip anyonik forma dönüşmesine ve renk veren kromofor grubunun görünür renginin kaybolmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle 10’dan sonraki pH değerlerinde KV boyar madde çözeltisi mor rengini kaybettiğinden spektrofotometrede absorbans değerleri ölçülemez. Şekil 2’ye göre pH=7’de UK’ün adsorpsiyon kapasitesi 0.337 mg g^{-1} olarak hesaplanırken, KV boyar madde çözeltisinin kendi pH’si olan 5.48’de bu değer 0.323 olarak hesaplanmıştır. pH 5.48 ve 7’de adsorpsiyon verimleri ise sırasıyla; %64.5 ve %62.5 olarak ölçülmüştür. Günay vd.’nin 2014 yılında yaptığı çalışmada da katyonik bir boyar madde olan Basic Blue 16’nın montmorillonitik kil üzerine adsorpsiyonunda en yüksek verim boyanın kendi doğal pH’sinde elde edilmiştir. Bu nedenle sonraki çalışmalar boyar maddenin kendi pH değerinde (pH=5.48) yapılmıştır. Böylelikle kimyasal madde kullanımının önüne geçilerek yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da belirtilmiştir (Yagub vd., 2014; Tien, 2019; Karaoğlu, 2007).



Şekil 2. Başlangıç pH değerinin KV boyar maddesinin UK adsorpsiyonu üzerine etkisi (KV=10 mg L⁻¹, UK=20 g L⁻¹, t=60 dak., 50 rpm karıştırma hızı, T=20 °C).

2. KV Başlangıç Konsantrasyonunun Uçucu Kül Adsorpsiyonuna Etkisi

KV boyar maddesinin başlangıç konsantrasyonu 5 mg L⁻¹'den 10 mg L⁻¹'ye yükseldiğinde UK üzerine adsorplanan boyar madde miktarı 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 0.228 mg g⁻¹'den 0.330 mg g⁻¹ değerine yükselmiştir. Boyar madde konsantrasyonunu 15 mg L⁻¹'ye daha ileri artırılması ise başlangıç zamanından itibaren adsorplanan KV miktarını çok artırmamış hatta 60 dakika sonunda 0.323 mg g⁻¹ değerinde kalmasına sebep olmuştur. Bu durum UK üzerinde aktif sitelerin KV ile tamamen kaplandığını ve ileri konsantrasyon artışlarının adsorplanan boyar miktarını çok değiştirmediklerini göstermektedir. Bektaş ve Öncel, 2004'de yapılan çalışmada da başlangıç kirlenici konsantrasyonunu artırmanın adsorpsiyon verimini çok değiştirmediklerini gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise; adsorbent üzerindeki aktif sitelerin kirlenici konsantrasyonu ile kaplandıktan sonra, ileri konsantrasyon artışlarının adsorpsiyon verimini etkilememesi ile açıklanabilmektedir. Bu nedenle izoterm ve kinetik çalışmalar için başlangıç KV dozu 10 mg L⁻¹ olarak kullanılacaktır (Şekil 3). Literatürdeki çalışmaların aksine KV boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin azalmaması hem adsorbent üzerindeki aktif sitelere boyanın difüzyon yolu ile adsorpsiyonu için gereken temas süresinin yeterli seçildiğini hem de ilave adsorbent dozuna ihtiyaç olmadığını göstermektedir (Adar vd., 2020).



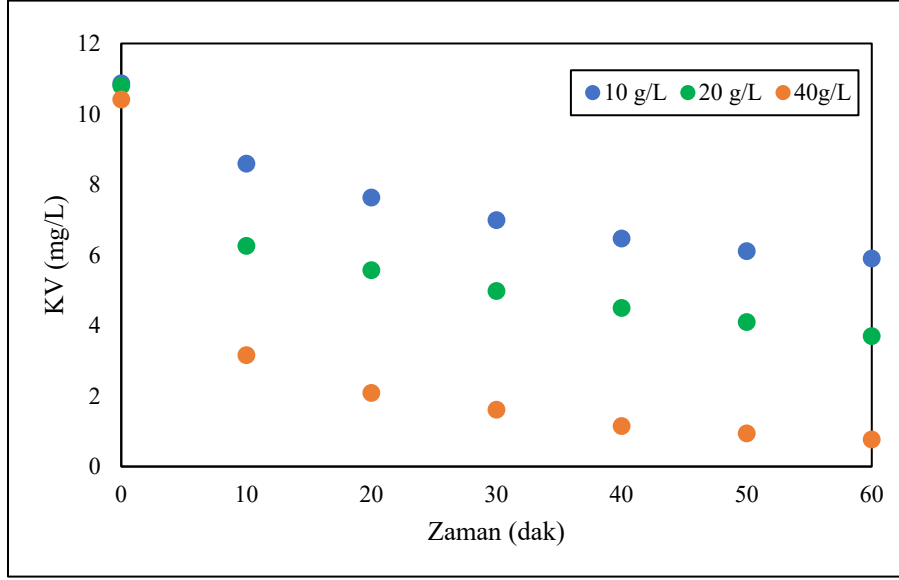
Şekil 3. Başlangıç KV boyar maddesi konsantrasyonunun UK adsorpsiyonu üzerine etkisi (UK=20 g L⁻¹, t=60 dak., 50 rpm karıştırma hızı, pH=5.48, T=20 °C).

3. UK Dozunun ve Boyutunun KV Boyar Maddesi Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

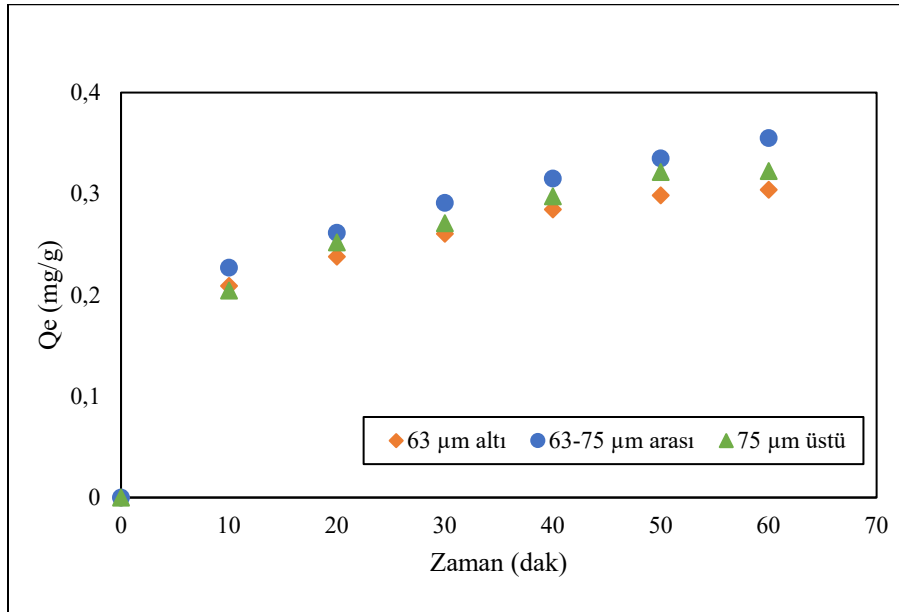
UK dozunun 10, 20 ve 40 g L⁻¹ değerlerine karşılık gelen ve 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca çözültide kalan KV boyar maddesi miktarları Şekil 4'de gösterilmiştir. Buna göre 10 mg L⁻¹ KV boyar maddesinin 10, 20 ve 40 g L⁻¹ UK dozlarında 60 dakika sonundaki adsorpsiyon verimleri sırasıyla %45.7, %64.5 ve %92.6 olarak hesaplanmıştır. Bu verimlerdeki Qe değerleri ise sırasıyla; 0.497, 0.355 ve 0.241 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Artan UK dozu ile azalan Qe değerleri adsorbentin yüzeyinde adsorpsiyon için hala çok fazla aktif site bulunduğunu göstermektedir ve UK dozu arttıkça etki yüzey alanı arttığından adsorplanan boyar madde miktarı azalmaktadır (İleri, 2019). Kinetik ve izoterm çalışmaları için 20 g L⁻¹ UK dozu seçilmiştir.

Şekil 5'de ise UK'ün elek analizi ile elde edilmiş üç farklı boyutunun (63 µm altı, 63-75 µm arası ve 75 µm üzeri) adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Buna göre KV boyar maddesinin 63-75 µm arası ve 75 µm üzeri UK üzerine adsorpsiyon verimleri yaklaşık olarak %65 civarındadır. Ancak 63 µm altı boyuttaki UK'ün adsorpsiyon verimi %55 civarında kalmıştır. Bu nedenle çalışmanın başından itibaren seçilen ve tane boyutu 75 µm'den büyük olan UK ile çalışma devam ettirilmiştir. Wu vd., 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada uçucu külün 100 µm'den büyük olan

kısmından elde edilen adsorpsiyon veriminin en yüksek olduğunu belirtmiştir. Benzer şekilde Mahramanlıoğlu vd., 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada bentonitin boyar madde adsorpsiyonunda 74-106 μm aralıktaki bentonit taneciklerinin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve tanecik boyutunun azalması (53-74 μm) ile adsorpsiyon veriminin düştüğünü göstermişlerdir.



Şekil 4. Başlangıç UK dozunun KV boyar maddesi adsorpsiyonu üzerine etkisi ($KV=10 \text{ mg L}^{-1}$, $t=60 \text{ dak.}$, 50 rpm karıştırma hızı, $\text{pH}=5.48$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$).

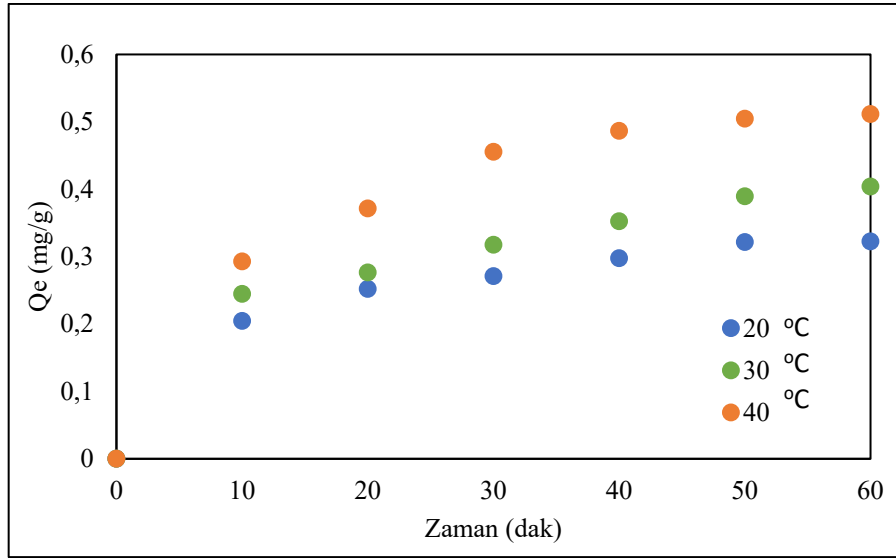


Şekil 5. UK boyutunun KV boyar maddesi adsorpsiyonu üzerine etkisi ($UK=20 \text{ g L}^{-1}$, $KV=10 \text{ mg L}^{-1}$, $t=60 \text{ dak.}$, 50 rpm karıştırma hızı, $\text{pH}=5.48$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$).

4. Başlangıç Çözelti Sıcaklığının KV Boyar Maddesinin UK Üzerine Adsorpsiyonuna Etkisi

Şekil 6'da KV çözeltisinin farklı başlangıç sıcaklıklarında UK adsorpsiyonundan elde edilen Q_e değerleri verilmiştir. Şekil 6'dan da görüleceği üzere çözeltinin başlangıç sıcaklığı arttıkça birim UK üzerine adsorplanan KV boyar maddesi miktarı artmaktadır. 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de birim gram UK üzerine adsorplanan KV miktarı 0.323 mg iken, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bu değer 0.404 mg 'a ve $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 0.512 mg 'a yükselmiştir. Sıcaklık arttıkça adsorbent yüzeyine

bağlanan boya miktarının artması adsorpsiyon prosesinin kimyasal özellikte endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir (Günay vd., 2014; İleri, 2019). KV boyar maddesinin 20 °C’de elde edilen %64.5 oranında adsorpsiyon verimi ise 40 °C’de %93.2’ye yükselmiştir.



Şekil 6. KV boyar maddesi başlangıç sıcaklığının UK adsorpsiyonu üzerine etkisi (UK=20 g L⁻¹ve >75 µm, KV=10 mg/L, t=60 dak., 50 rpm karıştırma hızı, pH=5.48, T=20 °C).

5. Adsorpsiyon İzotermi Çalışmaları

Bir maddenin adsorbent olarak etkinliği adsorpsiyon izoterm verileri ile belirlenir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta ve pH’de adsorbentün birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren matematiksel modellerdir. Deneysel verilerin izoterm modellerine doğrusal analizi ise adsorpsiyon prosesinin doğasını tahmin etmek için kullanılan matematiksel bir yaklaşımdır (Chen, 2015). Sulu çözeltideki bir bileşimin adsorbent üzerinde birikimini ifade eden birçok izoterm modeli geliştirilmiştir. Bu izotermi bilinmeyen parametre sayısına göre, iki-parametrelili ve üç-parametrelili olmak üzere iki grupta incelenmektedir (Günay vd., 2014). Bu izoterm modelleri için geliştirilen ampirik eşitliklerin doğrusallaştırılması ile izotermi ait sabitler hesaplanabilmektedir.

Langmuir izotermi

Langmuir izotermine göre, adsorbent yüzeyinin tamamen aynı olduğu, adsorpsiyonun adsorbent üzerinde tek tabaka halinde tutulduğu ve adsorplanan moleküller sabit olup hareket etmediği ayrıca adsorbentün yüzeyinde enerji dağılımının homojen olduğu kabul edilmektedir (Langmuir, 1916). Bu izotermde adsorplama hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterm modelinin doğrusal olmayan ve doğrusal formu Eşitlik 2 ve 3’de ifade edilmiştir:

$$qe = \frac{Q^o b Ce}{1 + b Ce} \quad (\text{Lineer olmayan form}) \quad (2)$$

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{Q^o b} + \frac{1}{Q^o} Ce \quad (\text{Lineer form}) \quad (3)$$

Burada qe , denge halinde adsorbentün adsorpsiyon kapasitesini (mg g⁻¹); Ce , denge halinde boya çözeltisinin konsantrasyonunu (mg L⁻¹); Q^o (mg g⁻¹); ve b ; sırasıyla tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ve serbest adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili sabiti ifade etmektedir (Liu vd., 2019).

Freundlich izotermi

Freundlich izotermi çok tabakalı tersinir heterojen yüzeylerin adsorpsiyonunu açıklar (Freundlich, 1906). Freundlich izoterm modelinin doğrusal olmayan ve doğrusal formu Eşitlik 4 ve 5’de ifade edilmiştir:

$$qe = k_f C_e^{1/n} \quad (\text{Lineer olmayan form}) \quad (4)$$

$$\ln qe = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Lineer form}) \quad (5)$$

Burada, k_f ($L \text{ mg}^{-1}$) ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve yoğunluğunu ifade eden sabitlerdir (Gözetin ve Savran, 2018). n değeri çözelti konsantrasyonu ile adsorpsiyon arasındaki lineer olmayan formun derecesini ifade etmektedir ve 1’e ne kadar yakınsa adsorpsiyon o kadar doğrusal olarak ifade edilir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli hem homojen hem heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon için kullanılan ve daha çok gözeneklerin adsorpsiyonunu açıklayan bir modeldir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinin doğrusal olmayan denklemleri Eşitlik 6-9’de verilmiştir:

$$qe = X_m e^{-K\varepsilon^2} \quad (\text{Lineer olmayan form}) \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (7)$$

$$\ln qe = \ln X_m - K\varepsilon^2 \quad (\text{Lineer}) \quad (8)$$

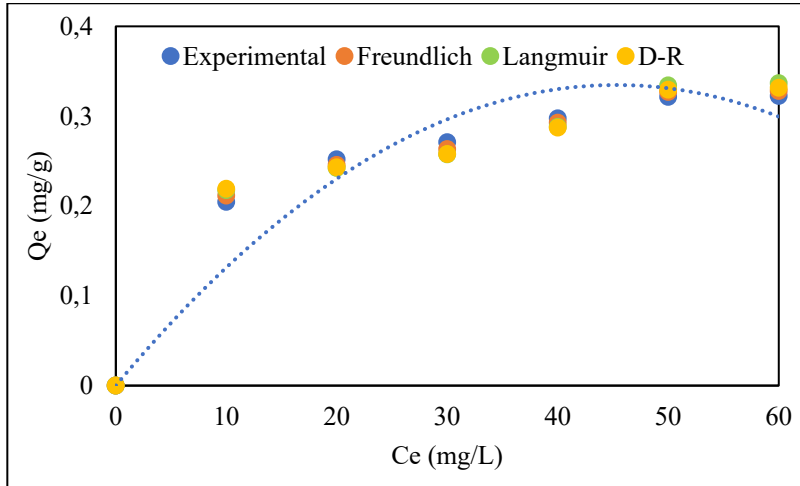
$$E = (2K)^{-1/2} \quad (9)$$

Burada, X_m , Dubinin-Radushkevich (D-R) sabitini (mg g^{-1}); K , adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili bir sabiti ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$); ε , Polany potansiyelini, R , evrensel gaz sabitini ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ve T , mutlak sıcaklığı (K) göstermektedir (Karacanlı, 2011). Dubinin Radushkevich (D-R) izotermindeki E , adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisini (kJ mol^{-1}) (Altun ve Parlayıcı, 2018).

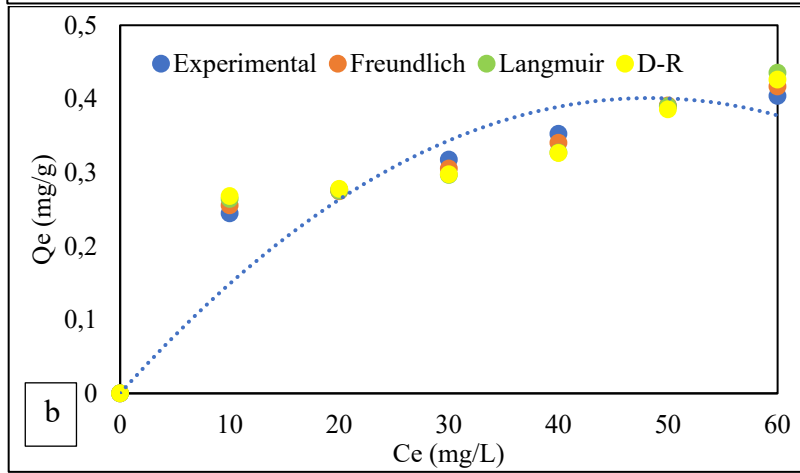
İzoterm Modellerinin Karşılaştırılması

Şekil 7’de, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda KV boyar maddesinin UK üzerine adsorpsiyonundan elde edilen deneysel adsorpsiyon kapasitesi verileri ile Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm modellerine göre hesaplanmış adsorpsiyon kapasitesi verilerinin karşılaştırılması verilmiştir. Tablo 1’de ise KV boyar maddesinin UK üzerine adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermelerinden elde edilen izoterm parametrelerinin ve korelasyon katsayılarının karşılaştırılması verilmiştir.

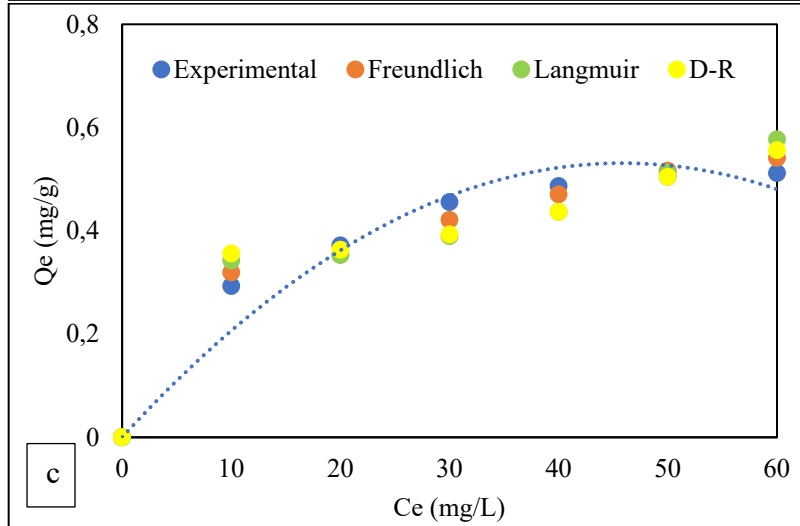
a



b



c



Şekil 7. KV boyar maddesinin UK üzerine a) 20 °C b) 30 °C c) 40 °C’de adsorpsiyonundan elde edilen deneysel adsorpsiyon kapasitesi (Q_e) verileri ile Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi modellerine göre hesaplanmış adsorpsiyon kapasitesi (Q_e) verilerinin karşılaştırılması (UK=20 g L⁻¹ ve >75 µm, KV=10 mg L⁻¹, t=60 dak., 50 rpm karıştırma hızı, pH=5.48).

Tablo 1’deki R^2 değerlerine bakıldığında tüm sıcaklık değerlerinde KV boyar maddesinin UK üzerine adsorpsiyonu en çok Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Çalışmada, 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklarda elde edilen

Freundlich izoterm sabiti olan n değerleri sırasıyla 1.159, 1.591 ve 3.643 olarak hesaplanmıştır. Genel olarak 1-10 aralığında n değerleri iyi adsorpsiyonu temsil etmektedir. $1/n$ adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsüdür. $1/n$ değeri ne kadar yüksek olursa, adsorpsiyon da o kadar elverişli bir proses olarak değerlendirilmektedir. k_f değeri ise adsorpsiyon kapasitesini gösteren bir sabittir. Adsorpsiyon kapasitesi ne kadar büyük olursa k_f de o kadar büyük olur. Ayrıca tüm sıcaklık değerlerindeki n 'in 1'den büyük olması adsorpsiyonun lineer olmayan bir başka bir deyişle heterojen yüzeylerde gerçekleşen bir proses olduğunu göstermektedir (URL1). Freundlich izoterm için hesaplanan korelasyon katsayıları (R^2) ise diğer iki izoterm için hesaplanan korelasyon katsayılarından büyük olup; 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklar için sırasıyla; 0.98, 0.97, 0.91 olup, adsorpsiyon prosesinin homojen tek tabaka modelden daha çok heterojen yüzeylerde gerçekleşen çok tabakalı bir adsorpsiyon prosesi özelliğini taşıdığını göstermektedir (Desta, 2013). Freundlich izotermine göre hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise, 20, 30 ve 40 °C'de sırasıyla 0.541, 0.417 ve 0.328 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Literatürde kömür kaynaklı UK'ün boyar madde adsorpsiyonundan 6.75 mg g⁻¹ (Eren ve Acar, 2004); 13.78 mg g⁻¹ (İleri, 2019); 12.43-12.85-13.44 (Dinçyürek, 2006) değerleri elde edilmiş olup bu çalışmada elde edilenlerden daha yüksektir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon modeli her tabakada bir Langmuir izoterm modelinin gerçekleştiği teorisine dayanan ve çok tabakalı homojen bir adsorpsiyon modelini ifade etmektedir. Bu çalışmada Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeline göre hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri de (Q^o ve X_m), deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitelerini gösteren Q_e değerlerinden oldukça düşüktür (Tablo 1). Tablo 1'deki Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi için hesaplanan korelasyon değerlerinin yaklaşık aynı ve Freundlich izoterminden düşük olması adsorpsiyon prosesinin heterojen bir proses olduğu sonucunu da desteklemektedir. Dolayısı ile lineer regresyon kullanılarak elde edilen Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) modellerinin adsorpsiyon prosesi için çok uyumlu olmadığını göstermektedir. Ayrıca, Freundlich izotermi adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin ve enerjilerinin heterojenliğini ve üssel dağılımını tanımlayan bir modeldir. Bu teoriye paralel olarak bu çalışmada, Freundlich izotermine adsorpsiyon kapasitelerini ifade eden tüm sıcaklıklardaki k_f değerleri tek tabaka adsorpsiyon modellerinin esas olduğu Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (Q^o ve X_m) değerlerinden fazla olarak hesaplanmıştır. Bu da UK yüzeyindeki tüm heterojen bölgeler ile birlikte boyar madde için geniş bir yüzey alanı sağlayan etkin bir adsorbent olduğunu ortaya koymaktadır (Ayawei, 2017).

Tablo 1. KV boyar maddesinin UK üzerine adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminden elde edilen izoterm parametrelerinin ve korelasyon katsayılarının karşılaştırılması.

İzoterm Modelleri	20 °C	30 °C	40 °C
q_{exp} (mg g ⁻¹)	0.323	0.404	0.512
Langmuir			
Q^o (mg g ⁻¹)	0.142	0.198	0.320
B	0.487	0.679	2.994
R^2	0.92	0.89	0.69
Freundlich			
k_f (L mg ⁻¹)	0.979	0.778	0.500
n	1.159	1.592	3.643
R^2	0.98	0.97	0.91
Dubinin-Radushkevich (D-R)			
X_m (mg g ⁻¹)	0.167	0.230	0.349
K	1.878	1.048	0.109
E (kJ mol ⁻¹)	0.516	0.691	2.142
R^2	0.93	0.89	0.67

6. Adsorpsiyon Kinetiği

Kirleticilerin adsorbent yüzeyinde bir denge zamanına kadar adsorplanma mekanizmasını açıklayabilmek için kinetik çalışmalara ihtiyaç vardır. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi adsorpsiyon prosesinin hızına etki eden basamakların belirlenmesi için önemlidir (Ho ve McKay, 1998; Ho vd. 1996). Sulu bir çözeltide bulunan adsorbent tarafından adsorplanması 4 basamakta gerçekleşir: 1- Adsorbent önce adsorbenti çevreleyen bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak genellikle adsorpsiyondaki karıştırma işlemi ile sağlanır. 2- Film tabakasına gelen adsorbent buradaki sınır tabakadan difüze olarak adsorbent gözeneklerine doğru ilerler (film

mass transfer/boundary layer diffusion). 3- Adsorbentin gözenek boşluklarında hareket eden adsorbat, adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler. Bu basamak parçacık içi difüzyon olarak bilinir (intraparticle diffusion). 4- Son aşamada ise, adsorbat adsorbentin gözeneklerine tutunarak adsorpsiyon prosesini tamamlar. İlk basamak iyi bir karıştırmanın olduğu kabulü ile ihmal edilir, son basamak ise ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan, adsorpsiyon prosesi için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyici olarak kabul edilir. İkinci basamak yani sınır tabaka difüzyonu da adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında etkili olduğundan adsorpsiyon hızını tam olarak belirleyen basamak parçacık içi difüzyonun gerçekleştiği 3. basamaktır (Sawyer ve McCarty, 1978; Savcı, 2005; Chu ve Chen, 2002).

Birinci derece adsorpsiyon kinetiğini en yaygın şekilde ifade eden Lagergren kinetik modeli (Lagergren, 1898) Eşitlik 10'deki gibi tanımlanır:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

Burada k_1 , birinci mertebeden hız sabiti veya Lagergren kinetik model hız sabitini (dak^{-1}), q_t ise t anında adsorplanan kirletici konsantrasyonunu (mg g^{-1}) ifade etmektedir. Eşitliğin logaritması alınarak $\log(q_e - q_t)$ 'nin zamana karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen lineer doğrunun eğiminden k_1 hız katsayısı hesaplanır (Eşitlik 11):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t / 2.303 \quad (11)$$

Adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için kullanılan bir diğer ampirik eşitlik Yalancı İkinci Derece kinetik modeldir (Ho ve McKay, 1998; Ho, 2006) ve Eşitlik 12'da tanımlanmıştır:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (12)$$

Burada, k_2 yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir ($\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$). Bu eşitliğin lineerize edilmesi ile çizilen t'ye karşı (t/q_t) grafiğinden ikinci derece hız sabiti k_2 hesaplanır (Eşitlik 13):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Elovich kinetik modeli ise adsorbent yüzeyinin heterojen olduğu kabulü ile kirletici moleküllerin yüzeye kimyasal olarak bağlandığını öne sürmektedir (Chien ve Clayton, 1980) (Eşitlik 14):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (14)$$

Burada α , başlangıç adsorpsiyon hızını ($\text{mg g}^{-1} \text{dak}^{-1}$) ve β ise desorpsiyon sabitini (g mg^{-1}) ifade etmektedir ve $\ln t$ 'ye karşı q_t grafiğinden her iki sabit de hesaplanabilmektedir.

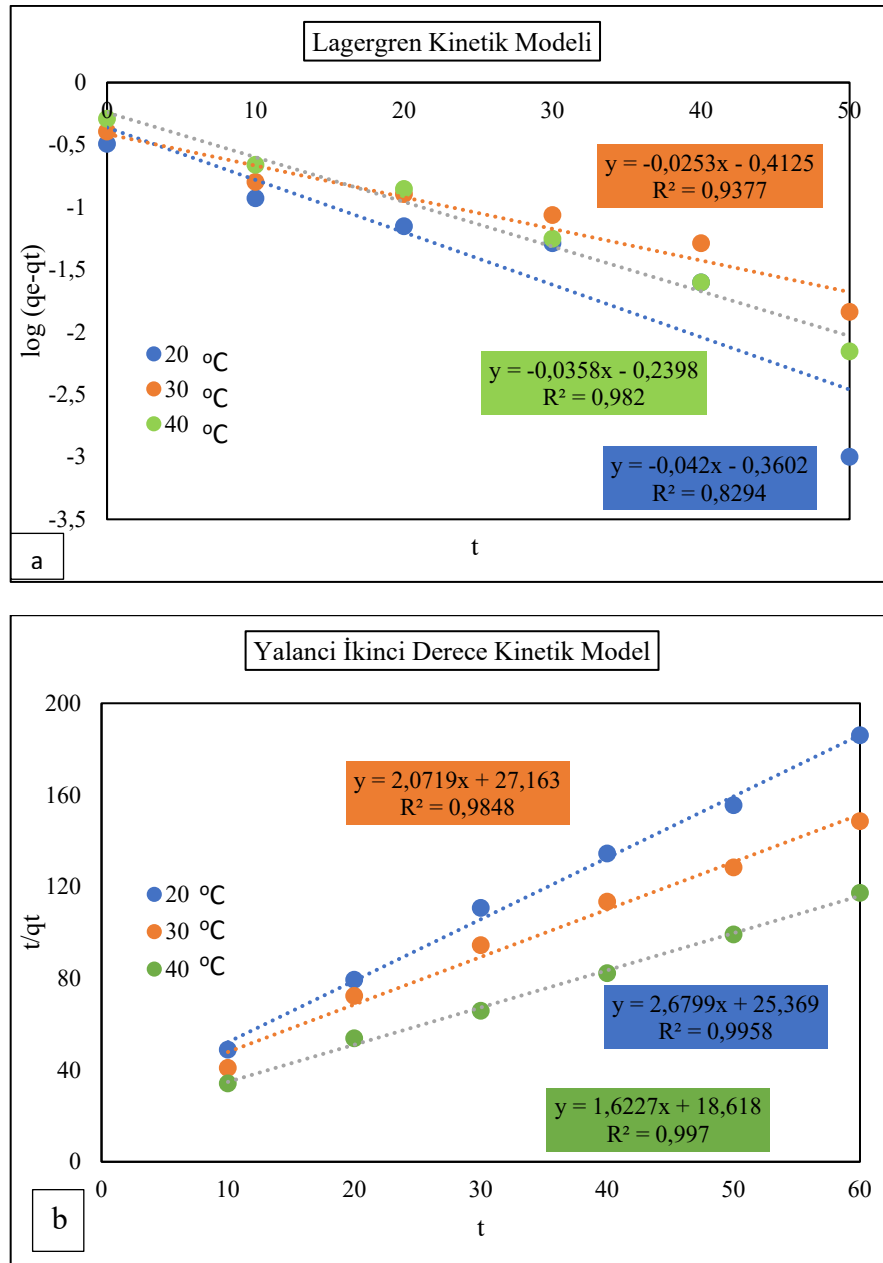
Son olarak parçacık içi difüzyon modeli (Eşitlik 15) ise yukarıda bahsedilen diğer üç modelden farklı olarak adsorpsiyon prosesi üzerine difüzyonun etkisini araştırmak için geliştirilmiştir (Weber ve Morris, 1963). Diğer 3 model reaksiyon bazlı modeller olup boya molekülleri ile adsorbentin yüzey grupları arasındaki etkileşimin doğasını açıklamaktadır:

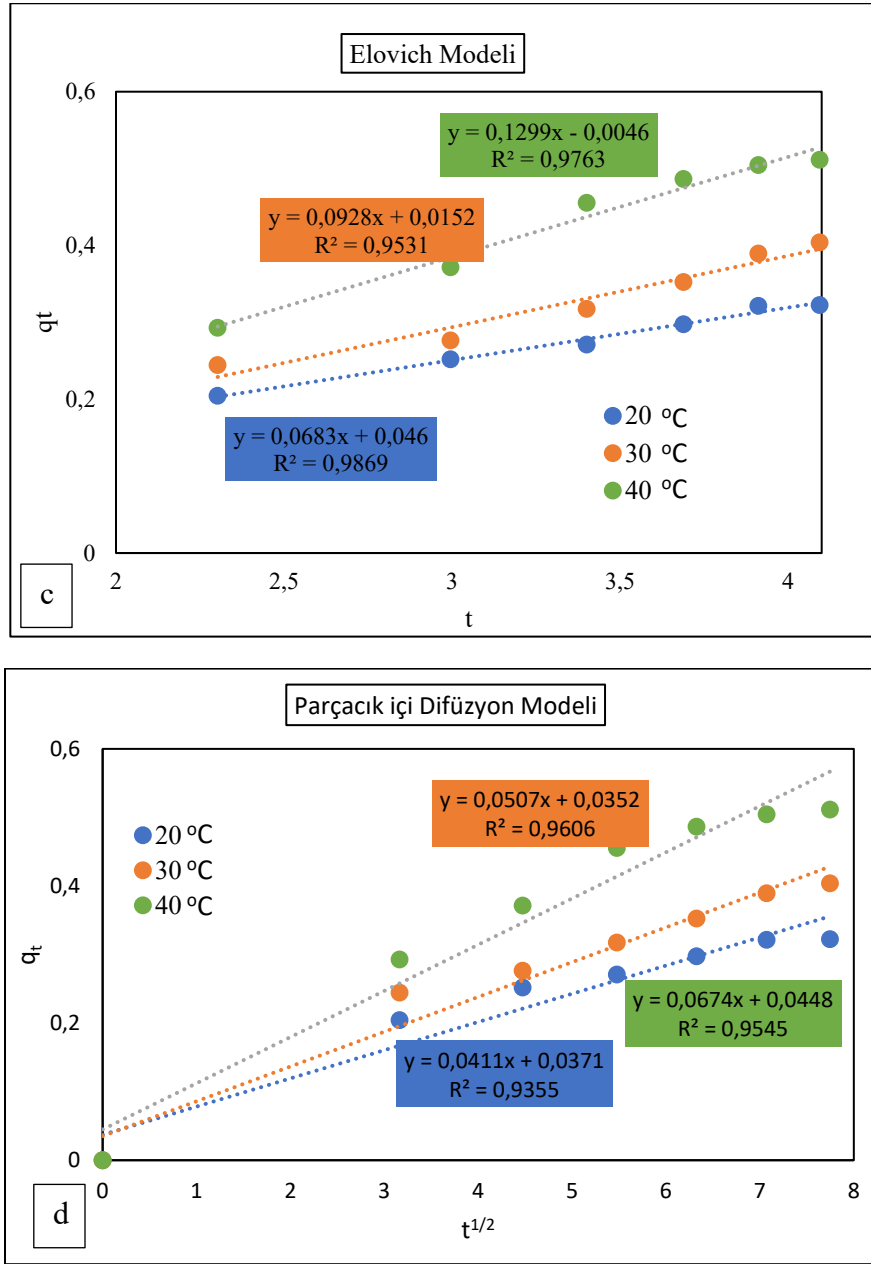
$$q_t = k_{ip} t^{1/2} \quad (15)$$

Burada k_{ip} , parçacık içi difüzyon modeline ait hız sabitini ($\text{mg g}^{-1} \text{dak}^{-1/2}$) ve C, sınır tabaka kalınlığı ile ilgili bir sabiti ifade etmektedir ve $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiğinden hesaplanabilmektedir (Deniz, 2020). Grafiğin doğrusallığa yaklaşması parçacık içi difüzyonun adsorpsiyon prosesindeki hız kontrol basamağı olmasının ifadesidir.

Kinetik Modellerin Karşılaştırılması

Şekil 8'de UK üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyonunun a) Lagergren Kinetik Modeli b) Yalancı İkinci Derece Kinetik Model c) Elovich Model d) Parçacık içi Difüzyon Modeline göre analiz edilmesinden elde edilen grafikler ve ampirik eşitlikler yer almaktadır. Tablo 2 ise bu kinetik modellerin hız katsayıları ile korelasyon katsayılarını karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Buna göre en yüksek korelasyon katsayısı R^2 değerleri Yalancı İkinci Derece Kinetik modelden elde edilmiştir. Dolayısı ile KV'nin UK üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymaktadır. Yalancı ikinci dereceden kinetik model, hız sınırlayıcı adımın adsorbent ve adsorbat arasındaki elektronların paylaşımı veya değişimi yoluyla valans kuvvetlerini içeren kimyasal emilim veya kimyasal adsorpsiyon olabileceği varsayımına dayanmaktadır (Çalışkan, 2018). Dolayısı ile Şekil 6'da verilen sıcaklık eğrilerine göre adsorpsiyon prosesinin kimyasal kuvvetler üzerinden gerçekleştiği teorisi doğrulanmaktadır.





Şekil 8. KV boyar maddesinin 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklarda UK üzerine adsorpsiyonunun a) Lagergren Birinci Mertebe b) Yalancı İkinci Mertebe c) Elovich Kinetik Model ve d) Parçacık İçi Difüzyon Modele göre analizi (UK=20 g L⁻¹ ve >75 µm, KV=10 mg L⁻¹, t=60 dak., pH=5.48, 50 rpm karıştırma hızı).

Tablo 2. KV boyar maddesinin UK üzerine adsorpsiyonunda kinetik parametrelerin ve hız katsayılarının karşılaştırılması.

Model	Sıcaklık		
	20 °C	30 °C	40 °C
Lagergren Birinci Mertebe			
k_1 (dak ⁻¹)	0.097	0.058	0.082
q_e (mg g ⁻¹)	0.436	0.387	0.576
R²	0.83	0.94	0.98
Yalancı İkinci Mertebe			
k_2 (dak ⁻¹)	0.283	0.158	0.141
q_e	0.373	0.483	0.616
q_{exp} (mg g ⁻¹)	0.323	0.404	0.512
R²	0.99	0.99	0.99
Elovich			
α (dak ⁻¹)	0.134	0.109	0.125
β (g mg ⁻¹)	14.641	10.776	7.698
R²	0.99	0.95	0.98
Parçacık içi Difüzyon			
k_{ip} (dak ⁻¹)	0.041	0.051	0.067
R²	0.94	0.96	0.96

Tablo 2'den Elovich model için 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklarda hesaplanan korelasyon değerleri 0.99, 0.95 ve 0.98 olduğu ve bu yüksek korelasyon değerleri ile Elovich kinetik modele uyduğu söylenebilir. Elovich kinetik model de heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu açıklayan ve adsorpsiyonun kimyasal kuvvetler üzerinden gerçekleştiğini temel alan bir model olduğu için izoterm çalışmalarında elde edilen sonuçlar ile paralel sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Parçacık içi difüzyon modeline ait doğrusal grafikler incelendiğinde ise orijinden geçmediği görülmektedir. Bu durum yalnız parçacık içine difüzyonun değil aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini göstermektedir (Pehlivan, 2017). Tablo 2'deki korelasyon katsayılarına göre; en yüksek uygunluk Yalancı İkinci Mertebe kinetik modeleden elde edildiği için parçacık içi difüzyonun ana hız kontrol basamağı olmadığı ancak parçacık içi difüzyonun da adsorpsiyonun kinetik basamağında etkili olduğu görülmektedir. Dolayısı ile adsorpsiyonda etkili olan ana hız kontrol basamağı 2. Basamak olup KV boyar maddesinin adsorbent film tabakasına gelerek buradaki sınır tabakadan difüze olup adsorbent gözeneklerine kimyasal kuvvetler vasıtasıyla tutunduğu anlaşılır. Sıcaklığın artışı ile parçacık içi difüzyon hızının artması da bu fikri desteklemektedir.

Adsorpsiyon prosesi (Itodo, 2010):

- Uygulanabilirliği belirlemek için yüksek R² değerleri
- q_t ve $t^{1/2}$ çizim alanı için başlangıç noktasından geçen düz çizgi
- C'nin y eksenini kesme noktası 0'dan küçük ise (Şekil 7-d)

Koşullar yerine getirilirse parçacık içi difüzyonunu varsaymaktadır. Dolayısı ile yüksek R² (Tablo 2) değerlerine sahip olsa bile orijinden geçmediği ve C'nin y eksenini kestiği nokta 0'dan büyük olduğu için bu çalışmada parçacık içi difüzyon modeli adsorpsiyon porsesinde ana mekanizma değildir.

7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesinin termodinamik incelenmesi için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimlerinin hesaplanması gereklidir. Adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olabilmesi için ΔS° ve ΔG° değerlerinin negatif olması gerekir. Eşitlik 16'de bu ilişki verilmiştir:

$$\Delta G^\circ = \Delta S^\circ - T \Delta S^\circ \quad (16)$$

Burada; ΔG° , Serbest enerji değişimini (Gibbs serbest enerjisi) (kJ mol⁻¹); ΔH° , Entalpi değişimini (kJ mol⁻¹) ve ΔS° , Entropi değişimini (kJ mol⁻¹) ve T, Mutlak sıcaklığı (Kelvin) ifade etmektedir. Gibbs serbest enerjisi ise Eşitlik 17'deki gibi hesaplanır:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (17)$$

$\ln K$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmaktadır. Adsorpsiyon prosesi, ΔH° değeri 84 kJ mol^{-1} 'den büyük ise kimyasal adsorpsiyon, küçük ise fiziksel adsorpsiyon olarak ifade edilir. ΔH° pozitif ise adsorpsiyon endotermik, negatif ise ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ifade eder. Çünkü adsorpsiyon genel olarak sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğu için Entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması gerekir. ΔG° 'nin değeri -20 ve 0 kJ mol^{-1} arasında ise adsorbent-adsorbat arasında elektrostatik etkileşim yoluyla fiziksel adsorpsiyon; -80 ve -400 kJ mol^{-1} arasında ise yük paylaşımı veya transferiyle kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir (Okuş, 2018). Bu çalışmada ΔH° ve ΔS° değerleri sırasıyla; 3217.1 ve $-12.314 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. ΔH° değeri 84 kJ mol^{-1} 'den büyük ve pozitif olduğu için adsorpsiyon prosesi endotermik olarak gerçekleşen kimyasal bir adsorpsiyon prosesi olarak tanımlanmıştır. ΔG° 'nin 20 , 30 ve $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki değerleri ise -390.902 , -514.042 ve $-637.182 \text{ kJ mol}^{-1}$ olup negatiftir, bu da adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Yine -80 kJ mol^{-1} değerinden büyük oldukları için KV boyar maddesi ve UK arasında yük paylaşımı ve/veya transferiyle kimyasal adsorpsiyon meydana geldiği görülmektedir.

SONUÇ:

- 20 , 30 ve $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda Freundlich izotermine göre 10 mg L^{-1} KV boyar maddesinin UK üzerine en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.328 , 0.417 ve 0.541 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Adsorplama kapasitesinin sıcaklık arttıkça artması prosesin endotermik olduğuna gösterir.
- KV boyar maddesinin UK üzerine adsorpsiyonunun en yüksek verime sahip olduğu pH değeri boyar maddenin kendi pH değeri olan 5.48 'dir. Bu durum adsorpsiyon prosesi için ilave kimyasal madde ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır.
- KV boyar maddesinin UK üzerine adsorpsiyonu en iyi Yalancı İkinci Derece Kinetik Model ile açıklanmıştır. Adsorpsiyonun Elovich kinetik model ile de iyi uyum göstermesi adsorpsiyon prosesinin kimyasal kuvvetler üzerinden gerçekleştiğini doğrulamaktadır.
- Parçacık içi difüzyon model sonuçlarına göre ise adsorpsiyonun ana hız kontrol basamağı olmadığı ancak parçacık içi difüzyonun da adsorpsiyonun kinetik basamağında etkili olduğu belirlenmiştir.
- Termodinamik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen endotermik bir proses olduğunu ve KV boyar maddesi ile UK arasında yük paylaşımı ve/veya transferi ile kimyasal adsorpsiyon meydana geldiğini ortaya koymuştur.
- Fuel-oil yakan bir termik santralden elde edilen uçucu külün KV boyar maddesi kullanılarak adsorpsiyon kapasitesinin incelendiği bu çalışmada kömür yakan tesislerde oluşan uçucu küllere göre düşük adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Compliance with Ethical Standard:

Conflict of Interests: The authors declare that for this article they have no actual, potential or perceived conflict of interests.

Ethics Committee Approval: Ethics committee approval is not required for this study.

Funding Disclosure: Yok.

Acknowledgments: Yok.

Disclosure: Yok.

KAYNAKÇA:

- Acar, F.N., Eren, Z., (2006). Removal of Cu (II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 137/2, 909-914.
- Adar, E., Atay, I., Buncu, K. G., Bilgili, M. S., (2020). Phenol removal from synthetic wastewater with powdered activated carbon: Isotherms, kinetics and thermodynamics, Environmental Research & Technology, Vol. 3 (1), 8-14.

- Akgül, S. T., Kaplan-Bekaroğlu Ş. Ş., Yiğit, N. Ö. (2019). Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Prosesleriyle İçme Sularından Doğal Organik Madde Giderimi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 24/3, 549-574.
- Al-Degs, Y.S., Ghirir, A., Houry, H., Walker, G.M., Sunjuk, M., Al-Ghouti, M.A. (2014). Characterization and utilization of fly ash of heavy fuel oil generated in power stations, Fuel Processing Technology 123, 41–46.
- Al-Malack, M.H., Bukhari, A.A., Al-Amoudi, O.S., Al-Muhanna, H.H., Zaidi, T.H. (2013). Characteristics of Fly ash Produced at Power and Water Desalination Plants Firing Fuel Oil. Int. J. Environ. Res., 7(2):455-466.
- Altun, T., Parlayıcı, Ş. (2018). Sepiolit-kitosan kompozitlerinin sentezi ve bu kompozit ile sulu çözümlerden Cr(VI) adsorpsiyonunun incelenmesi, S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg., 6-2, 242-254.
- Ayawei, N. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, Journal of Chemistry, Article ID 3039817, <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- Bektaş, N., Öncel, S., (2004). Lületaş İşletme Atıklarının Kurşun Gideriminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, S. Ü. Müh-Mim. Fak. Derg., 19/1, 1-12.
- Bello, O. S., Olusegun, O. A., Njoku, V. O., 2013. Fly Ash: An Alternative to Powdered Activated Carbon For The Removal Of Eosin Dye From Aqueous Solutions, Bull. Chem. Soc. Ethiop. 27(2), 191-204.
- Çalışkan, M. (2018). Doğal Diatomit (Çaldıran-Van) Üzerine Basic Blue Ve Neutral Red Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon Ve Denge Çalışması, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Çetinkaya, M. (2012). Polipropilen Liflerin Uçucu Kül Zemin Karışımlarında Geoteknik Özelliklere Etkisi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- Chen, X. (2015). Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data, Information, 6, 14-22.
- Chien S., Clayton, W. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 265-268.
- Chu, H. C. and Chen, K. M. (2002). Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass. Process Bio., 37: 1129-1134.
- ÇŞB-Artvin, (2015). Artvin İli 2014 Yılı Çevre Durum Raporu.
- ÇŞB, (2016). Sektörel Atık Kılavuzları: Termik Santraller, Ankara.
- Deniz, F., (2020). *Zostera marina* L. ile sucul ortamdan model bir sentetik boyanın biyolojik artımı: Biyosorpsiyon sistem modelleme çalışmaları, Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology C- Life Sciences and Biotechnology, 9(1), 1-12.
- Desti, M.B. (2013). Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste, Hindawi Publishing Corporation Journal of Thermodynamics, Article ID 375830, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/375830>.
- Diñyürek, Ö. (2006). Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Diñyürek Ö., Bayat, B., 2009. Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 20-2, 71- 81.
- Dubinin M.M., Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sec. USSR, 55, 331-333.
- Eren, Z., Acar, F.N. (2004). Uçucu Kül Adsorpsiyonu İle Reaktif Boya Giderimi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 10/2, 253-258.
- Eren, Z., Acar, F.N. (2007). Equilibrium and kinetic mechanism for Reactive Black 5 Sorption onto high lime Soma fly ash. Journal of Hazardous Materials, 143/1-2, 226-232.
- Eren, Z., Acar, F.N., (2006). Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. Desalination, 194/1-3, 1-10.
- Freundlich H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution, Z. Phys. Chem., 57, 385-470.
- Gözetin, İ., Savran, A. (2018). Metil Kırmızısının Silikajel Üzerindeki Çözümlerden Adsorpsiyonu: Denge İzotermi ve Kinetik İncelemeler, MSU Fen Bil. Dergi., 6-2, 581-589.
- Günay, A., Dikmen, S., Ersoy, B., Evcin, A., (2014). Bazik Mavi-16 Boyarmaddesinin Kil Üzerine Adsorpsiyonu, European Journal of Science and Technology 1/2, 29-38.
- Harja, M., Ciobanu, G., Favier, L., Bulgariu, L., Rusu, L., (2016). Adsorption Of Crystal Violet Dye Onto Modified Ash, Buletinul Institutului Politehnic Din Iași Publicat de Universitatea Tehnică, Gheorghe Asachi din Iași Volumul 62 (66), Numărul 1, Secția, Chimie Și Inginerie Chimică.
- Hemalatha, T., Ramaswamy, A., (2017). A review on fly ash characteristics e Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete, Journal of Cleaner Production 147, 546-559.
- Ho Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems, J. Hazard. Mater., 136, 681-689.
- Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forster, C.F. (1996). Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat. Environmental Technol, 17:71-7.

- Ho, Y.S., McKay, G. (1998). Sorption of Dye from Aqueous Solution By Peat. *Chemical Engineering Journal*, 70:115-124.
- İleri, B. (2019). Ultrases Prosesi ile Modifiye Edilen Uçucu Kül Kullanılarak Metil Kırmızısı Boyasının Adsorpsiyon Prosesi ile Giderimi, *DEU FMD* 21(61), 25-40.
- Itodo A.U., Abdulrahman F.W., Hassan L.G, Maigandi S.A., Itodo H.U. (2010). Intraparticle Diffusion and Intraparticulate Diffusivities of Herbicide on Derived Activated Carbon, 2/2, <http://www.sciencepub.net/researcher>.
- Karacanlı, S. (2011). Haşhaş sapı ile bazı ağır metallerin uzaklaştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Karaoğlu, M. H. (2007). Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Korkmaz, A.A., Dağdeviren, C., Özdemir, Ç.S. (2014). Elbistan Termik Santrali Uçucu Kül Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Uygulamaları, *Türkiye 19. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*, s: 303-308, Zonguldak, Türkiye.
- Lagergren S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapskad. Handl.*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221–2295.
- Lapides, I., Yariv, S., Golodnitsky, D. (2002). Simultaneous DTA-TG study of montmorillonite mechanochemically treated with crystal-violet. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 67, 99–112.
- Liu, L., Luo, B., Ding, L., Luo, S. L. (2019). Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water, *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization, Micro and Nano Technologies*, Pages 83-147.
- Mahramanlıoğlu, M., Kızılcıklı, İ., Ustaer, C., Tuncay, M. (2004). Aktifleştirilmiş Bentonit Kullanarak Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10-2, 151-156.
- Okuş, F. (2018). Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Myclobutanil Tarım İlacının Adsorpsiyonu, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*.
- Parsons, S.A., Jefferson, B. (2006). *Introduction to Potable Water Treatment Processes*, School of Water Sciences Cranfield University, Blackwell Publishing, Iowa, USA.
- Pehlivan, E. (2017). Meyve suyu endüstrisi katı atığından üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden reaktif kırmızı (procion red MX-5B) adsorpsiyonu için kullanımı, *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg*, 23(7), 912-918.
- Savcı, S. (2005). Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorblanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sawyer, C. N., McCarty P. L., Parkin, G. (1978). *Chemistry for Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.
- Tien, C. (2019). *Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Application*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier.
- Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F., Yeğınobalı, A. (2009). Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve Özellikleri, *TÇMB*, Ankara.
- URL1, (2020). <http://mimoza.marmara.edu.tr/~zehra.can/ENVE401/3.%20Adsorption%20Equilibria.pdf>.
- Weber W.J., Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31-60.
- Wu, J., Wang, P., He, L. L., Pan, W. G., Ren, J. X., He, P., Wu, Q., Zhang, J. H. (2012). Experimental Study of the Effect of Fly Ash Particle Size on its Mercury Adsorption Capability in the Flue Gas, *Advanced Materials Research*, 356-360, 1664-1667.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its Removal from aqueous solution by Adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*.