



Ultrases Prosesi ile Modifiye Edilen Uçucu Kül Kullanılarak Metil Kırmızısı Boyasının Adsorpsiyon Prosesi ile Giderimi **Removal of Methyl Red Dye by Adsorption Process using Modified Fly Ash with Ultrasound Process**

Burcu İleri^{1*} 

¹ Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Çanakkale, TÜRKİYE
Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: burcuileri@comu.edu.tr

Geliş Tarihi / Received: 07.05.2018

Kabul Tarihi / Accepted: 03.09.2018

DOI:10.21205/deufmd.2019216103

Araştırma Makalesi/Research Article

Atıf/sekli/How to cite: İLERİ, B.. (2019). Ultrases Prosesi ile Modifiye Edilen Uçucu Kül Kullanılarak Metil Kırmızısı Boyasının Adsorpsiyon Prosesi ile Giderimi. DEUFMD, 21(61), 25-40.

Öz

Bu çalışma kapsamında, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan metil kırmızısı boyasının doğal ve ultrases prosesiyle modifiye edilen uçucu kül adsorbenti ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde adsorbent dozu (1–12 g), adsorpsiyon süresi (10–240 dk), pH (2–10), sıcaklık (10–50 °C) ve başlangıç metil kırmızısı konsantrasyonu (25–125 mg/L) gibi farklı işletme parametre değerlerinin metil kırmızısı giderimindeki etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Optimum şartlar altında asidik pH'da doğal ve modifiye uçucu kül için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 13,78 mg/g ve 14,52 mg/g olarak belirlenmiştir. Uçucu külün doğal ve ultrases prosesi ile modifiye sonrası yüzeyinde meydana gelen değişimler BET, SEM-EDS, XRF, XRD ve partikül boyut analizleri ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ultrases mekanik etkisi ile modifiye edilen uçucu kül yüzey alanı artarken partikül boyutu azalmıştır. Modifiye uçucu kül kullanıldığında daha kısa sürede ve düşük uçucu kül dozunda metil kırmızısı giderimi sağlanmıştır. Modifiye uçucu kül kullanıldığında metil kırmızısı giderimi daha kısa sürede ve düşük uçucu kül dozunda başarılı olmuştur. Adsorpsiyon hızının ikinci dereceden hız ifadesine uyduğu ve uçucu kül adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeliyle uyum sağladığı görülmüştür. Termodinamik verilerden (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) 10–50 °C aralığında metil kırmızısı adsorpsiyonunun ekzotermik bir işlem olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Metil Kırmızısı, Modifikasyon, Uçucu Kül, Ultrases

Abstract

In objective of this study, the removal of azo dye (methyl red) commonly used the textile industry was investigated using raw fly ash and modified fly ash with ultrasound process. The effect of removal methyl red under various parameters such as adsorbent dose (1–12 g), adsorption time (10–240 min), pH (2–10), temperature (10–50 °C) and initial methyl red concentration (25–125 mg/L) were examined during adsorption experiments in detail. The adsorption capacities of unmodified and modified fly ash were found to be 13.78 mg/g and 14.52 mg/g under optimum conditions at acidic pH, respectively. The change of surface characteristics for unmodified and modified fly ash using ultrasound were determined using BET, SEM-EDS, XRF, XRD, and particle size analysis. According to obtained result, modification of fly ash by mechanical effect of ultrasound increased surface area and decreased particle size. Using modified fly ash provided successful results for methyl red removal in

a shorter reaction time and with smaller fly ash dosage. The kinetics of adsorption followed by second-order kinetic model and adsorption of methyl red onto fly ash was well fitted with the Freundlich isotherm model both adsorbents. Thermodynamic parameters such as ΔG° , ΔH° and ΔS° indicated that the adsorption of methyl red onto fly ash was exothermic in the temperature range of 10–50 °C.

Keywords: Adsorption, Methyl Red, Modification, Fly Ash, Ultrasound

1. Giriş

Tekstil, boya, kağıt, otomotiv gibi endüstrilerde farklı türlerde azo boyalar (metilen mavisi, kongo kırmızısı, alizarin kırmızı, metil oranj, metil kırmızısı vb.) kullanılmaktadır [1–4]. Sudaki çözünürlüğü yüksek ve kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik ayrışması zor olan, toksik ve kanserojenik olan boyalar, endüstriyel atıksuların arıtımında önemli bir problem oluşturmaktadır [5, 6]. Makalenizin dergimize ilk gönderiminde herhangi bir yazar bilgisine yer verilmemelidir. Yazar bilgileri makalenin kabul edilmesinden sonra yazılacaktır.

Azo boyar maddeler alıcı ortama verildiğinde suya ışığın girişini engelleyerek oksijen seviyesinin azalmasına ve ekolojik dengenin bozulmasına sebep olmaktadır [7]. Metil kırmızısı tekstil endüstrisinde renklendirme amaçlı yaygın olarak kullanılan anyonik bir boya türüdür. Kimyasal yapısında tek bir azo grubu içerdiği için monoazo içerisinde yer almaktadır. Kompleks yapısından dolayı ekolojik sistem için toksik etkiye sahip ve arıtımı zor bir boya türüdür [6–9]. Bu tür atıksuların ekonomik ve etkili bir şekilde arıtılmasında adsorpsiyon, kimyasal koagülasyon, kimyasal ayrışma, oksidasyon, membran filtrasyon, fenton, ozon, aerobik veya anaerobik biyolojik arıtma yöntemleri tercih edilmektedir [2, 3, 7, 9–21]. Adsorpsiyon prosesi sudan renk ve kirletici gideriminde en yaygın kullanılan fiziksel bir yöntemdir [9, 18, 22, 23]. Kullanılan adsorbent tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Aktif karbon, alüminyum oksit, uçucu kül, silika jel, aktif silika, bentonit, reçine, kitosan, zeytin atığı (pirina), pomza, perlit, zeolit gibi adsorbentler düşük maliyetleri ve arıtımda gösterdikleri verimliliklerine göre tercih edilmektedir [11, 15, 23–33]. Yüzey alanı adsorpsiyon işleminde atıksudan kirletici gideriminde oldukça önemlidir. Yaygın olarak kullanılan aktif karbon geniş bir yüzey alanına sahip olma avantajı

yanında pahalı ve elde edilişi zahmetli bir adsorbent olduğundan adsorpsiyon kapasitesi yüksek, ucuz ve kolay temin edilebilir adsorbent kullanımı önerilmektedir [26, 34–38]. Yapılan bir çalışmada, pirinç kabukları kullanılarak metil kırmızısı giderimine pH, reaksiyon süresi, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent dozu ve partikül çapının etkisi araştırılmıştır [38]. pH değeri 9’da azo boya gideriminde etkili olduğu, 100 dk süre sonunda ve doz arttıkça adsorpsiyon denge kapasitesine ulaşıldığı tespit edilmiştir. Diğer bir çalışmada, metilen mavisi, kongo kırmızısı ve metil turuncu boyalarının gideriminde zeytin atığı (pirina) kullanıldığında giderim verimleri sırasıyla %75, %57 ve %70 şeklinde elde edilmiştir [29]. Atık biyomadde (şeker kamışı) kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada, metil kırmızısı gideriminde adsorbent miktarı arttıkça giderimin arttığı ve pH değerinin 3–7 arasında etkili olduğu, sülfürik asit ve formaldehit ile aktive edilen şeker kamışının giderimde daha iyi sonuç verdiği, 60 ve 90 dk süre sonunda dengeye ulaşıldığı belirtilmiştir [35].

Son yıllarda adsorbent maliyetini düşürmek için maliyeti düşük, temini kolay ve termik santrallerden atık olarak oluşan uçucu kül ile yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir [12, 13, 16, 22, 34, 38–44]. Adsorpsiyon kapasitesi yüksek uçucu küllerin geri kazanılmaya elverişli bir malzeme olması ile endüstriyel ve atıksu arıtımında koagülant ve adsorbent olarak değerlendirilmektedir [13, 25, 41, 45–47]. Uçucu külün kimyasal yapısında Al, Si, Fe ve Ca elementleri ile bunların oksit formları SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve CaO bulunmaktadır [36, 38, 39, 42]. Külün yapısında bulunan silika içeriğine bağlı olarak adsorplayabilme özelliğinin artmasına sebep olmaktadır. Özellikle tane boyutunun küçük ve geniş yüzey alanına sahip olması sebebiyle aktif karbona alternatif olarak son yıllarda kullanılmaktadır [40, 42, 48–52]. Uçucu külün metal, atıksu ve boya gideriminde adsorbent olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar bulunmaktadır [9, 13, 16, 22, 25, 45, 49–61]. Tekstil atıksu arıtımına yönelik yapılan

bir çalışmada, tekstil endüstrisinde yanma kazanlarından oluşan uçucu kül adsorbent olarak kullanılmış ve renk giderimine pH, sıcaklık, adsorpsiyon süresi, adsorbent derişimi, karıştırma hızı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. En yüksek renk giderimi pH değeri 2'de elde edilmiştir. pH arttıkça renk giderimi azalırken, sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon veriminin de arttığı belirlenmiştir [61]. Uçucu kül ile metilen mavisi giderimi konusunda yapılan bir çalışmada, bazik pH değerinde giderimin yüksek olduğu ve 10 g/L adsorbent dozu kullanıldığında 6 sa süre sonunda maksimum renk gideriminin sağlandığı rapor edilmiştir [51]. Reaktif Chemactive D Black N azo boyar madde giderimi üzerine yapılan bir başka çalışmada, uçucu kül dozu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve adsorbent dozu 2, 5, 10 ve 15 g/L olarak kullanıldığında adsorpsiyon giderim verimi sırasıyla %46, %68, %82 ve %85 olarak tespit edilmiştir [9].

Reaksiyon sırasında kullanılan adsorbent maddesinin zamanla adsorplama kapasitesi azalmaktadır [48, 52]. Bu sebeple, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini, yüzey alanını ve gözenek çapını arttırmak amacıyla kimyasal, termal veya ses dalgası gibi metodlar ile adsorbentin verimliliği arttırılmaktadır [37, 45, 62, 63, 64-67]. Çatalağzı uçucu külleri kullanılarak BasicBlue41, Acid Violet17 ve Reactive Red23 boyar maddelerinin giderimi konusunda yapılan bir çalışmada, uçucu kül asit (H₂SO₄) ve ısıtma işlemi ile modifiye edilmiş ve yüzey alanı ile adsorpsiyon kapasitesinde artış olduğu ortaya konmuştur [45]. Alkali hidrotermal yöntemi uçucu kül modifiye edilmiş ve Al ile Si içeriği azaltılarak yüzey iki katına çıktığı ve partikül çap aralığının azaldığı rapor edilmektedir [63]. Uçucu kül kullanılarak Rhodamin B ve metilen mavisi azo boyları ile Ni ve Cu metallerinin gideriminde, uçucu kül yüksek ısı ve NaOH çözeltisi ile modifiye edildiğinde yüzey alanı ve gözenek hacmi sıcaklık ve kimyasal etki ile partikül yüzey difüzyonu arttığından azo boya gideriminde de pozitif etki sağladığı vurgulanmıştır [41]. Yapılan bir diğer çalışmada, NaOH kimyasalı ile uçucu külün modifikasyonu sonucu külün kimyasal yapısının değişmesi ve yüzey alanının artması ile metil violet gideriminde artış olduğu belirtilmiştir [64].

Adsorbent yüzeyinin aktifliğini arttırmak amacıyla son zamanlarda ultrases prosesi (US) ön plana çıkmaktadır [62,68]. Kaviteasyon prensibine göre çalışmakta olan ultrases prosesi

su içinde oluşan kabarcıkların yüksek sıcaklık ve basınç altında patlaması sonucu oluşan •OH radikalleri ve piroliz etkisi sayesinde adsorbent yüzey aktivasyonu sağlanmakta ve bunun sonucunda adsorpsiyon prosesine süreklilik kazandırılmaktadır [68]. Ultrasesin etkinliği su içinde oluşan kaviteasyon kabarcığının ile oluşan radikal üretimi ve mekanik kuvvet etkisiyle partikül yüzeyi daha fazla aktif hale getirilerek geniş bir yüzey alanı elde edilmektedir. Ultrasesten kaynaklı mekanik kuvvet etkisi ile adsorbe olan moleküllerin gözenek boyunca difüzyonu daha hızlı sağlanmaktadır [62,69]. Ultrases prosesi ile aktif karbon yüzeyinin aktif hale geldiği yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur [37,55,70]. Aktif karbonun yüzey aktivasyonu ile adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla ultrases teknolojisi kullanılmış ve Cr(VI) arıtımı amacıyla aktif karbon modifiye edilmeden kullanıldığında %80 giderim verimi sağlanırken, ultrasonik işlem ile modifiye edilen aktif karbon ile %88 giderim verimi elde edilmiştir [37]. Ultrases ve NaOH ile uçucu kül yüzey aktivasyonu sağlanarak metilen mavisi giderimine etkisi test edilmiştir. 40 kHz ultrasonik banyo ile yapılan modifikasyonda, sonokimyasal işlem sonucunda külün adsorpsiyon kapasitesi iki katına çıkarak boya giderimini arttırdığı ortaya konmuştur [55]. Reactive Blue 19 boya giderimi için ultrases ve aktif karbon tek başına kullanılarak yapılan deneyde, giderim verimi sırasıyla %36 ve %91 iken; birleşik ultrases/aktif karbon kullanılarak %99 oranında boya giderimi ile adsorpsiyon kinetiğini arttırdığı vurgulanmıştır [70]. Metil turuncusu gideriminde ultrases ile modifiye edilen uçucu kül kullanılmış ve modifiye uçucu kül kullanıldığında düşük adsorbent dozu ile kısa adsorpsiyon süresinde metil oranj giderimi elde edilmiştir [71].

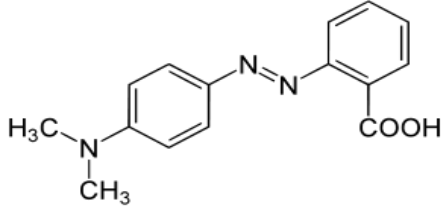
Bu çalışma kapsamında, metil kırmızısı gideriminde ucuz, temini kolay ve yüzey alanı oldukça geniş uçucu kül doğal hali ve US prosesi ile modifiye edildikten sonra kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılmış ve adsorbent dozu, adsorpsiyon süresi, pH, sıcaklık ve başlangıç boya konsantrasyon etkisi araştırılmıştır. Uçucu kül 20 kHz frekanslı US ile modifiye edilmiş ve mekanik kuvvet etkisi ile yüzey alanının artması ve çap aralığının küçültülmesi sağlanarak giderimin ve difüzyon hızının artması sağlanmıştır. Doğal ve modifiye uçucu kül için BET, XRF, XRD, SEM-EDS ve mastersizer analizleri yapılmış ve kül adsorbentinin ultrases ile etkileşimi ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Uçucu kül yüzeyinde metil kırmızısı adsorpsiyonu adsorpsiyon kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Azo boyar çözeltilisinin hazırlanması

Deneyde anyonik karakterli ve kararlı bir azo boya türü olan metil kırmızısı kimyasalı (Merck) kullanılmıştır. Kimyasal formülü C₁₅H₁₅N₃O₂ şeklinde olup Şekil 1'de gösterilmiştir. Molekül ağırlığı 269,30 g/mol'dür. Metil kırmızısı asidik çözeltilerde kırmızı renk alan bir azo boyar maddesidir. Metil kırmızısı için pH 4,2'de maksimum absorpsiyon değerinin ölçüldüğü dalga boyu 525 nm seçilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sırasında 0.1 gr metil kırmızısı kimyasalı 1 L saf suda hazırlanarak başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L stok çözelti deneylerde kullanılmıştır.



Şekil 1. Metil kırmızısı kimyasal formülü

2.2. Ultrases prosesi ile uçucu külün modifiye edilmesi

Deneylerde kullanılan uçucu kül örneği Çanakkale İli'nde bulunan akışkan yataklı termik santralden temin edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için 20 kHz sabit frekanslı ultrasonik cihazı kullanılmıştır. Düşük frekanslı dijital VibraCell 505 model ultrases ünitesi, bir güç kaynağı (500 W), bir transdüser ve buna bağlı 19-mm çaplı bir titanyum probdan oluşmaktadır (Şekil 2). Uçucu kül düşük frekanslı ultrasonik kesme kuvvetleriyle disperse edilerek adsorbentini modifiye işlemi sağlanmıştır. Uçucu kül 30 dk süresince modifiye edilmiştir. Modifikasyon sonunda uçucu kül örneği filtre edilmiş ve 1 gün boyunca 60 °C'de etüvde kurutulmuştur. Ultrases uygulamalarından kaynaklanan ısı artışlarını dengelemek için soğutmalı su banyosu cihazı kullanılmış ve soğutma suyu reaktör ceketini etrafında sirküle ettirilmiştir.

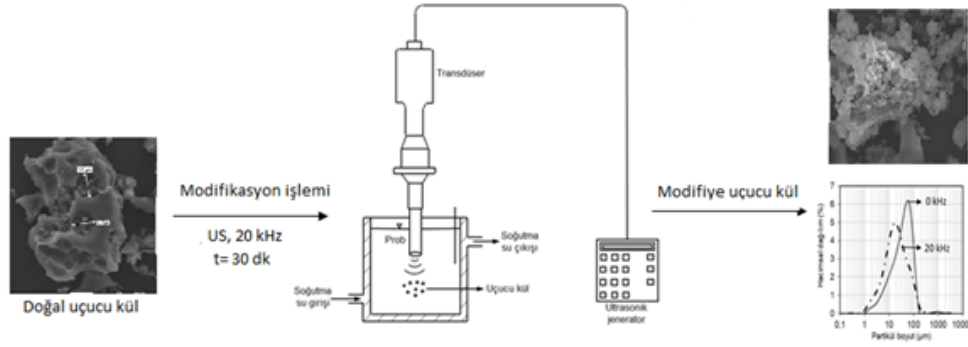
2.3. Uçucu külün fiziksel, kimyasal ve morfolojik kategorizasyonunun belirlenmesi

Ultrases teknolojisi ile modifikasyondan sonra uçucu kül için partikül boyut analizi yapılmış ve

çap değişimine göre optimum ultrasonik süre belirlenmiştir. Uçucu külün partikül boyutu mastersizer (Malvern Mastersizer 3000 Hydro model); morfolojik ve kristal yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL SEM-7100-EDX model); kimyası X-Ray fluorescence (XRF) (ARL ADVANT'X, ThermoFisher Scientific); mineralojisi X-ışını kırınımı (XRD) (Panalytical X'Pert Powder) ve spesifik yüzey alanı (BET) (Quantachrome, Quadrasorb SI) analizleri ile tespit edilmiştir. SEM-EDS ile BET analizleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde; partikül boyut analizi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Polimer Laboratuvarı'nda; XRD analizi Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Mineraloji-Petrografi Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

2.4. Adsorpsiyon deney prosedürü

Adsorpsiyon deneyleri iki aşamada yürütülmüştür. Metil kırmızısı arıtımı için uçucu kül doğal hali ve US prosesi (20 kHz) ile modifiye edildikten sonra kullanılmış ve farklı adsorbent dozu (1-12 g), adsorpsiyon süresi (10-240 dk), pH (2-10), sıcaklık (10-50 °C) ve başlangıç metil kırmızısı konsantrasyonu (25-125 mg/L) şartları dikkate alınarak kesikli deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Çözeltinin pH değeri 0,1 N HCl ve NaOH kimyasalı kullanılarak ayarlanmıştır. 100 mL hacminde hazırlanan boya çözeltisine doğal ve modifiye uçucu kül adsorbenti ilave edilmiş ve Biosan model orbital çalkalayıcı cihazı yardımıyla kül+metil kırmızısı çözeltisinin homojen karışımı sağlanmıştır. Örnekler 3000 rpm/dk hızında 10 dk santrifüj edildikten sonra laboratuvarında bulunan UV-VIS spektrofotometre (Hach Lange DR5000) cihazı kullanılarak 525 nm dalga boyunda ölçülmüştür.



Şekil 2. 20 kHz frekanslı ultrases ile modifikasyon işlemi

2.5. Adsorpsiyon izotermeleri

Elde edilen deneysel sonuçlar adsorpsiyon etkinliğini belirlemede önemli olan Langmuir ve Freundlich izotermeleri ile tanımlanmıştır. Optimum şartlar dikkate alınarak farklı konsantrasyonda metil kırmızısı (50-125 mg/L) için elde edilen sonuçlara Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri uygulanmıştır. Uçucu külün metil kırmızısı adsorpsiyon kapasitesi, q_e (mg/g), denklem (1)'de verilmiştir. Langmuir izotermi yüzeyde adsorplanmış moleküllerin kendi aralarında etkileşmediği, adsorbent yüzeyinin aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip olduğu ve adsorplayıcı yüzeyine bağlanan molekül adsorpsiyonunun tek tabaka halinde gerçekleştiği adsorpsiyondur [1, 51]. Langmuir izotermine ait denklem (2)'de verilmiştir.

$$q_e \left(\frac{x}{m} \right) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = q_{\max} \cdot b + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (3)$$

Eşitlikte; q_e : Adsorbent birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g); X : Adsorplanan maddenin kütlesi (mg), m : Adsorbent kütlesi (g); C_0 : Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L); C_e : Adsorplanan maddenin çözeltide kalan madde

konsantrasyonu (mg/L); V : Çözelti hacmi (L); W : Adsorbent ağırlığı (g); q_{\max} : Adsorbent maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g); b : Langmuir sabiti (L/mg)'ni ifade etmede kullanılmaktadır. Langmuir izotermine adsorpsiyonunun elverişliliği sabit ayırma faktörü (R_L) ile ifade edilmektedir (denklem 3). R_L sabitinin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına göstermektedir.

Freundlich izotermi belli miktarda adsorbent yüzeyinde adsorplanan madde miktarının üstel bir fonksiyondur [13, 51, 72]. Çok tabakalı heterojen yüzeylerin adsorpsiyonu için Freundlich izotermine ait denklem (4)'de gösterilmiştir. Eşitliklerin lineer ilişkilerden yararlanılarak izoterm sabitleri hesaplanmıştır. K_F : adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü; n : adsorpsiyon şiddetini göstermektedir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

3. Bulgular

3.1. Uçucu kül özelliklerinin belirlenmesi

Külün yapısında meydana gelen fiziksel, kimyasal ve morfolojik değişimler SEM-EDS, XRF, XRD, BET ve partikül boyut analizleri ile belirlenmiştir. XRF analizine göre doğal ve modifiye uçucu külün kimyasal kompozisyonu analiz edilmiş ve Tablo 1'de verilmiştir. İçerdiği SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 miktarlarına göre ASTM C 618 standardında, küller F ve C sınıfı olarak ikiye ayrılmaktadır [73]. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 olmak üzere üç ana bileşenin toplamı F sınıfı uçucu küllerde %70 ve üzerinde, C sınıfı uçucu küllerde %50 ve üzerinde olmak üzere

sınıflandırılmaktadır. Deneyde kullanılan uçucu kül F sınıfında yer aldığı tespit edilmiştir. Kullanılan külün bazik karakterde olduğu pH sonuçlarından görülmektedir.

Tablo 1. Uçucu külün kimyasal bileşimi ile fiziksel özellikleri

Bileşen	Birim	Değer	
		Doğal uçucu kül	Modifiye uçucu kül
Kimyasal özellik			
SiO ₂		50,75	50,48
Al ₂ O ₃		19,98	19,59
Fe ₂ O ₃		5,35	5,39
MgO		5,37	5,58
K ₂ O		1,75	1,72
Na ₂ O		2,15	2,05
CaO	(%)	1,81	1,74
MnO		0,052	0,051
ZnO		0,017	0,017
NiO		0,008	0,008
CuO		0,006	0,006
C(LOI)		11,91	12,50
Fiziksel özellik			
Tane boyut dağılımı			
D ₁₀		7,91	4,63
D ₅₀	µm	40,1	14,4
D ₉₀		97,7	53,7
Spesifik yüzey alanı	m ² /g	3,21	5,60
pH	-	10,95	11,58

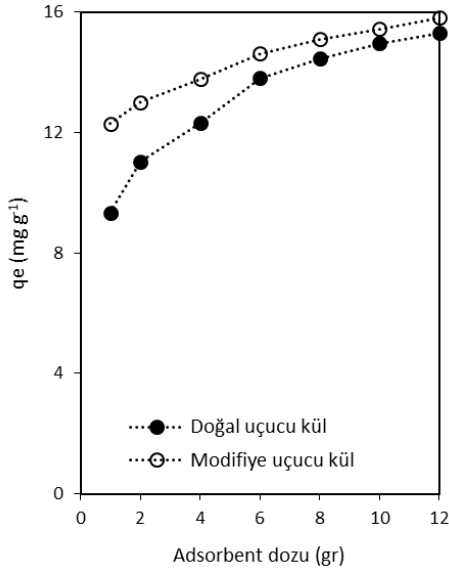
Uçucu kül partikül boyut dağılımına ultrasesin etkisini açıklayabilmek için 20 kHz frekanslı ultrases cihazı ile farklı sürelerde (10, 30 ve 60 dk) modifiye edilmiştir. Ortalama partikül boyutu (d₁₀, d₅₀ ve d₉₀) doğal uçucu kül için 7,91, 40,1 ve 97,7 µm iken, uçucu kül ultrases ile 10,

30 ve 60 dk sürelerde modifiye edilmesi sonucunda sırasıyla 4,63, 14,4 ve 53,7 µm olarak tespit edilmiştir. Ultrases prosesi ile uçucu kül gözenek çapının azaldığı özellikle ultrasonik süresi arttıkça partikül boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Optimum modifikasyon süresi 30 dk olarak belirlenmiştir. BET yüzey alanı doğal uçucu külün 3,21 m²/g iken, modifiye uçucu kül için 5,60 m²/g olarak belirlenmiştir. Sonuç göstermiştir ki, ultrases ile uçucu kül yüzey alanı %42 oranında artmıştır.

SEM görüntülerine göre, doğal uçucu külün gözenekli, homojen olmayan ve açık gri görünümde olduğu belirlenmiştir (Şekil 2). Ultrases uygulamasına maruz bırakılmış partiküllerin hem morfolojik hem de partikül boyut olarak değişikliğe uğradıkları görülmektedir (Şekil 2). Modifiye uçucu kül partikülleri, yüzeyi homojen olmayan şekilsiz boşluklar içerdiği ve bu boşlukların kopan diğer parçacıklar ile dolduğu tespit edilmiştir. XRD analizine göre, uçucu külün minerolojik bileşimi sırasıyla en fazla kuvars, amorf faz, mullit, plagioglas, hematit ve magnetit minerallerini içerdiği tespit edilmiştir.

3.2. Metil kırmızısı adsorpsiyonuna uçucu kül dozunun etkisi (gr)

Adsorpsiyon işleminde yüzey alanı oldukça önemlidir. Özellikle tane boyutu küçük ve geniş yüzey alanına sahip uçucu kül boya gideriminde oldukça etkili olmaktadır. Doğal ve modifiye uçucu kül farklı dozlarda (1–12 gr) hazırlanan solüsyona ilave edilmiş ve 4 sa süresince orbital çalkalayıcıda homojen karışımları sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda kül dozunun metil kırmızısı gideriminde etkisi test edilmiştir (Şekil 3).



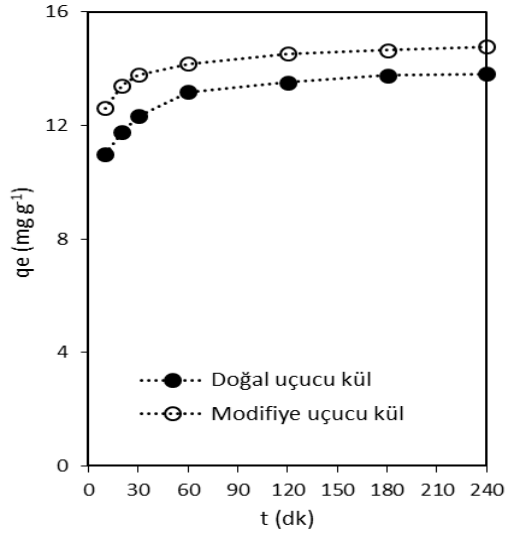
Şekil 3. Metil kırmızısı adsorpsiyonuna uçucu kül dozunun etkisi (Süre= 4 sa; $C_0 = 100$ mg/L)

Adsorbent birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (q_e) (mg/g) dikkate alındığında, uçucu kül geniş yüzey alanına sahip olduğundan doz miktarının artması ile etki yüzey alanı arttığından adsorplanan metil kırmızısı miktarı azalmaktadır. Metil kırmızısı gideriminde modifiye uçucu kül ile daha düşük dozda aynı giderim verimi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek metil kırmızısı adsorpsiyonu doğal uçucu kül için 10 gr iken, modifiye uçucu kül için 6 gr dozda elde edilmiştir. Doz arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve US ile partikül çapının küçültülmesinin etkisi adsorbent dozu düşük kullanıldığında daha net görülmektedir. Uçucu kül kullanılarak metilen mavisi giderimi için yapılan çalışmada, uçucu kül dozu arttıkça giderimin arttığı, 10 gr/L dozdan sonra adsorbent partiküllerinin kümelenmesinden dolayı giderim verimi azalmıştır [51].

3.3. Metil kırmızısı adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi (dk)

Adsorpsiyon işleminde reaksiyon süresi arttıkça metil kırmızısı ve adsorbent molekülleri arasındaki adsorpsiyon hızı da artmaktadır. Reaksiyon süresi arttıkça giderim verimi artmakta ancak denge şartlarına ulaşıldığında adsorbent kapasitesi azalmaktadır. 100 mg/L metil kırmızısı içeren örneğe 6 gr kül ilave edilmiş ve uçucu kül ile metil kırmızısı adsorpsiyonuna reaksiyon süresinin (0-4 sa) etkisi belirlenmiştir (Şekil 4).

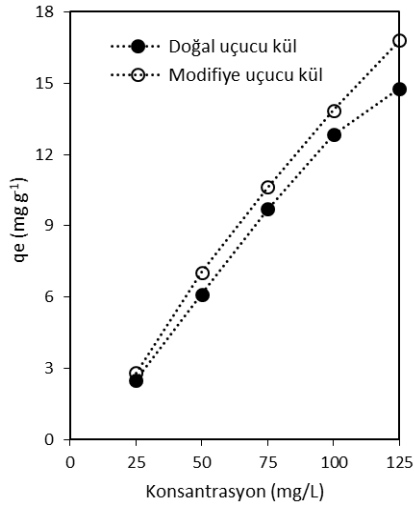
Ioannou vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada zeolit, hematite, modifiye zeolit ve aktif kömür kullanılarak metilen mavisi ve metil kırmızısı giderimi araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 24 g/L ve 1 sa sonunda modifiye zeolite için metilen mavisi; aktif karbon için metil kırmızısı gideriminde elde edilmiştir [74]. Adsorpsiyon süresinin artması ile adsorbent birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarının (q_e) (mg/g) arttığı belirlenmiştir. Uçucu kül ile boya adsorpsiyonunun süre arttıkça arttığı ve denge şartlarına ulaştığında ise adsorplanabilir yüzey azaldığından adsorplanan madde miktarı değişmediği görülmektedir. Modifiye uçucu kül ile 2 sa sonunda metil kırmızısının yüksek oranda (>%98) giderildiği tespit edilmiştir. Doğal uçucu kül ile 4 sa sonunda elde edilen aynı giderim verimi modifiye uçucu kül ile 2 sa sonunda elde edilmiştir. Doğal ve modifiye uçucu kül ile adsorplanan madde miktarı (q_e) sırasıyla 13,50 mg/g ve 14,52 mg/g olduğu belirlenmiştir. Modifiye uçucu külün ultrases mekanik kuvvet etkisi ile yüzey alanı arttığından ve çap aralığı azaldığından renk gideriminin çok daha hızlı olduğu ve sürenin yarıya indirildiği tespit edilmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlardan optimum adsorpsiyon süresi 2 sa olarak seçilmiştir.



Şekil 4. Metil kırmızısı giderimine adsorpsiyon süresinin etkisi (Uçucu kül dozu= 6 gr; $C_0 = 100$ mg/L)

3.4. Başlangıç metil kırmızısı konsantrasyonunun etkisi (mg/L)

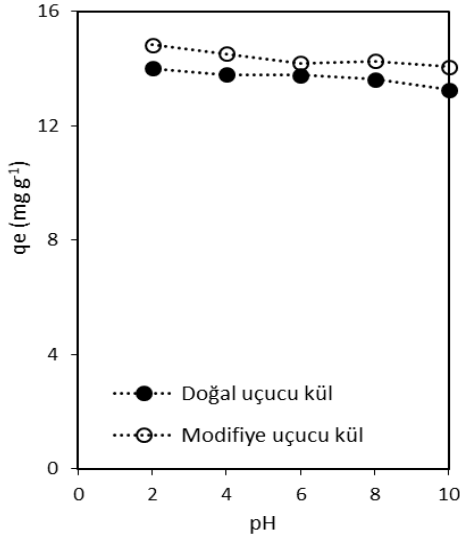
Azo boyanın başlangıç konsantrasyon değeri giderim verimini etkileyen önemli bir faktördür. Metil kırmızısı konsantrasyonu 25, 50, 75, 100 ve 125 mg/L'ye ayarlanmış ve boya giderimine etkisi test edilmiştir (Şekil 5). Başlangıç konsantrasyon değeri arttıkça giderimin azaldığı görülmektedir. Düşük konsantrasyon değerlerinde (25 ve 50 mg/L) rengin tamamen gittiği belirlenmiştir. Konsantrasyon değeri 75 mg/L'de ise modifiye uçucu kül kullanıldığında rengin gittiği; doğal külde ise rengin kısmen kaldığı tespit edilmiştir. Metil kırmızısı konsantrasyon değeri arttıkça modifiye uçucu külün etkisi daha net görülmektedir. Özellikle yüksek konsantrasyon değerlerinde (100 ve 125 mg/L) modifiye uçucu kül kullanıldığında azo boya giderilmesinde daha etkili olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü üzere, ultrases etkisi ile modifiye edilen külün yüzey alanının artması ile daha fazla metil kırmızısı giderimi sağlanmaktadır. Benzer bir sonuç, uçucu kül sonokimyasal modifikasyon ile aktive edildiğinde metilen mavisi için adsorpsiyon kapasitesi artmış ve süre arttıkça adsorplama kapasitesi azaldığından optimum adsorpsiyon süresi 2 sa seçilmiştir [55].



Şekil 5. Başlangıç metil kırmızısı konsantrasyon değerinin etkisi (Uçucu kül dozu= 6 gr; Süre= 2 sa)

3.5. Metil kırmızısı adsorpsiyonuna pH değerinin etkisi

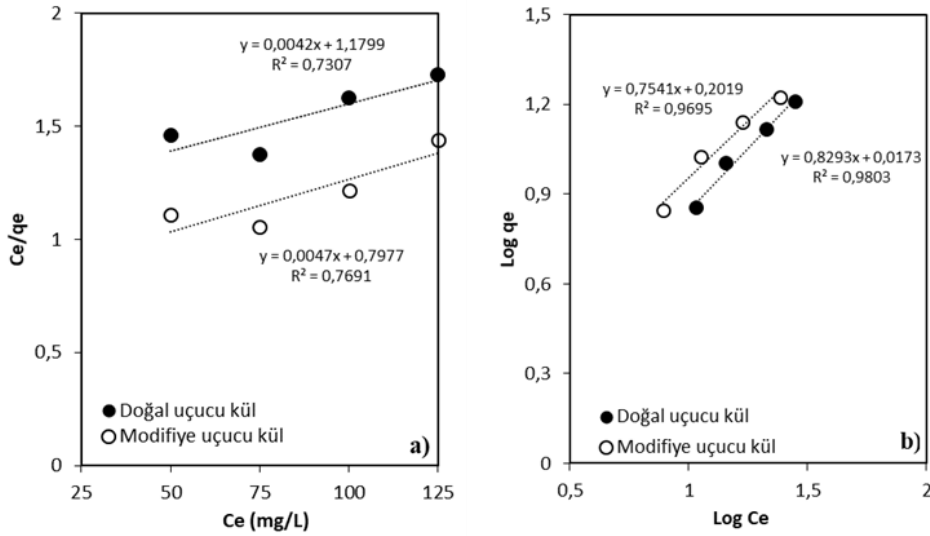
Çözelti pH değeri, boya ve adsorbent maddelerin yüzey yüklerini etkilemesinden dolayı adsorpsiyon prosesinde önemlidir. Yüksek pH değerlerinde adsorbent yüzeyi negatif yüklendiğinden oluşan itme kuvveti etkisiyle boyanın adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Ancak asidik pH ortamlarda aynı yüke sahip olduklarından H⁺ iyonları ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik itme etkisiyle adsorpsiyon verimi artmaktadır [25]. Bu çalışmada, metil kırmızısı boyasının adsorpsiyonuna pH değerinin etkisini belirlemek amacıyla pH 2-10 aralığında olan çözeltilere 6 gr uçucu kül ilave edilmiş ve 2 sa süre sonunda boya giderimine etkisi araştırılmıştır (Şekil 6). Elde edilen sonuçlara göre, asidik pH değerinde (pH 2 ve 4) adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek ve boya giderimi birbirine yakın elde edilmiştir. Metil kırmızısı boyası anyonik özellikte bir boya olup, pH 2-4 arasında yüzeyi negatif yüklendiğinden ve pozitif yüklenmiş uçucu kül ile elektrostatik çekim kuvveti etkisiyle partikül boşluğu içine boyanın difüzyonu arttığından giderim yüksek elde edilmiştir. Ancak artan pH ile metil kırmızısının uçucu kül por içerisine doğru difüzyonunu daha zor olduğundan adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bu sebeple pH 8 ve 10'da adsorplanan boya miktarı düşmeye başlamıştır. Uçucu kül pHPzc değeri 7.6 olduğundan pH > pHPzc olduğunda kül yüzeyi negatif yüklendiğinden yüksek pH değerlerinde boya giderimi azalmıştır [22]. Uçucu kül ile reaktif blue 25 giderimine pH etkisini ortaya koymak için yapılan bir çalışmada, benzer sonuçlar elde edilmiş ve pH 2 değerinde adsorplanan boya miktarı (qe) 8.17 mg/g iken; pH değeri 4 ve 10 arttığında sırasıyla 4,57 ve 3,67 mg/g olarak belirlenmiştir [75].



Şekil 6. pH değerinin etkisi (Uçucu kül dozu= 6 gr; Süre= 2 sa; C₀= 100 mg/L)

3.6. Metil kırmızısı adsorpsiyonunda izoterm değerlendirilmesi

Farklı başlangıç metil kırmızısı konsantrasyonuna sahip (50–125 mg/L) çözeltilere 6 gr uçucu kül dozu ilave edilerek 2 sa sonunda elde edilen veriler ilgili Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılmıştır. Langmuir izotermi için grafiğin eğim ve kesim noktasından q_{max} ve b sabitleri hesaplanmıştır. Freundlich sabiti n değeri grafiğin eğim noktasından, K_F ise grafiğin kesim noktasından hesaplanmıştır. Hesaplanan korelasyon katsayısına (R^2) göre Freundlich adsorpsiyon izotermine uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7a-b). Adsorpsiyon izoterm sabitleri Tablo 2’de verilmiştir.



Şekil 7. Adsorpsiyon izotermi, a) Langmuir izotermi, b) Freundlich izotermi (Uçucu kül dozu= 6 gr; Süre= 2 sa)

Tablo 2. Uçucu kül ile farklı konsantrasyonlardaki metil kırmızısına ait deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterminden elde edilen sabitler.

C ₀ (mg/L)	Adsorbent	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri			
		b (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²	R _L	K _f (L/mg)	n	R ²
50	Doğal uçucu kül	0,003	238,09		0,57	1,02	1,21	0,98
75				0,73	0,47			
100					0,40			
125					0,34			
50	Modifiye uçucu kül	0,006	212,76		0,77	1,58	1,33	0,97
75				0,77	0,69			
100					0,62			
125					0,57			

Langmuir adsorpsiyon izotermine göre, farklı metil kırmızısı konsantrasyonuna sahip (50-125 mg/L) adsorplayıcı madde dozunda birim adsorplayıcı madde başına adsorplanan boyar madde miktarı (q_{max}) doğal uçucu kül için 238,09 mg/g; modifiye uçucu kül için 212,76 mg/g olarak hesaplanmıştır.

3.7. Metil kırmızısı adsorpsiyonun kinetik çalışması

Adsorpsiyon verimini ve hızına etki eden parametrelerin belirlenmesi aşamasında adsorpsiyon kinetiği önemli olmaktadır [30, 66, 75]. Metil kırmızısının uçucu kül adsorbenti üzerinde boya adsorpsiyonu kinetiği birinci dereceden, ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine göre belirlenmiştir (Şekil 8a;b;c). Lagergren birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği denklem 5'de verildiği şekilde ifade edilmektedir. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği için t'ye karşılık ln (q_e-q_t) grafiği çizilmiş ve hız sabiti (k₁) ve denge şartlarında adsorplanan metil kırmızısı (q_{ehes}) miktarı belirlenmiştir (Şekil 8a). q_e dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g); q_t herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g); k₁ (dak⁻¹) Lagergren hız sabitidir [68, 75].

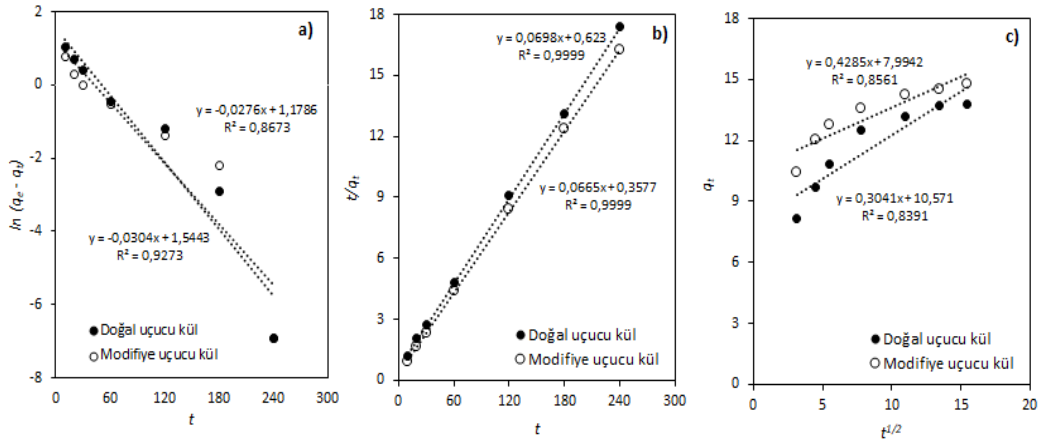
İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği denklem 6' da verildiği şekilde ifade edilmektedir. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği için t'ye karşılık t/q_t grafiği çizilmiş ve grafik eğiminden hız sabiti (k₂) ve ordinat ekseni kesim noktasından denge şartlarında adsorplanan metil kırmızısı (q_{ehes}) miktarı belirlenmiştir (Şekil 8b). Burada k₂ (g/mg.dk) ikinci dereceden hız sabitidir.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (7)$$

Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması amacıyla t^{1/2}'ye karşılık q_t grafiği çizilmiştir (Şekil 8c). Denklem 7' de verilen k_{id} (mg.g⁻¹. dk^{-1/2}) hız sabiti grafik eğiminden ve C değeri ordinat ekseni kesim noktasından belirlenmiştir [76]. Elde edilen sonuçlar ile ilgili hesaplanan korelasyon



Şekil 8. a) Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği, b) İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği, c) Parçacık içi difüzyon modeli (Uçucu kül dozu= 6 gr; $C_0= 100$ mg/L)

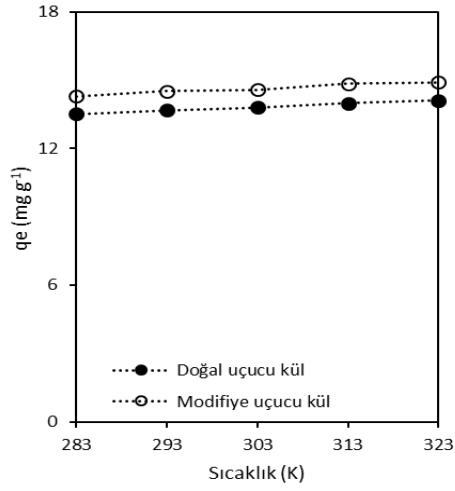
katsayısı ve kinetik parametre değerleri Tablo 3'de sunulmuştur. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiğinde korelasyon katsayısı doğal ve modifiye uçucu kül için sırasıyla 0,92 ve 0,86 olarak hesaplanmış ve q_{ehes} değeri ile deneysel şartlar sonucunda elde edilen q_{eden} değeri oldukça farklı tespit edilmiştir. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiğinde korelasyon katsayısı oldukça yüksek olup doğal ve modifiye uçucu kül için 0,99 olarak belirlenmiştir. Grafikten elde edilen dengede adsorplanan madde miktarı q_{ehes} değeri ile deneysel olarak hesaplanan q_{eden} değeri birbirine yakın elde edilmiştir. Adsorpsiyon sürecinde sınır tabaka ve partikül içi difüzyon meydana gelmektedir. Parçacık içi difüzyon modelinde boyanın adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek tutunacağı yüzeye ilerlemesidir. Parçacık içine difüzyona ait grafiğe göre, metil kırmızısı boya maddesinin film tabakasından geçerek uçucu kül yüzeyinde tutunma ve kül gözenek boşluğunda hareket ederek gözenek yüzeyine tutunması meydana geldiği söylenebilir (Şekil 8c) [77]. Bu durum yalnız parçacık içine difüzyonun değil aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini göstermektedir. Boyar maddenin modifiye uçucu kül ile adsorpsiyonunda yüzey alanı arttığından parçacık içi difüzyon hız katsayısının da arttığı tespit edilmiştir (Tablo 3). Kinetik incelemelerde, adsorpsiyon hızının ikinci dereceden hız ifadesine uyduğunu göstermiştir.

3.8. Metil kırmızısı adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Sıcaklık artışı ile boyanın çözüldüğü adsorbent yüzeyine difüzyon hızının artmasıdır. Sıcaklık artması ile adsorpsiyon kapasitesi artarsa adsorpsiyonun kimyasal; adsorpsiyon kapasitesi azalır ise adsorpsiyonun fiziksel olduğu açıklanır [67, 72]. Doğal ve modifiye uçucu kül ile metil kırmızısı boyası giderimine sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla farklı sıcaklıkta (283–323 K) yapılan deney sonuçları Şekil 9'da gösterilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir. Metil kırmızısı adsorpsiyonunun sıcaklık artışı ile arttığı ve uçucu kül adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3 . Uçucu kül üzerinde metil kırmızısı adsorpsiyonuna ait kinetik sabitler.

Adsorbent	Birinci dereceden kinetik				İkinci dereceden kinetik			Parçacık içi difüzyon modeli		
	$q_{e_{den}}$ (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	$q_{e_{hes}}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	$q_{e_{hes}}$ (mg/g)	R^2	k_{id} (mg.g ⁻¹ .dk ^{-1/2})	C (mg/g)	R^2
Doğal uçucu kül	13,5	-0,038	4,66	0,92	0,042	14,3	0,99	0,34	10,5	0,85
Modifiye uçucu kül	14,5	-0,023	3,22	0,86	0,035	15,1	0,99	0,36	7,9	0,84

**Şekil 9.** Metil kırmızısının uçucu kül adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Uçucu kül dozu= 6 gr; Süre= 2 sa; C₀= 100 mg/L)

3.9. Metil kırmızısı adsorpsiyonu termodinamik parametreleri

Adsorpsiyon prosesi için Gibbs serbest enerjisi (ΔG° , kJ/mol), entalpi (ΔH° , kJ/mol) ve entropi (ΔS° , J/mol.K) değişimleri denge sabiti yardımıyla hesaplanmış ve uçucu kül üzerinde metil kırmızısı boyasının adsorplanması mekanizmasında elde edilen sonuçlar Tablo 4' de verilmiştir. Eşitlik 8, 9 ve 10'da R ideal gaz sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır [72]. Adsorpsiyon denge sabiti aşağıdaki denklem 8 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

Metil kırmızısı boyar maddesinin doğal ve modifiye uçucu kül üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Tablo 4'de verilmiştir. Tablo 4 incelendiğinde serbest enerji değişimi (ΔG°) değerinin negatif belirlenmesi adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Negatif entalpi değişimi (ΔH°) metil kırmızısı adsorpsiyonunun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif entropi değişimi (ΔS°) ise adsorplanan bileşenlerin serbestlik derecesinde düzensiz bir artış olduğunu ve sistemin katı/çözelti ara yüzeyinde yapısal değişiklikler ile stabil olarak yürümediğini göstermiştir. Bello vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [68].

Tablo 4. Uçucu kül üzerinde metil kırmızısı adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T, K	Adsorbent	K_d	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , J/molK	R^2
283	Doğal uçucu kül	0,58	-12,29	-151,42	1,19	0,99
293		0,62	-11,05	-135,29		
303		0,65	-10,43	-127,27		
313		0,69	-8,98	-112,90		
323		0,72	-8,21	-103,33		
283	Modifiye uçucu kül	0,78	-5,57	-68,57	1,97	0,97
293		0,86	-3,60	-44,11		
303		0,88	-2,98	-36,36		
313		0,99	-1,32	-15,48		
323		1,02	-0,63	-8,33		

4. Tartışma ve Sonuç

Doğal ve modifiye uçucu kül kullanılarak metil kırmızısı giderimi amacıyla farklı adsorbent dozu (2–12 gr), adsorpsiyon süresi (10–240 dk), pH (2–10), sıcaklık (10–50 °C) ve başlangıç metil kırmızısı konsantrasyonu (25–125 mg/L) parametrelerinin etkisi kesikli testler ile araştırılmıştır. Herhangi bir kimyasal ilavesi olmadan ultrases teknolojisini ile uçucu kül yüzey alanının artması sağlanarak adsorpsiyon kapasitesinde iyileştirme elde edilmiştir. Asidik pH değerinde adsorbent dozu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artmıştır. Adsorpsiyon denge şartları doğal uçucu kül için 10 gr doz ve 4 sa sürede elde edilirken; modifiye uçucu kül için 6 gr ve 1 sa sürede elde edilmiştir. Uçucu kül adsorbentinin ultrases mekanik kuvvet etkisi ile yüzey alanı artmış ve çap aralığı küçültülmüştür. Böylece modifiye uçucu kül kullanıldığında daha düşük doz ve kısa sürede metil kırmızısı giderimi elde edilmiştir. Mevcuda alternatif olarak uçucu kül yüzey aktivitesi ve adsorpsiyon potansiyelini arttırmak için uygulanan ultrases uygulaması ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Uçucu kül üzerine azo boya adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uygun olduğu tespit edilmiştir. Metil kırmızısı adsorpsiyonunun sıcaklık artışı ile arttığı ve uçucu kül adsorpsiyonunun endotermik reaksiyon olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, ultrases mekanik etkisi ile yüzey alanı artırılmış ve yüzeyi aktif hale getirilmiş uçucu kül ile boya adsorplama kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, ultrases ile adsorbent yüzey etkinliğinin iyileştirilmesine yönelik yapılacak bilimsel çalışmalar için önemli bir referans olacağı düşünülmektedir.

Kaynakça

- [1] Ho, Y.S., Chiang, C.C. 2001. Sorption Studies of Acid Dye by Mixed Sorbents. *Adsorption*, Cilt. 7, s. 139–147.
- [2] Sülkü, A.S. 2012. Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 151 s, İstanbul.
- [3] Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang H.M. 2014. Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209, s. 172–184. DOI: [10.1016/j.cis.2014.04.002](https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002)
- [4] Çiftçi, D.İ. 2018. Alizarin Kırmızı Boyasının Hidroksiapatit Kullanılarak Adsorpsiyon Prosesi ile Giderimi. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7(1), s. 58-66. DOI:[10.28948/ngumuh.384840](https://doi.org/10.28948/ngumuh.384840)
- [5] Kocac F.O., Alkan, U. 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt. 7(1), s. 47–55. DOI: [10.17482/uujfe.83452](https://doi.org/10.17482/uujfe.83452)
- [6] Atacag Erkurt, H. 2010. ss *The Handbook of Environmental Chemistry. Biodegradation of Azo Dyes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Vol. 9, 222s.
- [7] Choudhury, A.K.R. 2018. *Textile Effluents: Types and Prominent Hazards*. ss 1-39. Mohd, Y., ed. 2018. *Handbook of Textile Effluent Remediation*. Pan Stanford Publishing, Singapore, 164s.
- [8] Ghaly, A.E., Ananthashankar, R. Alhattab, M., Ramakrishnan VV. 2014. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *J. Chem. Eng. Process. Technol. Cilt. 5(1)*, s. 1-18. DOI: [10.4172/2157-7048.1000182](https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182)
- [9] Kandisa, R.V., Saibaba KV, N., Shaik, K.B., Gopinath, R. 2016. Dye Removal by Adsorption: A review. *Journal of Bioremediation Biodegradation*, Cilt. 7(6), s. 371–374. DOI:[10.4172/2155-6199.1000371](https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000371)
- [10] Das, M.P., Bhowmick, M., Reynolds, M. 2016. Biological Decolorization of Carcinogenic Azo Dye: An Ecofriendly Approach. *Int J Pharm Bio Sci.*, Cilt. 7(3), s. 1164–1170.
- [11] Ramakrishna, K.R., Viraraghavan, T. 1997. Dye Removal using Low Cost Adsorbents. *Water Science and Technology*, Cilt. 36(2-3), s. 189–196.
- [12] Ulubaş, T. 2000. Uçucu Küllerinin Ağır Metal (Cu⁺², Pb⁺²) Gideriminde Kullanımı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 93 s, İstanbul.
- [13] Eren, Z., Acar, F.N. 2004. Uçucu Kül Adsorpsiyonu ile Reaktif Boya Giderimi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt. 10(2), s. 253–258.
- [14] Kumar, V.K., Ramamurthi, V., Sivanesan, S. 2005. Modeling the Mechanism Involved during the Sorption of Methylene Blue onto Fly Ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, Cilt. 284, s. 14–21. DOI:[10.1016/j.jcis.2004.09.063](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.063)
- [15] Aybüke, Aksu, A., Murathan, A., Koçyiğit, H. 2011. Reaktif Mavi 221'in Pomza ile Adsorpsiyonu ve Kinetiği. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak.*, Cilt. 26(4), s. 807–812.
- [16] Goswami, A.K., Kulkarni, S.J., Dharmadhikari, S.K., Patil, P.E. 2014. Fly Ash as Low Cost Adsorbent to Remove Dyes. *International Journal of Scientific Research and Management (IJSRM)*, Cilt. 2(5), s. 842–845. DOI: [10.1021/ie010667](https://doi.org/10.1021/ie010667)
- [17] Tanzim, K., Abedin, M.Z. 2015. A Novel Bioadsorbent for the Removal of Methyl Red from Aqueous Solutions. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, Cilt. 9(12), s. 87–91.
- [18] Seow, T.W., Lim, C.K. 2016. Removal of Dye by Adsorption: A Review. *International Journal of Applied Engineering Research*, Cilt. 11(4), s. 2675–2679.
- [19] Gengeç, E. 2017. The Adsorption of Basic Dye (Astrazon Blue FGRL) from Aqueous Solutions onto Two Different Clays: Talc and Chrysotile. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt. 7(2), s. 438-448. DOI: [10.7212/2157-7048.v7i2.512](https://doi.org/10.7212/2157-7048.v7i2.512)
- [20] Enenebeaku, C.K., Okorochoa, N.J., Uchechi, E.E., Ukaga, I.C. 2017. Adsorption and Equilibrium Studies on the Removal of Methyl Red from Aqueous Solution using White Potato Peel Powder. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, Cilt. 72, s. 52-64. DOI:[10.18052/www.scipress.com/ILCPA.72.52](https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.72.52)

- [21] Karapınar Kapdan, I., Kargı, F. 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, Cilt. 24, s. 161-169.
- [22] Sun, D., Zhang, X., Wu, Y., Liu, X. 2010. Adsorption of Anionic Dyes from Aqueous Solution on Fly Ash. *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 181, s. 335-342. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2010.05.015](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.015)
- [23] Mehta, M.J., Chorawala, K.K. 2014. Adsorptive Removal of Dye from Industrial Dye Effluents using Low-cost Adsorbents: A Review. Mehali J. Mehta Int. *Journal of Engineering Research and Applications*, Cilt. 4(12), s. 40-44. DOI: [10.1016/S0273-1223\(97\)00387-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00387-9)
- [24] Gupta, V.K., Mohan, D., Sharma, S., Monica, S. 2000. Removal of Basic Dyes (Rhodamine B and Methylene Blue) from Aqueous Solutions using Bagasse Fly Ash. *Separation Science and Technology*, Cilt. 35(13), s. 2097-2113. DOI: [10.1081/SS-100102091](https://doi.org/10.1081/SS-100102091)
- [25] Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A. 2005. A Comparative Study of Dye Removal using Fly Ash Treated by Different Methods. *Chemosphere*, Cilt. 60, s. 1401-1407. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2005.01.091](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.091)
- [26] Wang, S., Zhu, Z.H. 2006. Characterization and Environmental Application of an Australian Natural Zeolite for Basic Dye Removal from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 136(3), s. 946-52. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.01.038](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.038)
- [27] Mohammed, M.A., Shitu, A., Ibrahim, A. 2014. Removal of Methylene Blue using Low Cost Adsorbent: A Review. *Research Journal of Chemical Sciences*, Cilt. 4(1), s. 91-102. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2009.12.047](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047)
- [28] Mohan, D., Singh, K.P., Singh, G., Kumar, K. 2002. Removal of Dyes from Wastewater using Fly Ash as a Low-cost Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Cilt. 41(15), s. 3688-3695. DOI: [10.1021/ie010667](https://doi.org/10.1021/ie010667)
- [29] Ali, K. 2016. Zeytin Prinası ile Sentetik Boyaların Sulu Çözeltilerden Giderimi. Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 73 s, Konya.
- [30] Çiftçi, D.İ., Meriç, S. 2016. Optimization of Methylene Blue Adsorption by Pumice Powder. *Advances in Environmental Research*, Cilt. 5, s. 37-50. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2017.03.004](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.004)
- [31] Sağ Açıklı, Y., Göze, B. 2017. Removal of Methyl Red, a Cationic Dye, Acid Blue 113, an Anionic Dye, from Wastewaters using Chitin and Chitosan: Influence of Copper Ions. *Desalination and Water Treatment*, Cilt. 73, s. 289-300. DOI: [10.5004/dwt.2017.20408](https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20408)
- [32] Savcı, S., Uysal M.M., 2017. Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange by using Waste Ash. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Cilt. 21(3), s. 831-835. DOI: [10.19113/sdubed.46521](https://doi.org/10.19113/sdubed.46521)
- [33] Öden, M.K., Şahinkaya, S., Küçükçongar, S. 2017. Pirina Kullanılarak Adsorpsiyon Prosesinde Renk Giderimi. *Cumhuriyet Sci. J.*, Cilt. 38(4), s. 215-219. DOI: [10.17776/csj.363686](https://doi.org/10.17776/csj.363686)
- [34] Alyüz, B., Veli, S. 2005. Low-cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Wastewater Treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma 2005, Cilt. 3, s. 94-105.
- [35] Ashoka, H.S., Inamdar, S.S. 2010. Adsorption Removal of Methyl Red from Aqueous Solutions with Treated Sugarcane Bagasse and Activated Carbon-A Comparative Study. *Global J. Environ. Res.*, Cilt. 4, s. 175-182.
- [36] Tasmakuran, A.F. 2010. Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması ve Boyaların Adsorpsiyonu. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86 s, Konya.
- [37] Kalıpçı, E., Şahinkaya, S., Aras, S., Öztürk, M. 2013. Ultrasonik Aktifleştirilmiş Aktif Karbon ile Krom(VI) Adsorpsiyonu. Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Cilt. 2(1):20-25.
- [38] Hassan, A.A., Abdulhussein, H.A. 2015. Methyl Red Dye Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Rice Hulls. *Journal of Babylon University/Engineering Sciences*, No.(2)/Vol.23).
- [39] Türkmenoğlu, M. 2010. Uçucu küllerin iç karakteristiklerinin ve çevreye etkilerinin araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 161 s, Adana.
- [40] Güler, G., Güler, E., İpekoğlu, Ü., Mordoğan, H. 2005. Uçucu Küllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları. Türkiye 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı, IMCET2Q05, 09-12 Haziran, İzmir.
- [41] Wang, S., Soudi, M., Li, L., Zhu, Z.H. 2006. Coal Ash Conversion Into Effective Adsorbents for Removal of Heavy Metals And Dyes from Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 133(1-3), s. 243-251. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2005.10.034](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.034)
- [42] Şengül, Ü. 2007. Uçucu Kül ve Çevresel Etkileri. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Cilt. 7(1), s. 89-104.
- [43] Görhan, G., Kahraman, E., Başpınar, M.S., Demir, İ. 2009. Uçucu Kül Bölüm II: Kimyasal, Mineralojik ve Morfolojik Özellikleri. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt. 5(2), s. 33-42.
- [44] Khan, T.A., Ali, I., Vati Singh, V., Sharma, S. 2009. Utilization of Fly Ash as Low-cost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue, Malachite Green and Rhodamine B Dyes from Textile Wastewater. *Journal of Environmental Protection Science*, Cilt. 3, s. 11-22.
- [45] Yener, J. 2015. Çatalağzı Termik Santral Uçucu Külleri Üzerine Basic Blue41, Acid Violet17, Reactive Red23 Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Karaelmas Science & Engineering Journal*, Cilt. 5(1), 33-44.
- [46] Sarı, B., Bayat, B. 2002. Evsel Atıksuların Fizikokimyasal Arıtımında Uçucu Külün Koagülant Olarak Kullanım Olanakları. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, Cilt. 26, s. 65-74.
- [47] Ahmaruzzaman, M. 2010. A Review on the Utilization of Fly Ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, Cilt. 36 (3), s. 327-363. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.11.003>
- [48] Shah, A.K., Zeenat, M.A., Laghari, A.J., Shah, S.F.A. 2013. Exploitation of Low Cost Coal Fly Ash Adsorbent with Coagulants for the Treatment of Industrial Complex Nature Dyes Wastewater. *International Journal of Scientific&Engineering Research*, Cilt. 4(9), s. 109-119.
- [49] Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F., Yeğinobalı, A. 2009. Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve Özellikleri. (4. Basım). Ankara: Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği.
- [50] Dinçyürek, Ö., Bayat, B. 2009. Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması.

- Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cilt. 20(2), s. 71–81.
- [51] Jain, N., Dwivedi, M.K., Waskle, A. 2016. Adsorption of Methylene Blue Dye from Industrial Effluents using Coal Fly Ash. *International Journal of Advanced Engineering Research and Science (IJAERS)*, Cilt. 3(4), s. 9–16.
- [52] Bayat, B. 2002. Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes I. The Case of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II). *Journal of Hazardous Materials*, B95:251-273.
- [53] Gupta, G., Torres, N. 1998. Use of Fly Ash in Reducing Toxicity of and Heavy Metals in Wastewater Effluent. *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 57(1), s. 243–248. DOI: [10.1016/S03043894\(97\)00093-9](https://doi.org/10.1016/S03043894(97)00093-9)
- [54] Uğurlu, M. 2002. Uçucu Kül Kullanılarak Kağıt Fabrikası Atık Sularından Fenol ve Lignin Giderimi. *SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Cilt. 6 (3), 84–88.
- [55] Wang, S., Zhu, Z.H. 2005. Sonochemical Treatment of Fly Ash for Dye Removal from Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 126(1-3), s. 91–95. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2005.06.009](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.009)
- [56] Gupta, V.K., Ali, I. 2004. Removal of Lead and Chromium from Wastewater Using Bagasse Fly Ash-A Sugar Industry Waste. *Journal of Colloid and Interface Science*, Cilt. 271(2), s. 321–328. DOI: [10.1016/j.jcis.2003.11.007](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.11.007)
- [57] Yamada, K., Haraguchi, K., Gacho C.C., Wongsiri, B.P., Pena, M.L. 2003. Removal of Dyes from Aqueous Solution by Sorption on Fly Ash. In: *Proceedings of the International Ash Utilization Symposium*. Lexington, Kentucky, USA. 22.
- [58] Ahmaruzzaman, M. 2009. Role of Fly Ash in the Removal of Organic Pollutants from Wastewater. *Energy & Fuels*, Cilt. 23(3), s. 1494–1511. DOI: [10.1021/ef8002697](https://doi.org/10.1021/ef8002697)
- [59] Kulkarni, S.J., Dhokpande, S.R., Dr Kaware, J.P. 2013. Studies on Fly Ash as an Adsorbent for Removal of Various Pollutants from Wastewater. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, Cilt. 2(5), s. 1190–1195.
- [60] Chen, X., Bi, Y., Zhang, H., Wang, J. 2016. Chlorides Removal and Control Through Water-Washing Process on MSWI Fly Ash. *Procedia Environmental Sciences*, Cilt. 31, s. 560–566. DOI: [10.1016/j.proenv.2016.02.086](https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.086)
- [61] Uysal, Y., Kereci, F.N. 2006. Tekstil Atık Külü İle Tekstil Atıksuyundan Renk Giderimi. *KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19(3), s. 82-86.
- [62] Breitbach, M., Bathen, D. 2001. Influence of Ultrasound on Adsorption Processes. *Ultrasonic Sonochemistry*, Cilt. 8(3), s. 277-283. DOI: [10.1016/S13504177\(01\)00089-X](https://doi.org/10.1016/S13504177(01)00089-X)
- [63] Bada, S.O., Potgieter-Vermaak, S. 2008. Evaluation and Treatment of Coal Fly Ash for Adsorption Application. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, Cilt. 7(12), s. 37–48.
- [64] Astuti, W., Wahyuni, E.T. Prasetya, A., Bendiyasa, I.M. 2012. The Effect of Coal Fly Ash Treatment with NaOH on the Characters and Adsorption Mechanism Toward Methyl Violet in the Solution. 3rd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, s. 155-159, Singapore.
- [65] Özdemir, N., Bağrıaçık, M., Yılgin, M., Biçer, A., Kar, F. 2012. Aktifleştirilmiş Doğal Zeolit ile Sulu Çözümlerden Metilen Mavisinin Adsorplanması. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, 3-6 Eylül, İstanbul.
- [66] Isık, O., Demir, İ., Yuceer, A., Cinar, O. 2017. Isotherm and Kinetic Modelling of Azo Dyes Adsorption. *European Journal of Engineering and Natural Sciences*, Cilt. 2(1), s. 210-216.
- [67] Oğuz Erdoğan, F. 2017. Düşük Maliyetli Adsorbentler Üzerine Dispers Sarı 211 Tekstil Boyasının Adsorpsiyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt. 17, s. 889–898. DOI: [10.5578/fmbd.66279](https://doi.org/10.5578/fmbd.66279)
- [68] Şanlıyüksel Yücel, D., İleri, B. 2018. Evaluation of Ultrasound-assisted Modified Fly Ash for Treatment of Acid Mine Drainage", in: *Coal Fly Ash Beneficiation - Treatment of Acid Mine Drainage with Coal Fly Ash*, "Akiyemi S.A.", "Gitari W.M.", Eds., InTech, Rijeka, 53–77 s.
- [69] Şayan, E., Ata, O.N. 2014. Ultrases Kullanarak Aktif Karbon Üzerine Reactive Blue 19'un Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi. 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir.
- [70] Edecan, M.E. 2006. Kombine Ultrases/Aktif Karbon Kullanarak Tekstil Boyar Maddesinin Renk Gideriminin Modellenmesi ve Optimizasyonu. *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 56 s, Erzurum.
- [71] İleri, B., Songür, S., Kardeşler, E. S., Doğu, İ., Dönmez, G., Ayyıldız, Ö. 2018. Ultrases ile Modifiye Edilen Uçucu Kül Kullanılarak Azo Boya Gideriminin Araştırılması. *Uluslararası Su ve Çevre Kongresi SUÇEV (22-24 Mart 2018)*, Bursa, 1228–1237.
- [72] 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. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 27(2), s. 191-204. DOI: [10.4314/bcse.v27i2.4](https://doi.org/10.4314/bcse.v27i2.4)
- [73] ASTM, 2008. ASTM C618 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. In: *Annual Book of ASTM Standards*, Volume 4.02. West Conshohocken: ASTM International.
- [74] Ioannou, Z., Karasavvidis, C., Dimirkou, A., Antoniadis, V. 2013. Adsorption Of Methylene Blue and Methyl Red Dyes from Aqueous Solutions onto Modified Zeolites. *Water Science Technology*, Cilt. 67(5), s. 129–136. DOI: [10.2166/wst.2013.672](https://doi.org/10.2166/wst.2013.672)
- [75] Deshannavar, U.B., Katagerib, B.G., El-Harbawic, M., Paraba, A., Acharyaa, K. 2017. Fly Ash as an Adsorbent for the Removal of Reactive Blue 25 Dye From Aqueous Solutions: Optimization, Kinetic and Isotherm Investig Cations. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, Cilt. 66(3), s. 300–308. DOI: [10.3176/proc.2017.3.10](https://doi.org/10.3176/proc.2017.3.10)
- [76] Weber, W., Morris, J. 1962. Advances in Water Pollution Research: Removal of Biologically Resistant Pollutant from Waste Water by Adsorption. In *Proceedings of the International Conference on Water Pollution Symposium*, Cilt. 2, s. 231–266.
- [77] Baran, E. 2012. Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. *Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 123 s, Kilis