



**T. C.
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATYONİK BOYALARIN HAM VE MODİFİYE HALDEKİ ÇAM
TALAŞI İLE ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Muhammed Reha YILDIZ
(20169220008)**

**Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK**

**SIVAS
MART 2019**

Muhammed Reha YILDIZ'ın hazırladığı ve “**KATYONİK BOYALARIN HAM VE MODİFİYE HALDEKİ ÇAM TALAŞI İLE ADSORPSİYONU**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı	Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin CÜCE Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Muhammed Reha YILDIZ, 2019

ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

6.03.2019

Muhammed Reha YILDIZ

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitim ve öğrenimim boyunca benden hiçbir destek ve emeğini esirgemeyen, beni en iyi şekilde yönlendirip yetiştiren değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK'e çok teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemi maddi manevi destekleyen babam Yusuf YILDIZ, annem Gülseren YILDIZ ve diğer aile fertlerime çok teşekkür ederim.

Mart 2019, SİVAS
Muhammed Reha YILDIZ

ÖZET

KATYONİK BOYALARIN HAM VE MODİFİYE HALDEKİ ÇAM TALAŞI İLE ADSORPSİYONU

Muhammed Reha YILDIZ

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK

2019, 108+xv sayfa

Bu çalışmada doğal ve düşük maliyetli materyal olan çam talaşı ile Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyarmaddelerinin bulunduğu sulu çözeltilerden adsorpsiyon yolu ile giderimi, kesikli ve sürekli sistem olarak araştırılmıştır. Katyonik Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyalarının gideriminde denge çalışmaları için temas süresi, adsorbent dozajı, pH değeri, sıcaklık, iyonik kuvvet ve başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır. Çalışmada doğal çam talaşının yanısıra NaOH ve H₂SO₄ ile ön işlem uygulanmış modifiye talaş ile Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyalarının adsorpsiyonu araştırılmıştır. Denge verilerini analiz etmek için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izoterminde maximum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}), Maxilon Red GRL için 29.940 mg/g ve Basic Yellow 28 için 28.571 mg/g olarak elde edilmiştir. Adsorbent karakterizasyonu için sıfır yük noktası, FTIR spektrumları, SEM ve EDX incelemeleri yapılmıştır. Kinetik incelemeleri için birinci dereceden, ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır. Kinetik çalışmaları sonucunda kullanılan her iki boya, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum göstermiştir. Termodinamik incelemelerinde Gibbs serbest enerjisi, standart entropi ve standart entalpi değerleri hesaplanmıştır. Maxilon Red GRL için gibbs serbest enerjisinin negatif, standart entalpi ve standart entropi değerlerinin pozitif olduğu belirlenmiştir. Basic Yellow 28 için gibbs serbest enerjisi, standart entalpi ve standart entropi değerlerinin negatif olduğu belirlenmiştir.

Sürekli sistemde akış hızı, boya konsantrasyonu ve adsorbent miktarı etkileri incelenmiştir. Sürekli sistem model incelemeleri sonucunda çalışılan boyalar için verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modellerine uyum gösterdiği görülmüştür. Sürekli sistemde 10 cm yatak yüksekliğinde, 6 mL/dk akış hızında ve 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda elde edilen q_e değeri Maxilon Red GRL için 483.32 mg/g, Basic Yellow 28 için 138.15 mg/g'dır. Yukardaki bulgular çam talaşının yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi ile katyonik Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boya içeren sulu çözeltilerin arıtımında kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Çam talaşı, Kimyasal Önişlem, Katyonik boya, Azo grup, Maxilon Red GRL, Basic Yellow 28

ABSTRACT

ADSORPTION OF CATIONIC DYES USING RAW AND MODIFIED PINE SAWDUST

Muhammed Reha YILDIZ

Master of Science Thesis

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK

2019, 108+ xv sayfa

In this study, Maxilon Red GRL and Basic Yellow 28 dyes removal from aqueous solutions with a pistachio shell, natural and low-cost material, were investigated by adsorption in a batch and a continuous system. The effect of contact time, adsorbent dosage, pH value, temperature, ionic strength, and initial dye concentrations were investigated for equilibrium studies to remove cationic Maxilon Red GRL and Basic Yellow 28 dyes. In this study, the adsorption of Maxilon Red GRL and Basic Yellow 28 dyes were investigated with both natural pine sawdust and pretreated pine sawdust with NaOH and H₂SO₄. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms were used to analyze equilibrium data. Maxilon Red GRL and Basic Yellow 28 dyes were suitable for the Freundlich isotherm model. Maximum adsorption capacities (q_{max}) for Langmuir isotherm were obtained 29.940 mg/g for Maxilon Red GRL and 28.571 mg/g for Basic Yellow 28. Characterization of adsorbent was carried out by determination of point of zero charge, Scanning electron microscope coupled with energy disperse X-ray (SEM-EDX), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). First-order, second-order and intra-particle diffusion kinetic models were used for kinetic studies. Both dyes used as a result of the kinetic studies showed the best agreement with the pseudo-second kinetic model. Gibbs free energy, standard entropy, and standard enthalpy values were calculated from thermodynamic studies. Gibbs free energy was found as a negative for Maxilon Red GRL but standard enthalpy and standard entropy values were found as a positive. For Basic Yellow 28, Gibbs free energy, standard enthalpy, and standard entropy values were found as a negative.

The effects of flow rate, dye concentration and adsorbent amount on the continuous system were investigated. As a result of continuous system model investigations, Thomas and Yoon-Nelson models were compatible for both dyes. In the continuous system, the adsorption capacities were found as 483.32 mg/g for Maxilon Red GRL and as 138.15 mg/g for Basic Yellow 28. The above findings show that pine sawdust can be used with a high adsorption capacity for the treatment of aqueous solutions containing cationic Maxilon Red GRL and Basic Yellow 28 dyes.

Key Words: Adsorption, Pine Sawdust, Chemical Pretreatment, Cationic dye, Azo group, Maxilon Red GRL, Basic Yellow 28



İÇİNDEKİLER

ETİK.....	iv
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1.GİRİŞ	1
2.TEKSTİL ENDÜSTRİSİ.....	3
2.1. Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı.....	3
2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının İçeriği	4
2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler	6
2.3.1. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	6
2.3.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	7
2.3.3. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler	9
2.3.4. Çalışmada Kullanılan Tekstil Boyarmaddeleri.....	9
3.TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN RENK GİDERİM YÖNTEMLERİ	11
3.1. Fizikokimyasal Prosesler.....	11
3.1.1. İyon Değişimi	11
3.1.2. Membran Filtrasyonu.....	11
3.1.3. Kimyasal Oksidasyon	12
3.1.4. Kimyasal Flokleştirme	13
3.1.5. Adsorpsiyon	14
3.1.5.1.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	16
3.1.5.2.Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi.....	17
3.1.5.3.Adsorpsiyon Kinetiği	20
3.1.5.4.Adsorpsiyon Termodinamiği	21
3.2. Biyolojik Prosesler	22
3.2.1. Anaerobik Arıtma.....	22
4.MATERYAL METOT	24
4.1. Kullanılan Boyar Maddeler ve Özellikleri	24
4.2. Kullanılan Adsorbent: Çam Talaşı ve Özellikleri	25
4.3. Adsorbent Maddenin Karakterizasyonu	26

4.4. Kesikli ve Kolon Deneylelerinde Kullanılan Cihazlar.....	27
4.5. Deneysel Çalışmalar	27
4.5.1. Kesikli Sistem Çalışmaları	27
4.5.2. İyonik Kuvvetin Etkisi.....	28
4.5.3. Kesikli Sistem Desorpsiyon Çalışmaları	29
4.5.4. Sürekli Sistem Çalışmaları	31
4.5.5. Sürekli Sistem Desorpsiyon Çalışmaları	34
5.BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5.1. Adsorbent Madde Karakterizasyonu	35
5.2. Temas Süresi ve Adsorbent Madde Miktarının Etkisi	42
5.3. Kinetik Çalışmaları.....	46
5.4. Adsorbente Uygulanan Önişlemin Adsorpsiyona Etkisi	52
5.5. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi	54
5.6. İzoterm Çalışmaları	56
5.7. pH'ın Etkisi	65
5.8. İyonik Kuvvetin Etkisi	66
5.9. Sıcaklığın Etkisi	68
5.10. Adsorpsiyon Termodinamik Çalışmaları	70
5.11. Kesikli Sistemde Desorpsiyon ve Adsorbentin Yeniden Kullanılabilirliği.....	73
5.12. Sürekli Sistem: Kolon Çalışmaları	77
5.12.1. Akış Hızlarının Etkisi	77
5.12.2. Adsorbent Yüksekliğinin Etkisi.....	80
5.12.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	82
5.12.4. Sürekli Sistemde Farklı Modellerin İncelenmesi.....	84
5.12.5. Adsorbent Yatağının Yeniden Kullanılabilirliği.....	89
6.SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	93
7.KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Adsorbent madde içerisinde ve yüzeyinde, partikül ve film difüzyonunun gösterimi.	15
Şekil 4.1. Maxilon Red GRL'nin kimyasal yapısı.	24
Şekil 4.2. Basic Yellow 28'in kimyasal yapısı.	25
Şekil 4.3. Sürekli sistem kolon çalışmaları için kullanılan düzenek.....	33
Şekil 5.1. FTIR spektrumları: (a) Doğal talaş, (b) H ₂ SO ₄ önişlemlili talaş, (c) Maxilon Red GRL yüklü talaş, (d) Basic Yellow 28 yüklü talaş.....	37
Şekil 5.2. SEM Görüntüleri: (a) Doğal Talaş, (b) H ₂ SO ₄ Önişlemlili Talaş, (c) Maxilon Red GRL Yüklü Talaş, (d) Basic Yellow 28 Yüklü Talaş	41
Şekil 5.3. H ₂ SO ₄ önişlemlili çam talaşının sıfır yük noktası	42
Şekil 5.4. Farklı adsorbent dozajlarında zamana bağlı Maxilon Red GRL giderim verimi.....	43
Şekil 5.5. Farklı adsorbent dozajlarında zamanla Maxilon Red GRL boyasının adsorplama kapasitesindeki değişim	44
Şekil 5.6. Farklı adsorbent dozajlarında zamana bağlı Basic Yellow 28 giderim verimi.....	45
Şekil 5.7. Farklı adsorbent dozajlarında zamanla Basic Yellow 28 boyasının adsorplama kapasitesindeki değişim	45
Şekil 5.8. Maxilon Red GRL için birinci derece reaksiyon kinetiği modeli.....	47
Şekil 5.9. Maxilon Red GRL için ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli.....	47
Şekil 5.10. Maxilon Red GRL için partikül içi difüzyon modeli.....	48
Şekil 5.11. Basic Yellow 28 için birinci derece reaksiyon kinetiği modeli.....	50
Şekil 5.12. Basic Yellow 28 için ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli	50
Şekil 5.13. Basic Yellow 28 için partikül içi difüzyon modeli.....	51
Şekil 5.14. Uygulanan önişlemin Maxilon Red GRL adsorpsiyonuna etkisi	53
Şekil 5.15. Uygulanan önişlemin Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna etkisi.....	53
Şekil 5.16. Başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak giderim verimindeki değişim	55
Şekil 5.17. Başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak adsorplama kapasitesindeki değişim.....	56
Şekil 5.18. Maxilon Red GRL için izoterm modelleri a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin.....	58

Şekil 5.19. Basic Yellow 28 için izoterm modelleri a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin.....	61
Şekil 5.20. pH'ya bağlı olarak giderim verimindeki değişim	66
Şekil 5.21. Maxilon Red GRL boyasının adsorpsiyonu üzerine iyonik kuvvetin etkisi.....	67
Şekil 5.22. Basic Yellow 28 boyasının adsorpsiyonu üzerine iyonik kuvvetin etkisi.	68
Şekil 5.23. Sıcaklığa bağlı olarak Maxilon Red GRL giderim verimleri	69
Şekil 5.25. Maxilon Red GRL için adsorpsiyon termodinamiği	71
Şekil 5.26. Basic Yellow 28 için adsorpsiyon termodinamiği.....	72
Şekil 5.27. Farklı ayrıştırıcı ajanlar kullanılarak çam talaşından Maxilon Red GRL boyasının desorpsiyonu	74
Şekil 5.28. Rejenerasyon sonunda Maxilon Red GRL boyasının adsorpsiyon verimindeki değişim	75
Şekil 5.29. Farklı ayrıştırıcı ajanlar kullanılarak çam talaşından Basic Yellow 28 boyasının desorpsiyonu	76
Şekil 5.30. Rejenerasyon sonunda Basic Yellow 28 boyasının adsorpsiyon verimindeki değişim	77
Şekil 5.31. Maxilon Red GRL boyası için farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri.....	78
Şekil 5.32. Basic Yellow 28 boyası için farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri.....	78
Şekil 5.33. Maxilon Red GRL boyası için farklı adsorbent yüksekliklerinde elde edilen kırılma eğrileri	80
Şekil 5.34. Basic Yellow 28 boyası için farklı adsorbent yüksekliklerinde elde edilen kırılma eğrileri	81
Şekil 5.35. Maxilon Red GRL boyası için farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen kırılma eğrileri	83
Şekil 5.36. Basic Yellow 28 boyası için farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen kırılma eğrileri	83
Şekil 5.37. Ham ve rejenere edilmiş adsorbent üzerine Maxilon Red GRL boyanın kırılma eğrileri	90
Şekil 5.38. Ham ve rejenere edilmiş adsorbent üzerine Maxilon Red GRL boyanın q_m (mg/g) değerleri	90

Şekil 5.39. Ham ve rejenere edilmiş adsorbent üzerine Basic Yellow 28 boyanın kırılma eğrileri	91
Şekil 5.40. Ham ve rejenere edilmiş adsorbent üzerine Basic Yellow 28 boyanın q_m değerleri	92



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler ve Özellikleri.....	24
Çizelge 4.2. Maxilon Red GRL için kesikli sistem deneysel koşulları	30
Çizelge 4.3. Basic Yellow 28 için kesikli sistem deneysel koşulları.....	31
Çizelge 5.1. EDX spektrometrisi ile elde edilen genel kimyasal kompozisyon.	39
Çizelge 5.2. Kullanılan Kinetikler ve Denklemler.....	46
Çizelge 5.3. Maxilon Red GRL boyasının farklı adsorbent dozajları ile adsorpsiyonu sonucu kinetik model parametreleri.....	49
Çizelge 5.4. Basic Yellow 28 boyasının farklı adsorbent dozajları ile adsorpsiyonu sonucu kinetik model parametreleri.....	52
Çizelge 5.5. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri	57
Çizelge 5.6. Maxilon Red GRL boyar maddesinin H ₂ SO ₄ ile önişlemeden geçmiş çam talaşı ile adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri	59
Çizelge 5.7. Basic Yellow 28 boyar maddesinin H ₂ SO ₄ ile önişlemeden geçmiş çam talaşı ile adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri	62
Çizelge 5.8. Langmuir izotermine göre Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyaları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g).....	64
Çizelge 5.9. Maxilon Red GRL için termodinamik parametreleri.....	71
Çizelge 5.10. Basic Yellow 28 için termodinamik parametreleri.....	72
Çizelge 5.11. Akış hızına bağlı olarak kırılma eğrisi parametreleri	79
Çizelge 5.12. Yatak yüksekliğine bağlı olarak kırılma eğrisi parametreleri.....	81
Çizelge 5.13. Başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak kırılma eğrisi parametreleri	84
Çizelge 5.14. Maxilon Red GRL boyar maddesi için model parametreleri.....	87
Çizelge 5.15. Basic Yellow 28 boyar maddesi için model parametreleri.....	88

1. GİRİŞ

Dünyadaki hızlı büyüme, gelişme ve sanayileşme çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Çevre kirliliği; çevrede meydana gelen ve canlıların sağlığını, çevresel değerlerini ve ekolojik dengeyi bozabilecek her türlü olumsuz etki olarak tanımlanır. Çevre kirliliği hava, su, toprak, gürültü ve görüntü kirliliği olarak karşımıza çıkar. Çevre kirliliğinin önemli bir parçası olan su kirliliği, alıcı su ortamlarının çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle doğal niteliğinin ve estetik görünümünün istenmeyen derecede bozulması olarak tanımlanır. Bu su kirlenmesi çeşitli yerlerden gelen atıklar, üretim ve endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atık sulardan kaynaklanır (Erkurt, 2008).

Bazı atıksular biyolojik olarak zor parçalanmayan veya parçalanması imkansız olan boyar maddeler içerirler. Bu tür atıksu oluşturan sanayiler arasında tekstil, gıda, deri ve boya endüstrileri sayılabilir. Tekstil sektörü ülkemizde önde gelen, sürekli gelişmeye devam eden ve dolayısıyla yüksek miktarlarda boyar madde içeren atıksular oluşturmaktadır. Bu atıksular, deşarj edildikleri ortamda istenmeyen etkilere ve durumlara yol açarlar. Kompleks aromatik yapılarından dolayı, toksik ve karsinogenik etki gösterirler. Alıcı sularda renkli atıksular, güneş ışığının geçişini önleyerek canlı ortamına zarar verirler. Koku ve görüntü kirliliğine sebep olurlar (Polat, 2010).

Boyarmaddeler biyolojik girişimlere, oksidasyona, ışığa ve sıcaklığa da direnç göstermektedirler. Renkleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atıksu deşarj standartlarına ulaşılmasında sorun yaratmaktadırlar (Kuo, 1992).

Boyarmaddeleri içeren atıksular, çok düşük konsantrasyonlarda bile alıcı ortamlarda ciddi estetik ve ekolojik problemlere yol açmaktadırlar (Kim vd., 2004). Bu nedenle boyar maddelerin çevre üzerindeki etkilerini engellemek için alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce atıksulardan uzaklaştırılması gerekir (Balcı, 2007).

Tekstil atık sularının arıtılması amacıyla; kimyasal oksidasyon, ultrafiltrasyon, kimyasal çöktürme, membran, adsorpsiyon vb. gibi birçok yöntem kullanılmaktadır (Yu vd., 2000).

Son dönemde adsorpsiyon ile boyar madde giderimi büyük önem kazanmaya başlamıştır. Diğer metotların arıtım verimi ve maliyetleri, adsorpsiyonla kıyaslandığında adsorpsiyon çok daha ideal bir renk giderim yöntemi olarak ön plana çıkmaktadır.

Son yıllarda düşük maliyetli adsorbent maddeler olarak endüstriyel atıkları ve tarıma bağlı endüstriyel atıkları içeren atık materyallerin kullanımına olan ilgi artmakta ve adsorpsiyonda kullanılmaktadır (Wang, 2013). Çam talaşı, diğer tarımsal endüstriyel atıklar ile karşılaştırıldığında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasından dolayı katyonik boya içeren kirlenmiş suların arıtımı için düşük maliyetli bir materyal olarak kullanılabilir (Hamdaoui, 2006; Ferrero, 2007).



2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

2.1. Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı

Tekstil kelimesi, elyafın elde edilmesinden dokunmuş kumaş haline gelinceye kadar geçirdiği aşamalarla ilgili bir terimdir. Elyaf genellikle tekstil hammaddeleri için kullanılan bükülebilme, gerilebilme, kopma dayanıklılığı ve birbirine yapışma özelliği olan uzun iplik ya da lifçiklere denir (Başer, 1983).

Büyük bir öneme sahip olan tekstil endüstrisi, sentetik ve doğal elyafların kullanılmasıyla kumaş ve diğer ürünleri imal eden bir endüstridir. Doğal olarak bulunan elyafların temizlenmesi ve ipliğe dönüştürülmesi, sentetik ve doğal iplerin hazırlanması, dokuma örme ve/veya başka yöntemlerle kumaş, iplik, triko, elyaf, baskı, örgü kumaş, dokunmuş kumaşlara boya, apre gibi endüstriyel işlemlerin uygulanması tekstil endüstrisinin faaliyetlerindedir (Şimşeker, 2009).

Tekstil zinciri, ham elyafın elde edilmesi ile başlar. Ham elyaf, tarımsal olarak elde edilen keten, ipek, pamuk, hayvansal yün, kenevir vb. olabileceği gibi sentetik olarak üretilen kazein, ester, polyester, naylon, akrilik ve vinil gibi fabrikasyon elyaf türleri de olabilir. Bitim işlemleri olan terbiye, apre, boyama, baskı, kaplama, yıkama ve kurutma işlemleri ile sona erer. Tekstil üretim zinciri, kullanılan ham maddeye göre pamuklu, sentetik ve yünlü olarak üç ana grupta incelenebilir (Sağlam, 2008). Günümüzde tekstil ürünlerinin kullanım alanları geniş bir yer tutmaktadır. Tekstil ürünleri denilince öncelikle aklımıza iplik, kumaş, hazır giyim, ev tekstilleri ve bazı teknik tekstiller gelmektedir. Ancak tekstil ürünleri tıp alanından inşaat sektörüne, otomobilden uçak sanayine, tarımdan baraj ve tünel yapımına, elektrik sanayinden ambalaja ve denizciliğe kadar çok farklı alanlarda kullanılmaktadır (Demiral, 2008).

Tekstil endüstrilerinde su tüketimi önemli oranda fazladır. Su kullanımı endüstrideki üniteye göre değişmektedir. Tekstil endüstrisinde su, daha çok yıkama ve durulama işlemlerinde kullanılır. Su miktarı elyaf çeşidine, boya ve diğer kimyasallara, proste bulunan teknolojiye ve proses seçimine göre değişiklik gösterir. Pamuk ve sentetikte yıkama yapılmazken, yünde kirlilik fazla olması nedeniyle ön yıkama şarttır (Ajmal vd., 2000).

2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının İçeriği

Tekstil malzemesi ürünleri, yaş ve kuru prosesler aracılığı ile oluşturulurlar. Tekstilde kuru prosesleri izleyen genelde boyama ve apre işlemleri ise yaş prosesler şeklinde isimlendirilmektedir. Kuru proseslerde su tüketilmesi olmadığından kirlenme riski açısından çok önemi bulunmamaktadır. Kuru proseslerde; iplik üretimi, açık enli ürünler, ince ve uzun ürünler üretilmektedir. Atıksu oluşturan yaş prosesler ise haşılama, yıkama ve haşıl giderme, boyama, ağartma, merserizasyon, apreleme, karbonizasyon ve dinklemeden oluşmaktadır. Tekstil sektöründe kullanılan ham maddeye, uygulanan tekniklere ve üretilen ürünlere göre su kullanımı çok değişkenlik gösterir. Sonuç olarak, tekstil endüstrisine ait atıksu miktarları ve içeriği oldukça değişkendir (Achour vd., 2018). Tekstil sektöründe su kullanımı yıkama ve durulama işlemlerinde olduğu kadar diğer işlemlerde fazla değildir. Kullanılmış su miktarı proseslerde uygulanan yöntemlerin, kullanılan ekipmanların ve kimyasal maddelerin değişikliğine bağlı olarak bazen geniş aralıklarda değişmektedir (Yıldız, 2003).

Boyar maddeler, içerdikleri sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik parçalanmaya dayanıklıdır. Uzun süre parçalanmadan kalabilirler. Bazı azo boyalar, anaerobik parçalanmaya uğramasına rağmen parçalanma sırasında aromatik aminler oluştuğundan dolayı çevre üzerinde fazlasıyla olumsuz etkiye sebep olurlar. Ayrıca boyalı atıksular; asitleri, bazları, tuzları, çözülmüş askıda katı maddeleri ve boya prosesinden veya diğer atıksu kaynaklarından gelen ağır metaller gibi toksik bileşenleri de içinde barındırabilir (Dalkılıç, 2015).

Tekstil endüstrisi atıksularının kanalizasyona deşarj edilebilmesi, bu atıksular için belirlenmiş limit değerlerin sağlanması ve atıksuların kontrolü için en uygun arıtma teknolojisinin seçilmesine bağlıdır. Tekstil atıksularının karakterize edilmesinde bazı kirlenici parametreler; renk, KOI (kimyasal oksijen ihtiyacı), AKM (askıda katı madde), yağ-gres, toplam krom, toplam sülfür, pH ve sıcaklık değerleridir (Alkaim ve Alqaragully, 2013).

Renk genel olarak, tekstil endüstrisi atıksularının en karakteristik parametresi ve estetik ölçütler açısından en önemli parametrelerinden biridir. Rengi koyu olan atıksular, güneş ışınlarının geçişini engelleyip fotosentez işlemini yavaşlatmaktadırlar. Alıcı su yapılarına renkli atıksuların deşarjı suyun içindeki çözünmüş oksijen miktarını düşürüp ekolojik hayatın bozulmasına ve canlı yaşamının ölümüne neden olur (Ölmez, 1999).

Tekstil atıksularındaki BOI (biyolojik oksijen ihtiyacı), renk fazlalığı ve biyolojik olarak zor ayrışan maddelerin fazlalığı çıkış suyunda problem yaratmaktadır. Tekstil sanayilerinde çok fazla su kullanıldığından suların geri kazanımı önemli bir yer tutmakta ve bunun içinde arıtma teknolojisi olarak ileri arıtma teknikleri tercih edilmektedir. KOI, TOK (toplam organik karbon), renk, BOI, iletkenlik ve TAKM (toplam askıda katı madde) parametreleri de suların tekrar kullanılmasında önemli parametrelerdir (Fakı, 2007).

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan teknolojiler aşağıda verilmiştir (Fakı, 2007; Bozkan, 2012).;

- Kimyasal oksidasyon,
- İyon değişimi,
- Ters osmoz ve ultraviyole,
- Anaerobik ve aerobik yöntemler,
- Adsorpsiyon,
- Membran sistemler.

Bazı serbest amino grupları ile bazı azo boyalar hariç arıtılmış formdaki azo boyalar, direkt olarak çok az kanserojendir. Ancak azo boyaların arıtımı, azo boyanın zincirlerinin kopması ile kanserojen olarak bilinen aromatik aminlerin oluşmasına sebep olmaktadır. Yüksek azo boya konsantrasyonları mikroorganizmaların büyümesi ve aktivitesi üzerine engelleyici etki yaptığından hem aktif çamur sistemlerinde hem de nehir içindeki mikrobiyal oksidasyon proseslerinde engelleyici rol oynar (Karataş, 2008).

2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

2.3.1. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Azo Boyarmaddeler: Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfı olmakla birlikte azo boyarmaddelerinin sayısı oldukça fazladır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışındaki tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerde azo grup bulunur. Yapılarındaki azo grup ile (-N=N-) karakterize edilmektedirler (Aytaç, 2011).

Kükürt Boyarmaddeler: Aromatik aminlerin, kükürt, fenollerin, sodyum sülfür ve sodyum polisülfür ile reaksiyonunda meydana gelen, renkli ve makromolekül yapılı, suda çözünmeyen organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak isimlendirilmektedir (Erkurt, 2008).

Arilmetin Boyarmaddeler: Genel formülleri Ar-X=Ar şeklinde gösterilmektedir. Bu formülde X, -CH veya -N= olabilmektedir. Bu sınıf boyalar günümüzde tekstil alanında nadiren kullanılmaktadır. Ayrıca biyoloji ve tıp alanlarında kullanımı mevcuttur (Doğan, 2017).

Nitro ve Nitrozo Boyarmaddeler: Genel olarak iki yada daha fazla nitro grubu içeren aromatik halkalardan oluşmaktadır. Ticari olarak ilk kullanılan nitro boyarmaddesi pikrik asittir. Bu tür boyarmaddeler, kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grubu ile beraber elektrodonör grup da bulundurlar (Doğan, 2017).

Karbonil Boyarmaddeler: Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşikler karbonil boyarmaddeler olarak isimlendirilir. İndigo ve antrakınon yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılırlar. Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile, uzun dalga boylu adsorpsiyonlar oluşturabilmektedir (Aytaç, 2011).

Polimetin Boyarmaddeler: Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler arasında büyük bir grup oluşturmaktadır. Yapılarındaki mezomer sistem ile tanımlanırlar. Burada X ve Y sayıdaki metin gruplarına konjuge zincirlerle bağlıdırlar. Bunlardan birisi elektron alıcı olurken diğeri de elektron verici olarak görev yapar. Ayrıca metin uzunluğuna göre de sınıflandırma yapılabilmektedir (Erkurt, 2008).

2.3.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Asit Boyarmaddeler: Sülfonik asitlerin ve nitrofenollerin sodyum tuzlarından oluşmaktadır. Hayvansal liflere, yün ve ipeğe uygulanır. Fakat bitkisel liflere uygulanmamaktadır. Bunlara asidik boyarmadde denmesinin sebebi ise uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve nerdeyse hepsinin organik asitlerin tuzlarından oluşmasından kaynaklıdır (Doğan, 2017).

Bazik Boyarmaddeler: Bu boyalar organik bazların hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Renkli kısım katyon halinde bulunmaktadır. Genel olarak formülleri $(B.M.NH_3)+Cl^-$ şeklindedir. Son dönemlerde bunlara katyonik boyar madde ifadesi de kullanılmaktadır. Pamuk ve yün elyaf malzemelerin boyanmasından başka, son dönemlerde poliakrilonitril elyaf malzemesinin boyanma işleminde de kullanılmaktadır (Şahin, 2006). Bu tip boyalar poliakrilonitril elyafını ve mordanlı selüloz elyafını boyamakta kullanılmaktadır. Çok parlak olmadıkları halde ışık haslıkları (rengin, ultraviyole karşısında uğrayacağı zararın derecesi) düşük olduğundan pek tutulmamaktadır (Erkurt, 2008).

Pigment Boyarmaddeler: Bir boya grubu olan pigment boyar maddelerin, tekstil elyafına karşı affinitesi (iki kimyasal arasındaki bağlanma gücü) yoktur. Boyanın önemli özelliği ise kimyasal yapısına ve histolojik yapısına bakmadan basit teknikle her cins elyafa uygulanabilmesidir (Doğan, 2017).

Dispers Boyarmaddeler: Bir grup renk veren boyar maddelerden olan dispers boyalar, hidrofobik özellikte olup birincil ve ikincil asetat veya ikincil elyafın boyanması işlemlerinde kullanılırlar. Dispers boyar maddeler, suda az çözünen organik bileşiklerin ince halleri ile süspansiyonları olarak kullanılırlar. Boyama işlemleri, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir (Karaoğlu vd., 2009).

Direkt Boyarmaddeler: Genelde sülfonik ve karboksilik asitlerden, sodyum tuzlarından oluşur. Yapı bakımından direkt ve asit boyar maddeler arasında kesin olarak bir sınır yoktur. Lakin boyama yöntemi bakımından farklılık vardır. Renkli bölümde bazik bir grup içeren bu direkt boyar maddeler, sulu çözeltilerde çift iyon şeklinde bulunmaktadır. Bu grup boyanın yaş haslığı (suya karşı dayanıklılıkları)

sınırlıdır. Boyama sonrasında yapılan ek işlemlerle haslıklar düzeltilebilir (Aytaç, 2011).

Küpe Boyarmaddeler: Moleküllerinde en az iki oksijen atomu içeren renkli bileşiklerdir. İri ve ince taneli olarak bulunurlar. Kurumayan, donmaya dayanıklı, çökmeyen ve dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın kullanılır. Bu tip boyar maddeler karbonil grup içermekle birlikte suda çözünmezler. Bunlar sadece indirgeme ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılırlar (Doğan, 2017).

Mordan Boyarmaddeler: Bu tip boyarmaddeler tabii ve sentetik maddelerden meydana gelmiştir. Genellikle alüminyum, kobalt, krom, bakır, demir ve nikel tuzlarıyla kuvvetli reaksiyona girebilen ve renkli metal kompleksleri veren ligan içermektedirler. Amerika'da toksik metal tuzlardan dolayı çok az kullanılmaktadır (Erkurt, 2008).

İnkişaf Boyarmaddeler: Tekstil maddesi üzerinde çözünmeyen azo boyarmaddesi oluşturmak için kullanılan boyar maddelerdir. İnkişaf boyarmaddeler azoik boyarmaddelerin bir çeşididir. Nispeten az kullanılan boyalar olup parlak kırmızı nüanslar için popülerdir. Sarı, siyah, oranj, kahverengi, violetler vb. renk çeşitleri de üretilmektedir (Doğan, 2017).

Reaktif Boyarmaddeler: Reaktif boyarmaddeler parlak yapıları, hızlı uygulanabilirliği ve düşük maliyetinden dolayı tekstilde kullanılan en yaygın tiplerdir. Elyaf üzerinde kimyasal bağ ile bağlanan boyar maddeler, selülozik elyaf, ipek, yün, poliamid kumaşların boyanmasında kullanılırlar. Boyama sürekli, yarı sürekli yapılabilir. Reaktif boyarmaddeler, direkt boyarmaddeler gibi suda çözünen maddelerdir (Birgül, 2006).

Metal-Kompleks Boyarmaddeler: Bu tip boyar maddeler belirli gruba sahip bazı azo boyarmaddeler ve metal iyonlarının kompleks oluşturması sonucunda elde edilir. Azo grupta da kompleks oluşumu için önemli rol oynarlar. Metal katyonu olarak Cu, Ni, Co ve Cr iyonları kullanılır. Metal kompleks boyarmaddeler genel olarak 1/1 ve 1/2'lik şeklinde ikiye ayrılırlar. Bu tipteki boyarmaddeler daha çok pamuk, yün, deri, poliamid ve bakır kompleksleri boyama işlemlerinde kullanılır. Bu tip boyar maddelerin boyama ve ışık haslık değerleri yüksektir (Şahin, 2006).

2.3.3. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

Suda Çözünen Boyarmaddeler: Boyarmaddelerde molekül en az bir tane tuz oluşturan grup taşımaktadır. Boyar maddelerin sentezinde tercih edilen yöntem ise başlangıçtaki maddelerin iyonik bir grup bulundurmasıdır. Suda çözünen boyar maddeler 3 grupta incelenmektedir. Bunlar;

a) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Çözünürlük sağlayan grup olarak (-NH₂) bulunur.

b) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Bünyesinde en çok sülfonik (-SO₃-), kısmen de karboksilik (-COO-) asitleri ile tuz bulunduran boyarmaddelerdir.

c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler: Molekül yapısında hem katyonik hem de asidik gruplar içermektedir (Erkurt, 2008).

Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler: Tekstilde ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Suda çözünmeyen boyarmaddeler 3 grupta incelenir. Bunlar;

a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler: Bu grup boyalar su içinde çözünemeyip çok ince süspansiyonlar halinde dağılırlar.

b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Bu sınıfta yer alan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Vaks, petrol ürünleri vb işlemlerde kullanılmaktadırlar.

c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler: Çeşitli indirgenme maddeleriyle suda çözünebilir hale geldikten sonra elyafa uygulanırlar (Nas, 2006).

2.3.4. Çalışmada Kullanılan Tekstil Boyarmaddeleri

Yukarıda anlatıldığı gibi suda çözünen boyar maddeler anyonik, katyonik ve iyonik olmayan olarak üç grupta incelenmektedir (Vakili vd., 2016; Dakiky vd., 2002). Katyonik boyalar, en zehirli ve en tehlikeli boyalardandır. Su ortamları için katyonik boyalar, sudaki yaşamı ve hayatı tehlikeye atmaktadır. Katyonik boyalar, negatif yüklü hücre membran yüzeyleri ile kolayca etkileşime girebilir ve hücrelerin içine girerek sitoplazmaya dahil olabilirler. Katyonik boyalar, toksik etkileri nedeniyle

canlılar tarafından yutulduğunda ve derileri ile temas etmesi durumunda zehirlenme etkisi ve tahriş edici etki yapmaktadır (Bayramoğlu vd., 2009).

Tez alışması için, tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan katyonik boyar madde grubunda yer alan Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyları seçilmiştir. Seçmiş olduğumuz bu boylar yün, ipek, pamuk ve polyester kumaşların boyanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Akriik ve ipek kumaşların boyanmasında yaygın olarak kullanılan Basic Yellow 28, yutulduğunda ve deri ile temas ettiğinde canlılara zarar vermektedir. Ek olarak, su canlıları için çok zehirlidir (Bayramoğlu vd., 2009; Olgun ve Atar, 2009). Bununla birlikte bugüne kadar, Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28'in sulu çözeltilerden farklı adsorbentler ile adsorpsiyonu üzerine çok az çalışma yapılmıştır. Deşarj edildikleri yerdeki alıcı ortam ve canlılar üzerinde oluşturdukları olumsuz etkilerden dolayı bu tarz katyonik boyların deşarjından önce mutlaka uygun bir yöntemle arıtılması gerekir. Fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler ile düşük maliyetli etkin sonuçlara ulaşmak oldukça zordur. Adsorpsiyon etkin, verimli, ucuz, kolaylıkla kullanılabilir ve ilave atık oluşturmayan teknik olarak ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle tarımsal bir atık materyal olan am talaşının, Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 katyonik boylarının adsorpsiyonla arıtımında kullanılabilirliği araştırılmıştır.

3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN RENK GİDERİM YÖNTEMLERİ

3.1. Fizikokimyasal Prosesler

3.1.1. İyon Değişimi

İyon değişimi atık suda istenmeyen anyon ve katyonların giderilmesi için kullanılmaktadır. Katyonlar H^+ ya da Na^+ , anyonlar OH^- ile yer değiştirir. Katyon değiştirici reçinelerin çoğu aktif grup olarak SO_3H^- içeren sentetik polimerik bileşiklerdir. Anyon değiştirici olarak kullanılan reçineler ise sentetik reçine aminleridir. Reaksiyon, aktif merkezin herhangi bir iyonla seçici olarak yer değiştirmesi esasına dayanan kimyasal denge sonucunda meydana gelir (Turhan, 2006).

Reçinenin tüm aktif merkezlerindeki Na^+ iyonları, Ca^{++} iyonları ile yer değiştirdiği zaman reçine; Na^+ iyonları içeren derişik bir çözeltinin reçine yatağından geçirilmesi ile rejenere edilir. Bu denge diğer değişimin tersine olarak, Na^+ iyonlarının Ca^{++} iyonları ile yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir. Bu yöntem çok yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir. Nedeni ise iyon değişimi olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Bu yöntemle iyonik boyarmaddeler ve katyonik boyarmaddeler giderilebilir. Yöntemin üstünlüğü rejenerasyonda absorbent kaybı olmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra tekrar kazanılabilmesi ve çözünebilir boyarmaddelerin etkin şekilde giderilebilmesidir. Bu prosesin dezavantajı ise maliyetidir. Organik çözücüler pahalıdır ve dispers boyarmaddeler için çok etkili değildir (Kalvathy vd., 2010; Turhan, 2006).

3.1.2. Membran Filtrasyonu

Membran iki yığın faz arasında yer alan yarı geçirgen özellikteki ara fazdır. Bu bariyer, çok özel bir tarzda moleküllerin membran içindeki hareketlerini sınırlandırabilir. Yarı geçirgen yapı, bir ayırma işleminin gerçekleşmesini sağlamak için gereklidir (Gönüllü, 2004). Membran, ya homojendir ya da fazların heterojen olarak toplanmasından meydana gelir. Membran proseslerde, üç faz vardır. Bunlar besleme, süzüntü ve konsantre akımlardır. Arıtma işlemi, 1. Fazdaki bir bileşenin,

membran tarafından belli bir oranda tutulması esasına dayanmaktadır. Membranda akım ise iki kısma ayrılmaktadır. Membrandan geçen akım süzüntü, geçemeyen akım ise konsantre akımı olarak adlandırılmaktadır. Membrandan süzüntü tarafına doğru bir geçişin olabilmesi için sürücü kuvvetin uygulanması gerekmektedir. Membran sürücü kuvvetlerine göre, basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farklılığı olmak üzere dört ana grupta toplanmaktadır. Membran sistemlerinde en çok kullanılan, basınç uygulamalı olanlarıdır. Boşluk büyüklüklerine bağlı olarak Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO)'dan oluşmaktadır (Demiral, 2008).

Boyar madde içeren atıksuların biyolojik olarak parçalanabilirlikleri oldukça zor olduğundan bu tür atıksulara koagülasyon, flokülasyon, oksidasyon, ozonlama, membran filtrasyonu ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi arıtım yöntemleri uygulanmaktadır (Malik ve Saha, 2003). Membran filtrasyonu boyaların arıtılmasını mümkün kılan ve en çok tercih edilen fiziksel arıtma teknolojilerinden birisidir. Membran filtrasyonunun, arıtma işleminden çıkmış suyun yeniden kullanımı ve farklı boyar madde geri kazanımları gibi avantajları da bulunmaktadır (Dağdelen, 2012).

3.1.3. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon işlemi su ve atıksu arıtımında istenmeyen maddelerin ve zararlı bileşiklerin sudan bertarafı amacıyla kullanılır. Kimyasal oksidasyon, serbest haldeki veya bir bileşiğin yapısındaki elementin oksidasyon düzeyinin yani değerliğinin redoks tepkimeleri sırasında elektron vermesi sonucunda yükseltilmesi olayıdır. Kimyasal oksidasyon işleminin çeşitli amaçları vardır. Amaçlardan birincisi atıksudaki bazı maddeleri yükseltgemeyip, çöktürmesidir. İkinci amacı ise, atıksudaki mikroorganizmaları ve bazı organik maddeleri çeşitli bakteriler aracılığıyla oksitlemek ve yok etmektir. Kimyasal oksidasyon yöntemi ile aynı zamanda atıksudaki renk ve koku giderimi de sağlanmış olur. Kimyasal oksidasyonda kullanılan önemli oksidasyon maddeleri; O₂ (Oksijen), O₃ (Ozon), Cl₂ (Klorlu Reaktifler), KMnO₄ (Potasyum Permanganat), H₂O₂ (Hidrojen Peroksit) vb.'dir (Samsunlu, 2011).

Kimyasal oksidasyon sistemi ortamda bulunan kimyasal türlerin arasındaki elektron transferlerine dayanır. Kolay uygulanabilen bir prosesdir. Hidrojen peroksit, ozon, klor, potasyum permanganat vb. oksitleyiciler kullanılmaktadır (Akyol, 2004).

Kimyasal oksidasyon işlemi, serbest halde bulunan veya bileşiğin yapısında olan bir elementin, oksidasyon değerliğinin redoks tepkimeleri sırasında elektron vermesi sonucunda yükseltilmesi işlemidir. Kimyasal oksidasyon işlemi ile Mn^{+2} , Fe^{+2} , SO_2^{-2} , CN^- gibi anorganik maddeler ve fenoller, aminler, humik asitler gibi organik maddeler, renk, tat, koku oluşturan alg ve bakteriler ile toksik bileşikler giderilebilir (Samsunlu, 2011).

Boyar madde içeren atıksuların ozonla oksidasyonunda hız sınırlayıcı basamak genelde ozonun gaz fazından atıksuya kütle transferidir. Ozonun en önemli avantajı ise gaz olarak uygulanabilmesi ve atık çamur oluşmamasıdır. Ozonlama ile dispers boyalar hariç diğer tüm boyalarda yüksek renk giderme verimleri elde edilmiştir. Sıcaklığın, organik madde konsantrasyonlarının, tekstil boyarmadde miktarının ve diğer kirletici miktarlarının artması ozon tüketimini ve dolayısıyla işletme masraflarını da artırır (Wu ve Wang, 2001).

3.1.4. Kimyasal Floklaştırma

Kimyasal floklaştırma işlemi, oksidasyon işleminin tersine, çeşitli indirgen maddeler kullanılarak atıksu içinde bulunan metalik iyonları uygun bileşik durumuna getirip çöktürmede kullanılır. Kimyasal floklaştırma için çeşitli maddeler kullanılmaktadır. Floklaştırmada kullanılan kimyasallardan bazıları; $FeSO_4$ (Demir (II) Sülfat), $Na_2S_2O_5$ (Sodyum Metabisülfat), $Al_2(SO_4)_3$ (Alüminyum Sülfat), $FeCl_3$ (Demir (III) Klorür) ve kireçdir. Bu tarz kimyasalların kullanılmasıyla atıksuda bulunan metaller ve boyaların içinde bulunan ağır metallerin uzaklaştırılması sağlanır (Samsunlu, 2011).

Kimyasal çöktürme, suda çözünmüş ve askıda olarak bulunan maddelerin uzaklaştırılmasında fiziksel durumunu değiştirip çökelmelerini sağlamak için yapılan bir giderme işlemidir. Arıtma yönteminde çökelme ve floklaşma işlemleri kimyasal maddelerin yardımıyla sağlanmaktadır. Atıksuya katılan kimyasal maddelerin yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler

giderilirler. Asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk uzaklaştırma verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alüminun daha da etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde, inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir (Wang vd., 2010).

3.1.5. Adsorpsiyon

Bir fazda bulunan iyon ya da molekülün, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Birikim gösteren maddeye “adsorbat”, adsorplayan maddeye “adsorbent” denilmektedir. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz-katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler “ara yüzey” olarak isimlendirilir (Balcı, 2007).

Adsorpsiyon, atık arıtımında düşük maliyetli ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Adsorpsiyon su ve atıksu arıtımında;

- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- Biyolojik arıtmayla giderilemeyen pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Bazı ağır metallerin giderilmesinde,
- İstenmeyen tat ve kokuların giderilmesinde,
- Endüstriyel atıksulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında,
- TOK ve KOİ ihtiyacının azaltılmasında,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin fenol gibi sudan uzaklaştırılmasında,
- Deklorizasyon amacıyla kullanılmaktadır.

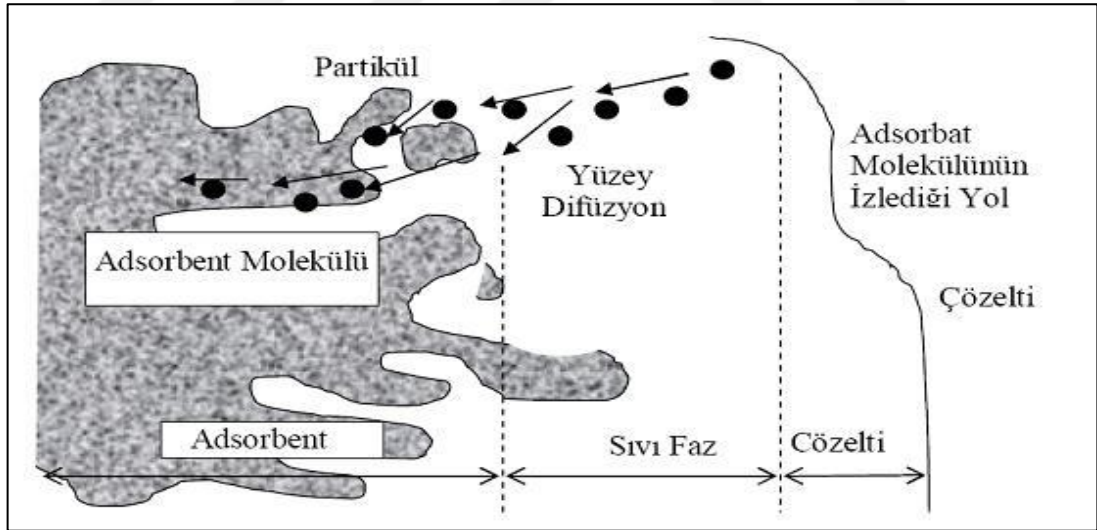
Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bunlar; alümina, silikajel, fuller toprağı, makroporöz reçineler, bazik makroporöz iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen ve kullanılan

adsorbent maddelerdir. Burada önemli olan düşük maliyetli adsorbentler ile arıtım işlemini etkili ve verimli bir şekilde gerçekleştirebilmektir (Önkal Engin, 2007).

Adsorpsiyon hızı çeşitli kütle taşınım mekanizmalarından biri tarafından sınırlanır.

1. Sıvı filmine ya da adsorbantı saran sınır tabakasına sulu çözeltiden kirletici maddenin taşınımı,
2. Sıvı film boyunca kirleticinin difüzyonu,
3. Adsorbant katısı içindeki kılcallar ya da porlar boyunca kirletici difüzyonu,
4. Kılcal duvarlar ya da yüzeyler üzerinde kirleticinin adsorpsiyonu.

Genellikle ikinci adım film difüzyonu, üçüncü adım da por difüzyonu olarak adlandırılır. Hız belirleyici aşama genellikle film difüzyonu aşaması (2. aşama), bazı durumlarda da por difüzyonu aşamasıdır (3. aşama). Adsorpsiyon prosesinin oluşumu Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Adsorbent madde içerisinde ve yüzeyinde, partikül ve film difüzyonunun gösterimi (Doğan, 2017).

3.1.5.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi: En önemli faktörlerden biridir. Genel olarak adsorpsiyon miktarı ile bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters orantı vardır. Boya çözünürlük değeri ne kadar büyük ise adsorbentler ile çözeltiler arasındaki bağ o derecede kuvvetlidir (Doğan, 2017).

Temas Süresi: Adsorpsiyonun hızı çözelti ile ilk temas anında yüksektir ve süre geçtikçe azalmaya başlamaktadır. Optimum adsorpsiyon süresinin belirlenmesi, adsorbat maddesinin karakterine sahip gerçek ölçekli endüstri atıksularının arıtılmasında önemli rol oynar (Tok, 2009).

Gözeneksiz adsorbentlerde, dengeye kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla düşmektedir. Gözenek yapıları büyük veya çok olan adsorbent materyaller kullanılırsa, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Yu vd., 2000).

pH: Çözünmüş maddenin pH'ı, iyon yüklerini ve iyonlaşma derecesini belirlediğinden adsorbent yüzeyindeki çekim kuvvetini değiştirecek yönde etki yapar (Tok, 2009). Çözeltilerin pH değeri adsorpsiyon işleminde temel rollerden birini oynamaktadır. Hikroksil ve hidronyum iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltilerin pH değerinden de etkilenmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

Adsorbentin Partikül Boyutu: Adsorbent partikülün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani partikül boyutu azaldıkça adsorpsiyon hızı artmaktadır. Burada gözenek büyüklüğünün artması adsorpsiyon hızının artması demektir (Polat, 2010).

Adsorbent Madde Miktarı: Adsorpsiyonda kullanılan adsorbent maddesinin ağırlığı ve miktarı arttıkça atıksudan boya arıtımında artış görülmektedir (Tok, 2009).

Sıcaklık: Adsorpsiyon proseslerinde önemli bir parametre olup adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Sistem iki şekilde; endotermik ve ekzotermik olabilmektedir. Genellikle sıcaklık artışıyla reaksiyon hızında da artışlar gözlenir (Wang ve Li, 2007).

3.1.5.2. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon dengeye ulaştığında adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır (Doğan, 2017). Adsorpsiyon izotermi, dengede sıvı içinde çözülmüş boyanın konsantrasyonu ve adsorbent üzerine adsorplanan boyanın miktarı arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır (Nadavala vd., 2009). Denge adsorpsiyon izotermi, sorpsiyon sisteminin tasarımında oldukça önemlidir. Denge sorpsiyonu genellikle adsorbentin adsorplanacak maddeye olan ilgisi ve sorbentin yüzey özelliklerini ifade eden bazı parametreler tarafından karakterize edilen izoterm eşitliği ile tanımlanmaktadır (Rawajfih ve Nsour, 2006). Denge sorpsiyon izotermi tanımlamak için kullanılan pek çok model vardır. Ancak en çok kullanılan modeller; Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modelleridir.

Temkin İzotermi: Bu izoterm adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimi araştıran izoterm türüdür. Adsorpsiyon ısısından faydalanılarak geliştirilmiştir.

Temkin İzotermi eşitlik ifadesi:

$$q_e = R \cdot [T/b] \cdot \ln[a_t \cdot C_e] \quad [3.1]$$

ile açıklanmaktadır. Bu denklem lineerleştirilip ve $(R.T/b)$ de K_t şeklinde tanımlanırsa:

$$q_e = K_t \cdot \ln[a_t] + K_t \cdot \ln[C_e] \quad [3.2]$$

ifadesine dönüşmektedir.

R= Gaz Sabiti (J/mol.K),

T= Sıcaklık (K),

a_t = Toth Sabiti (L/g) olarak ifade edilir (Moussavi ve Barikbin, 2010).

Langmuir İzotermi: Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için türetilmiş olan bir adsorpsiyon denklemi, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir (Zhang vd., 2012).

Irving Langmuir tarafından oluşturulan bu bağıntıda kabul edilen varsayımlar aşağıda listelenmiştir:

- Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanmakla birlikte adsorban yüzeyi enerji açısından benzer özellik göstermektedir. Atom veya moleküller, adsorbent yüzeyindeki aktif merkezler tarafından tutulur ve oluşan film monomoleküler kabul edilir.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir; belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbent maddenin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılıdır.
- Aslında bütün adsorban yüzey alanları aktif olmamasına rağmen alanların ortalama etkisi kullanılır; bu anlamda bütün yüzeyin aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir.
- Adsorplanan moleküllerde herhangi bir girişim yoktur (Dada vd., 2012).

Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi:

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad [3.3]$$

şeklinde açıklanmaktadır.

q_e = Adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g),

X = Adsorplanan maddenin kütlesi (mg/L),

M = Adsorplayıcı kütlesi (g/L),

C_e = Çözünen denge konsantrasyonu (mg/L),

b = Deneysel sabit,

q_{max} = Adsorplayıcının birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek adsorplanan madde miktarı (mg/g) şeklinde ifade edilir (Jianlong, 2000).

Aşağıdaki ifade izotermin lineerize edilmiş halidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad [3.4]$$

Bu ifadenin grafiksel hali C_e 'ye karşılık C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla q_{\max} ve b sabitleri bulunur. q_{\max} sabiti grafik eğiminden, b sabiti ise doğru eğiminin kesim noktasından hesaplanır (Dawodu vd., 2012; Lin ve Liu, 1994).

$$R_L = 1/(1 + b \cdot C_0) \quad [3.5]$$

Buna göre;

$R_L > 1$ Adsorpsiyon prosesinin elverişli olmadığını,

$R_L = 1$ Proses sürecinin doğrusal olduğunu,

$0 < R_L < 1$ Adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiğini,

$R_L = 0$ Adsorpsiyon prosesinin geri dönüşsüz olduğunu ifade eder (Çakmak,2004).

Freundlich İzotermi: Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich olup yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu eşitlik birçok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir (Nas, 2006).

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Doğan, 2017).

Freundlich izotermine ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad [3.6]$$

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

q_e = Birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_f = Adsorpsiyon kapasitesi,

n = Adsorpsiyon şiddeti ($n > 1$) olarak ifade edilir.

Freundlich izoterminin bağıntısının lineerize edilmesi ile oluşan eşitlik aşağıdadır:

$$\log[q_e] = \log K_f + \frac{1}{n \cdot \log[C_e]} \quad [3.7]$$

Bu değerler grafiğe geçirildiği zaman doğrunun eğiminden n sabiti, kesim noktasından ise K_f değeri belirlenir (Moussavi ve Barikbin, 2010).

3.1.5.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun yapıldığı sistemlerin tasarımının yapılmasında, adsorpsiyon mekanizmasının ve adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi gerekir. Çeşitli kinetik modeller, adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile sıcaklık, süre, pH ve karıştırma hızı gibi parametrelere bağlı olarak değişen adsorpsiyon mekanizmasını belirleyen eşitliklerdir (Slimani vd., 2014).

Adsorbatın adsorplanma hızının hesaplanmasında kullanılan kinetik model eşitliği, özellikle su arıtmada kullanılan kesikli sistemlerin optimum işletme koşullarının belirlenmesi için önem taşımaktadır. Adsorpsiyon hızının hesaplanmasında kullanılan kinetik parametrelerin belirlenmesiyle, başlangıç adsorbat derişiminin, temas süresinin ve adsorban miktarının etkileri analiz edilebilmektedir (Köklü, 2004).

Adsorpsiyon süreci genel olarak daha önceki bölümlerde açıklandığı şekilde farklı sistemler tarafından da kontrol edilebilir. Çözeltideki taşınım, film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve sorpsiyon basamaklarından hangisi veya hangilerinin hız sınırlayıcı basamak olduğu kinetik analiz ile belirlenir (Doğan, 2017).

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model: Adsorpsiyon proseslerinde reaksiyon derecelerinin belirlenmesinde birçok kinetik model bulunmaktadır. Bu yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiş reaksiyon denklemdir. Bu eşitlik:

$$\log[q_e - q_t] = \log[q_e] - \left[\frac{k_1}{2,303}\right] \cdot t \quad [3.8]$$

şeklinde ifade edilir.

Burada ifade edilen q_e , denge anında adsorbentin gram başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dk^{-1}), t ise temas süresini ifade eder. Hız sabiti olan k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşılık çizilen grafiğın eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğın keşişim noktasından hesaplanır (Moussavi ve Barikbin, 2010).

Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli: 1915 yılında Ho tarafından geliştirilen bir kinetik modelidir. Bu modelde ikinci dereceden hız denklemi hızın adsorbat

konsantrasyonundan bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu göstermektedir. Modelin hız eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [3.9]$$

şeklinde açıklanabilir.

Buradaki, q_e denge anında adsorbentın gramı başına adsorplanan madde miktarını (mg/g), q_t herhangi bir andaki adsorbentın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 hız sabiti ve q_e değeri ise sırasıyla t/q_t 'ye karşılık t 'ye çizilen grafiğin kesişim noktası ve eğiminden hesaplanır (Kuleyin ve Aydın, 2011).

Partikül İçi Difüzyon Modeli: Bu model adsorpsiyonda hangi mekanizmanın etkili olduğunu bulmak amacıyla kullanılmaktadır. Partikül içi difüzyon katsayılarını belirlemek için geliştirilmiştir ve model aşağıdaki gibidir (Xiaoli ve Youcai, 2006).

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad [3.10]$$

Burada, k_i , partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk²), C, adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkındaki sabittir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden bulunur. C ise kesişim değerine eşittir (Xiaoli ve Youcai, 2006).

3.1.5.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işleminde adsorbat, birikme ile daha düzenli bir hale geçtiği için genelde entropi (ΔS°) değeri azalır. Adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden olabilme) gerçekleşebilmesi için aşağıdaki denklemin Entalpi (ΔH°) ve Gibbs enerjisi (ΔG°) değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Dakiky vd., 2002). Gibbs serbest enerjisi:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad [3.11]$$

olarak ifade edilir. Belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak gerekir. Bunun için de öncelikle denge sabiti olan K_d değeri aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmaktadır (Nollet vd., 2003).

$$K_d = \frac{c_a}{c_e} \quad [3.12]$$

Gibbs serbest enerjisi:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln[K_d] \quad [3.13]$$

denklemleri ile açıklanabilir (Ajmal vd., 2000). Denklem 3.13 aşağıdaki şekilde de ifade edilebilir.

$$\ln[K_d] = \frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad [3.14]$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ifade etmektedir (Khan vd., 2015). Diğer bir ifadeyle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılmaktadır. ΔS° 'in pozitif değerleri ise, katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Li vd., 2008; Zou vd., 2012).

3.2. Biyolojik Prosesler

3.2.1. Anaerobik Arıtma

Bu arıtımda ilk olarak asidojenik bakteriler, karbonhidratlar, yağlar ya da proteinler gibi organik bileşikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat bileşikleri, CO₂ ve moleküler H₂ açığa çıkar. CH₄ ve CO₂ içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın düzeyini belirleme amacıyla kullanılabilir (Turhan, 2006).

Boyarmaddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünür reaktif azo boyarmaddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Aerobik yöntemlerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir (Turhan, 2006).

Boyarmaddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanmayan suda çözünür reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Anaerobik arıtma oksijen varlığında gerçekleşmeyen reaksiyonlar

olduğundan renk uzaklaştırılması için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır (Robinson vd., 2001).

Boyar maddedeki azo bağının kırılması ile, anaerobik olarak parçalanması mümkün olmayan aromatik aminler de oluşur. Boyar maddeler genelde mutajenik, sitotoksik ve kanserojenik özelliktedirler. Bu sebeple anaerobik sistemler, aerobik arıtmadan önce yer almaktadır. Boyar maddedeki aromatik aminler, aromatik bileşik halkasının açılmasına neden olabilmekte ve hidrosilasyonla aerobik ortamda parçalanmaktadırlar. Bunun sonucunda boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik sistemlerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminlerin aerobik basamakta giderimi sağlanmaktadır (Polat, 2010).

3.2.2. Aerobik Arıtma

Tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlı olduğundan biyolojik arıtma tesislerinde genelde zorluklara neden olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında çok yaygın bir teknoloji olan aktif çamur sistemi, tekstil atıksularının arıtımında yetersiz kalmakta ve boyar maddelerin inert kaldığı görülmektedir (Pilatin, 2004).

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni; boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyarmaddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise, moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Pilatin, 2004). Boyar madde içeren atıksular aerobik arıtma karşı dirençlidir. Bakteri üzerine boyar maddelerin belirli bir kısmı adsorbe olarak uzaklaştırılabilmektedir. Bu durum fiziksel bir durum olarak ifade edilmektedir (Willmott vd., 1998).

4. MATERYAL METOT

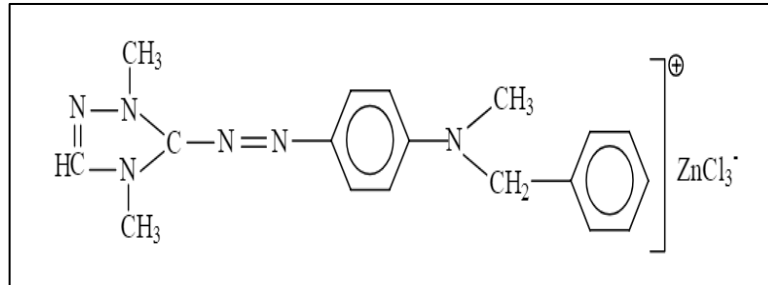
4.1. Kullanılan Boyar Maddeler ve Özellikleri

Bu yüksek lisans tez çalışmasında; renk verici boyar maddeler olarak katyonik boyalar olan Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddeleri kullanılmıştır. Çalışmasını yaptığımız boya çözeltileri hazırlanırken saf su kullanılmıştır. Çizelge 4.1’de çalışmada kullanılan boyar maddelerin özellikleri verilmiştir.

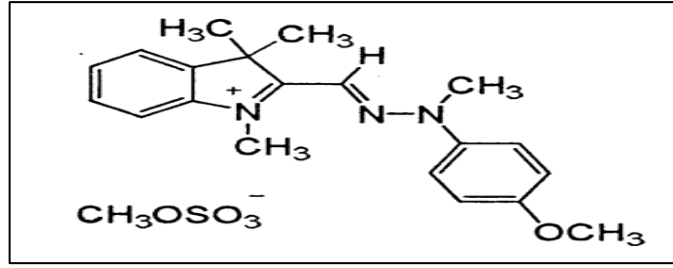
Çizelge 4.1. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler ve Özellikleri

Boyar Maddeler ve Kimyasal Formülü	λ_{\max} (nm)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Tip	Grup	Kaynak
Basic Yellow 28 (C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₅ S)	438	433.52	Katyonik	Azo Grup 1	(Konicki vd., 2018).
Maxilon Red GRL (C ₆ H ₁₂ N ₆ .ZnCl ₃)	531	429,9	Katyonik	Azo Grup 1	(İrinislimane vd., 2017).

Maxilon Red GRL boyar maddesinin açık formülü Şekil 4.1’de, Basic Yellow 28’in kimyasal yapısı ise Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Maxilon Red GRL’nin kimyasal yapısı (İrinislimane, 2017).



Şekil 4.2. Basic Yellow 28'in kimyasal yapısı (Slimani vd., 2014).

Her iki boyanın da canlılar ve çevre için çok zararlı etkileri bulunmaktadır. Deri ile temas ettiğinde deri tahribine, yutulduğunda zehirlenmelere, suya karıştığında ise su yaşamındaki canlılar için toksik etki yaparak yaşamlarının sona ermesine, negatif yüklü parçacıklarla çabuk birleşerek çeşitli etkilere sebep olmaktadır.

4.2. Kullanılan Adsorbent: Çam Talaşı ve Özellikleri

Çam talaşı, çam ağaçlarının testereyle biçilen ya da törpü, rende gibi yontucu bir araçla işlenen bir şeyden dökülen kırıntılardan oluşmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullandığımız bu çam talaşı Sivas ilinde bulunan ve ağaç işleri ile uğraşan bir endüstriden temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan doğal çam talaşı, öncelikle içinde bulunan kir, toz ve safsızlıklardan arındırmak amacıyla 5-6 kez saf su ile yıkanmıştır. Ardından yıkanmış çam talaşları 24 saat boyunca 75-80 °C'de etüvde kurutulmuştur. 0.38–2 mm arasında değişen geniş tane fraksiyonundaki talaş deneylerde adsorbent olarak kullanılmıştır. Doğal haldeki talaşın yanı sıra, asit ve baz ile önişlem uygulanan adsorbent malzeme ile de çalışılarak önişlemin adsorbentin adsorpsiyon kapasitesine etkisi değerlendirilmiştir. Talaşa uygulanan önişlemler aşağıda anlatılmıştır.

- NaOH ile Bazik Önişlem

Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanıp kurutulmuş doğal talaştan 10 g alınıp 500 mL NaOH çözeltisi (0.25 M) ile 1 saat 300 rpm'de ağzı kapalı erlen içerisinde karıştırıldı. 1 saat sonunda karışımdan ayrılan talaş, pH nötr olana kadar saf su ile

yıkandı. Ardından 24 saat boyunca 60°C’de kurumaya bırakıldı. Kuruma sonrasında baz ile önişlem yapılmış adsorbent elde edilmiş oldu (Hanafiah vd., 2012).

- H₂SO₄ ile Asidik Önişlem

Hazırlanan 1 N H₂SO₄ çözeltisinden 200 mL alınarak 500 mL’lik erlene aktarıldı. Üzerine 20 g doğal talaş ilave edilerek karıştırıldı. Erlenin ağzının kapatılması sağlandı. Karışım sonra 24 saat boyunca 150 °C’de kül fırınında bekledi. İşlem sonrası oda sıcaklığına getirilen materyal saf su ile yıkandı. Yıkanması sağlanan talaş süzülerek 500 mL’lik başka bir erlene aktarıldı. Kalan asidi gidermek için gece boyunca %1’lik NaHCO₃ (Sodyum Bikarbonat) çözeltisi içinde bekletildi. Materyal daha sonra tekrar saf su ile yıkanıp 24 saat 105 °C’de etüvde kurutuldu. Çalışmalarda kullanılmak üzere kahverengi cam şişede saklandı. Elde edilen malzeme sülfürik asitle arıtılmış talaş olarak isimlendirildi (Garg vd., 2003).

4.3. Adsorbent Maddenin Karakterizasyonu

Adsorbent olarak kullanılan çam talaşının yüzey morfolojisi, sıfır yük noktası (pH_{PZC}) ve yüzey fonksiyonel grupları karakterize edilmiştir. Ham ve önişlemeden geçen çam talaşının kimyasal özellikleri, Bruker Tensor II Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile KBr diskleri olarak hazırlanan örneklerle analiz edilmiş ve yorumlanmıştır. Adsorban yüzey morfolojisini ve element içeriğini belirlemek için 15 kV’lık elektron akselerasyon voltajında enerji dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDX) ile birlikte taranan elektron mikroskobu (Tescan Mira3 XMU) kullanılmıştır. Adsorbent maddelerin sıfır şarj noktası, (Ferro-Garcia vd., 1998) tarafından tarif edilen pH sapma yöntemi ile belirlenmiştir. pH_{PZC}'yi belirlemek için, 50 mL 0.01 mol/L NaCl çözeltisi içeren erlenmeye 1.0 g talaş eklenmiştir. Her erlenmeyer içindeki pH, NaOH veya HCl çözeltisi ilave edilerek 2-12 arasında değişen değerlere ayarlandı. Daha sonra, erlenmeyer şişeleri 24 saat 125 rpm’de çalkalandı ve çözeltinin son pH’sı ölçüldü (Kuśmierak ve Świątkowski, 2015). Çözeltinin nihai pH’ı okundu ve başlangıç pH’ına (X-ekseni) göre başlangıç ve son pH (ΔpH) (Y eksenini) arasındaki fark çizildi. Bu eğrinin kesişme noktası sıfır yük noktasını verdi.

4.4. Kesikli ve Kolon Deneylerinde Kullanılan Cihazlar

Kesikli sistem çalışmalarında çalkalama işlemleri, Gerhardt marka çalkalamalı inkübatörde yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda WTW (Inolab) marka pH metre kullanılarak pH ölçümleri yapılmıştır. Tüm deneysel çalışma boyunca santrifüjleme işlemlerinde ise Nüve marka NF 800 santrifüj cihazı kullanılmıştır. Saf su işlemlerinin temininde MP minipure saf su cihazı kullanılmıştır. Kurutma işlemleri için Nüve marka FN 055 ve Stuart Scientific marka etüv cihazları kullanılmıştır. Absorbans okumaları için Spectroquant Pharo 300 marka Spektrofotometre kullanılmıştır.

Tartım işlemleri için ise OHAUS Pioneer marka cihaz kullanılmıştır. Çoğunluğu Isolab marka olmak üzere pipetler, bütretler, deney tüpleri, beherler, erlenler, balon jöjeler, mezürler, damlalıklar, huniler, pensler, makaslar, spatüller, spor ve kıskaçlar ve yıkama çözeltileri kullanılmıştır.

Sürekli sistem deneylerinde ise kesiklide kullanılan malzemelerle birlikte debi ayarlama için Shencer Pump marka cihaz kullanılmıştır. İç çapı 1.4 cm ve yüksekliği 37 cm olan plexiglass kolon kullanılmıştır. Okuma işlemleri için kesikli sistemde kullanılmış olan Spektrofotometre kullanılmıştır.

4.5. Deneysel Çalışmalar

4.5.1. Kesikli Sistem Çalışmaları

Adsorpsiyon kesikli sistem deneyleri, 250 mL'lik erlenlerde 100 mL boya çözeltisi olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometre cihazı ile Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boya için sırasıyla 531 nm – 438 nm etkin dalga boyları belirlenmiştir. Kesikli sistem deneyleri başlangıçta; 25 °C sıcaklıkta, 125 rpm karıştırma hızında, 50 mg/L boya konsantrasyonunda, doğal pH'da, 24 saat temas süresinde, farklı adsorbent dozlarında (0.2 g, 0.4 g, 0.8 g, 1.0 g) gerçekleştirilmiştir. Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boya için ayrı ayrı ve iki paralel olacak şekilde temas süresi, adsorbent madde miktarı, adsorbent maddeye önışlem (asit ve baz) uygulanması, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, sıcaklık, karıştırma hızı, iyon yükü gibi parametrelerin etkisine bakılmıştır. Elde edilen veriler ışığında optimum deney koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

Kesikli deneylerde numunelerin adsorbent materyali ile temasının sağlanabilmesi ve etkin temas süresini belirlemek için her 30 dakikada bir rastgele seçilen iki erlenden numune alınarak incelenmiştir. Her erlenden sadece 1 defa numune alınmıştır. Karıştırma süresi sonrasında pipet yardımıyla 10 mL numune alınarak santrifüj tüplerine yerleştirilmiştir. Alınan numuneler 3000 devir/dk hızda 10 dk santrifüj edildikten sonra numunelerin üst kısımlarından 5 mL alınarak spektrofotometrede okumaları yapılmıştır. Okuması yapılan absorbans değerlerinin iki boyarmadde içinde ayrı ayrı oluşturulmuş absorbans-konsantrasyon grafiği ile konsantrasyon verileri elde edilmiştir. Tüm deneyler en az iki defa, gerekli durumlarda ikiden daha fazla, tekrar edilerek analiz sonucunda elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır. Tüm adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent içermeyen sadece boya çözeltisinden oluşan çalışma erlenleri kontrol amacıyla kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad [4.1]$$

Burada q_e denge anında adsorbent üzerine adsorplanan miktarı (mg/g), V çözelti hacmini (L), C_0 çözültideki başlangıç boya konsantrasyonunu (mg/L), C_e Denge anında çözültide kalan boya konsantrasyonunu (mg/L), m adsorbent miktarını (g) ifade etmektedir. Boya giderim verimleri % olarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad [4.2]$$

Maxilon Red GRL boyası için optimum deney koşulları; 180 dakika temas süresi, asit ile önışlem uygulanmış adsorbent, 0.8 g adsorbent miktarı, 125 rpm karıştırma hızı, 25°C sıcaklık, doğal pH, 500 mg/L başlangıç konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Basic Yellow 28 için optimum deney koşulları; 240 dakika temas süresi, asit ile önışlem uygulanmış adsorbent, 0.8 g adsorbent miktarı, 125 rpm karıştırma hızı, 25°C sıcaklık, doğal pH, 200 mg/L başlangıç konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

4.5.2. İyonik Kuvvetin Etkisi

Genel olarak tekstil atık suyu daha yüksek tuz konsantrasyonuna sahiptir (Gupta vd., 2016). İyonik güç, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimleri etkileyebilir. Tekstil

endüstrilerinde tuzlar ve sürfaktanlar dahil olmak üzere ilave maddeler kullanılır. Atık su arıtımı sırasında tuzların iki olası etkisi olabilir: (i) Boya giderimi genellikle azalır, (ii) Beklenenin tersine, boya çözünmesi yabancı tuzların varlığı ile artırılabilceği için boya giderimi artar (Gul vd., 2016). Bu nedenle adsorpsiyon üzerine iyonik kuvvetin etkisi de çalışılmıştır.

Maxilon Red GRL boyasının çam talaşı ile adsorpsiyonu üzerine 0.05-0.25 M aralığındaki farklı konsantrasyonlarda Sodyum klorür (NaCl), Sodium dodecyl sulfate (SDS), Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) ve % 0.5- % 1.0- % 1.5- % 2.0- % 2.5 v/v Triton X-100 katkısı incelenmiştir. 250 mg/L Maxilon Red GRL başlangıç boya konsantrasyonunda, boyanın kendi doğal pH'ında, 180 dakika temas süresinde, 25°C sıcaklığında deneysel çalışmaları yapıldı. Basic Yellow 28, çam talaşı ile adsorpsiyonu üzerine iyonik kuvvetin etkisi için erlenlere 0.05-0.25 M aralığındaki farklı konsantrasyonlarda NaCl ve % 0.5- % 1.0- % 1.5- % 2.0- % 2.5 v/v Triton X-100 ilave edilmiştir. 50 mg/L Basic Yellow 28 başlangıç boya konsantrasyonu, boya çözeltisi doğal pH'sı, 240 dakika temas süresi, 25°C sıcaklıkta iyonik kuvvetin etkisine bakıldı. Denge süresi sonunda süpernatantlar toplanarak, iyonik yükün etkisini belirlemek için süpernatant içinde kalan boya konsantrasyonları analiz edildi.

4.5.3. Kesikli Sistem Desorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem ile çalışan sistemlerde adsorpsiyon yöntemi ile renk gideriminde desorpsiyon çalışmaları için renejerasyon döngüsü ve adsorbentin kaç kere ve nasıl kullanılabilir olduğunu belirlemek amacıyla desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Desorpsiyon işlemine geçmeden Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddeleri için etkin belirlenen şartlarda adsorpsiyon çalışması yapılarak renkli talaşlar elde edilmiştir. Rejenerasyon çalışmalarında NaOH (Sodyum Hidroksit), HCl (Hidrojen Klorür), NaCl (Sodyum Klorür), CH₃COOH (Asetik Asit), Etanol ve saf su kullanılmıştır. Çözeltiler 0.1 M- 0.2 M- 0.4 M olarak hazırlanmış, etanol ve saf su direkt olarak kullanılmıştır. Desorpsiyon çalışmaları da adsorpsiyon çalışmaları gibi iki paralel olacak şekilde yapılmıştır. Çizelge 4.2'de Maxilon Red GRL için kesikli sistem deney koşulları, Çizelge 4.3'de ise Basic Yellow 28 için kesikli sistem deney koşulları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Maxilon Red GRL için kesikli sistem deneysel koşulları

Sıra No	Proses Parametre Etkileri	Başlangıç Boya Konsantrasyon (mg/L)	Dozaj (g/L)	Temas Süresi (dk)	pH	Sıcaklık (°C)
1	Temas Süresi (Doğal Talaş)	100	2-4-8-10	0-360	Boya çözelti pH'sı	25°C
2	Başlangıç pH (H ₂ SO ₄ 'lü Talaş)	500	8	180	1-12	25°C
3	Başlangıç Boya Konsantrasyonu (H ₂ SO ₄ 'lü Talaş)	50-100-150-200	8	180	Boya çözelti pH'sı	25°C
4	Sıcaklık (H ₂ SO ₄ 'lü Talaş)	250-500-750-1000	8	180	Boya çözelti pH'sı	25-35-45°C
5	Çam Talaşına Önişlemin Etkisi (H ₂ SO ₄ ve NaOH ile önişlem)	100-150-200	8	180	Boya çözelti pH'sı	25°C
6	İyonik Kuvvet (H ₂ SO ₄ 'lü Talaş)	250	-	180	Boya çözelti pH'sı	25°C
7	Rejenerasyon (H ₂ SO ₄ 'lü Talaş)	250	8	48 saat	Boya çözelti pH'sı	25°C

Çözelti pH: 5.7-6.0

Çizelge 4.3. Basic Yellow 28 için kesikli sistem deneysel koşulları

Sıra No	Proses Parametre Etkileri	Başlangıç Boya Konsantrasyon (mg/L)	Dozaj (g/L)	Temas Süresi (dk)	pH	Sıcaklık (°C)
1	Temas Süresi (Doğal Talaş)	50	2-4-8-10	0-360	Boya çözelti pH'sı	25°C
2	Başlangıç pH (H ₂ SO ₄ 'lü Talaş)	200	8	240	Boya çözelti pH'sı	25°C
3	Başlangıç Boya Konsantrasyonu (H ₂ SO ₄ 'lü Talaş)	50-100-150-200	8	240	Boya çözelti pH'sı	25°C
4	Sıcaklık (H ₂ SO ₄ 'lü Talaş)	50-100-150	8	240	Boya çözelti pH'sı	25-35-45°C
5	Çam Talaşına Önişlemin Etkisi (H ₂ SO ₄ ve NaOH ile önişlem)	100-150-200	8	240	Boya çözelti pH'sı	25°C
6	İyonik Kuvvet (H ₂ SO ₄ 'lü Talaş)	50	-		Boya çözelti pH'sı	25°C
7	Rejenerasyon (H ₂ SO ₄ 'lü Talaş)	50	8	48 saat	Boya çözelti pH'sı	25°C

Çözelti pH: 5.6-5.8

4.5.4. Sürekli Sistem Çalışmaları

Sürekli sistem deneysel çalışmaları 1.4 iç çapında (et kalınlığı hariç) ve 37 cm uzunluğunda plexiglass bir kolonda yapılmıştır. Kolon çalışmalarında, her iki boyar madde için de kesikli sistemde elde edilen optimum koşullarda çalışılmıştır. Sürekli sistemden boyar maddeler geçirilerek çıkış yerinden alınan numunelerin spektrofotometrede okumaları yapılmıştır. Sürekli sistem kolon çalışmalarında başlangıç deney şartları; 50 mg/L konsantrasyonlarda, 4 mL/dk akış hızında, boya çözeltisinin pH'ında, 5 cm yatak yüksekliğinde (1.2 g adsorbent madde) deneysel

işlemler yapılmıştır. Akış hızları 4 mL/dk, 6 mL/dk, 8 mL/dk olarak, adsorbent madde kütlesi 5 cm, 10 cm ve 15 cm'lik yatak derinliğine karşılık gelen 1.2, 2.4, 3.6 g olarak, başlangıç konsantrasyonları ise 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L olarak her iki boyar madde için de incelemeler yapılmıştır. Belirlenen optimum şartlar sonucunda deneylere devam edilmiş ve desorpsiyon çalışmaları ile adsorbent maddenin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

C_t/C_i ' nin zamana karşı kırılma (breakthrough) eğrileri (burada C_t , t (dk) zamanındaki kolondan çıkışta boya konsantrasyonudur ve C_i , giriş konsantrasyonudur) farklı kolon çalışma parametreleri için çizilmiştir ve elde edilen veriler, farklı sürekli sistem modelleri ile değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada kırılma zamanı (t_b), çıkış boya konsantrasyonu besleme konsantrasyonunun %5-10'una ulaştığı anda geçen süredir. Tükenme süresi (t_e), çıkış boya konsantrasyonu giriş boya konsantrasyonunun %90'ına ulaştığı anda geçen süredir (Wu vd., 2012). Arıtılan atık su hacmi, V_{eff} (L) aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir (Singh vd., 2017a).

$$V_{eff} = Q \cdot t_e \quad [4.3]$$

Q, boya çözeltisinin kolondan geçtiği akış hızıdır (mL/dk). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m (mg/g), adsorbe edilmiş boya kütlesinin (q_a) kolon içindeki adsorban kütlesine oranı (m) olarak tanımlanır (Yusuf vd., 2017).

$$q_m = \frac{q_a}{m} \quad [4.4]$$

Desorpsiyon derecesi (%), renerasyon ile desorbe edilen boya kütlesinin (q_d , mg) adsorbe edilen boya kütlesine (q_a , mg) oranı olarak hesaplanmıştır (Singh ve Shukla, 2016; Jain ve Gogate, 2018).

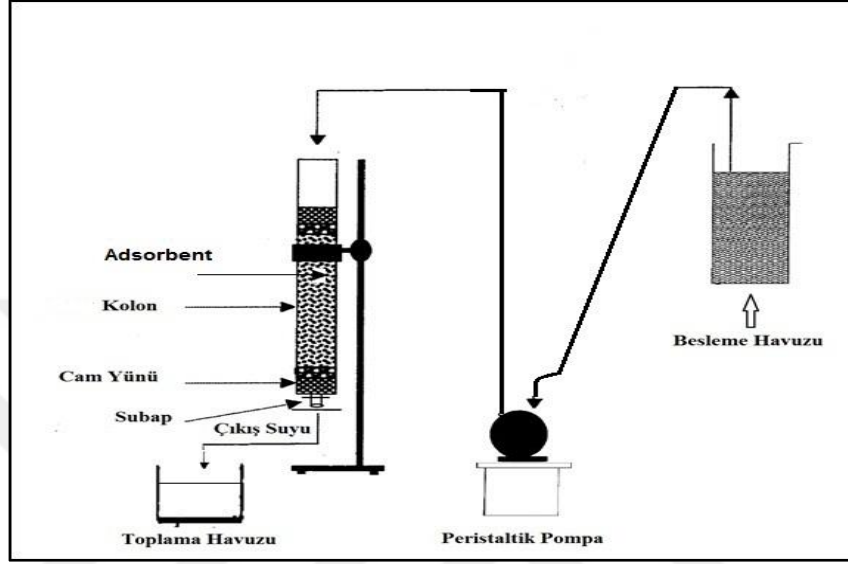
$$\text{Desorpsiyon (\%)} = \frac{q_d}{q_a} * 100 \quad [4.5]$$

Kolondaki adsorpsiyon miktarı, aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır (Zhang vd., 2012):

$$q_m = \frac{C_i Q t - Q \int_0^t C_t dt}{m} \quad [4.6]$$

Burada, kolon girişindeki boya konsantrasyonu, C_i (mg/L) 'dir. C_t (mg/L), t (dk) zamanda kolon çıkışındaki boya konsantrasyonudur. Q (mL/dk), kolon çıkışından boya akış hızıdır. m (g), adsorbanın kütlesidir.

Sürekli sistem çalışmalarında kullanılan kolon düzeneği Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Sürekli sistem kolon çalışmaları için kullanılan düzenek

4.5.5. Sürekli Sistem Desorpsiyon Çalışmaları

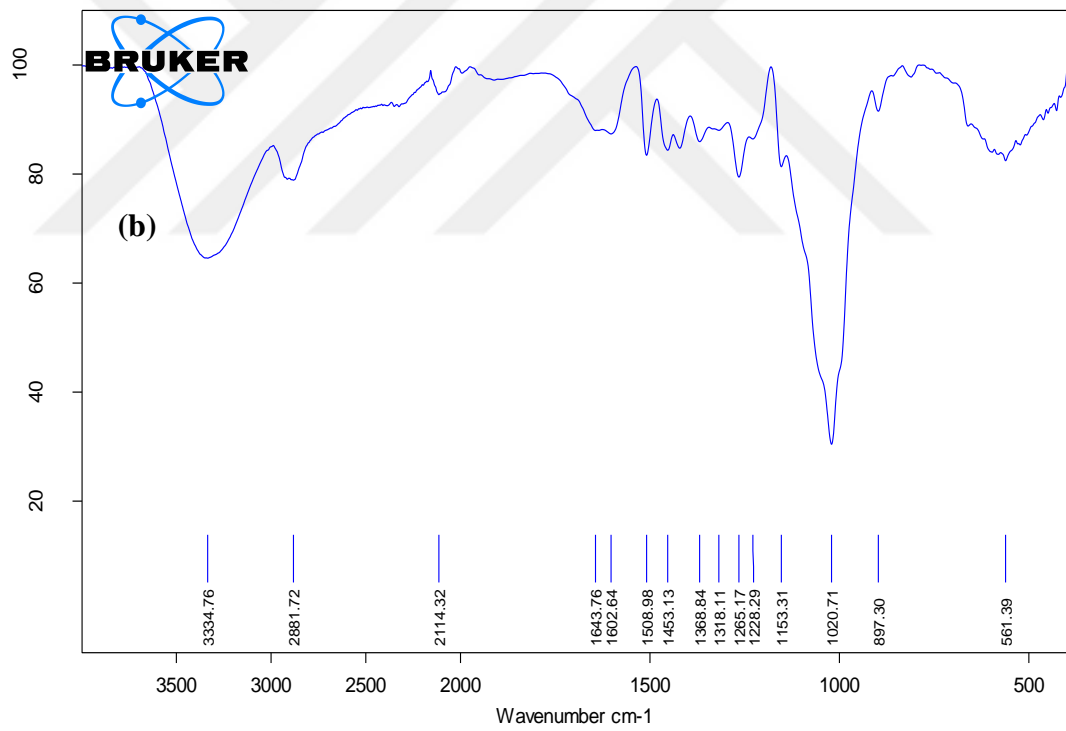
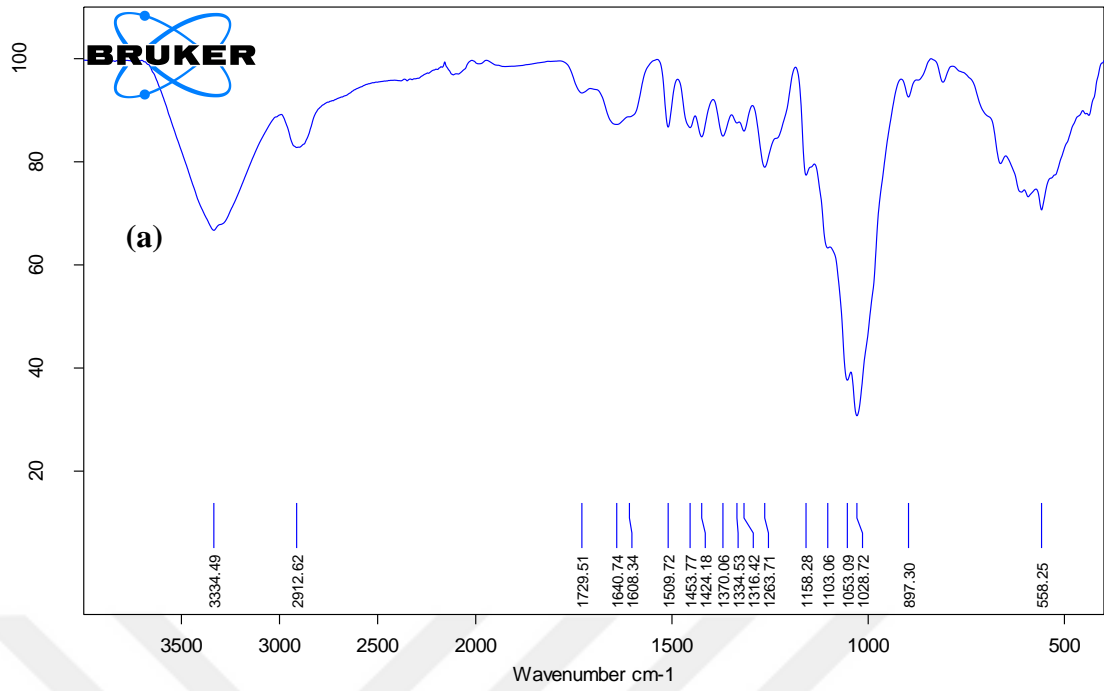
Sürekli sistem desorpsiyon çalışmaları için Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddeleri ile sürekli sistem kolonunda adsorpsiyon çalışılmış ve sonrasında kolon içindeki adsorbent maddeye desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Kesikli sistem çalışmalarından elde edilen verilerden dolayı, desorpsiyon için uygun çözelti olan 0.4 M NaOH kullanılmıştır. İki boyar madde için de 6 mL/dk akış hızında, 10 cm yatak yüksekliğine karşılık gelen 2.4 g asitle ön modifiye yapılmış çam talaşı adsorbentinde, 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda öncelikle adsorpsiyon sonrasında 0.4 M NaOH çözeltisi aynı akış hızında geçirilerek desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Daha sonra kalan 0.4 M NaOH çözeltisinin giderilmesi için adsorbent madde saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Bu döngü sırasıyla devam etmiştir. Orijinal döngüden sonra üç döngü daha adsorpsiyon çalışması yapılmış ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Optimum şartlarda desorpsiyon çalışmaları ile de adsorbent maddesinin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir.

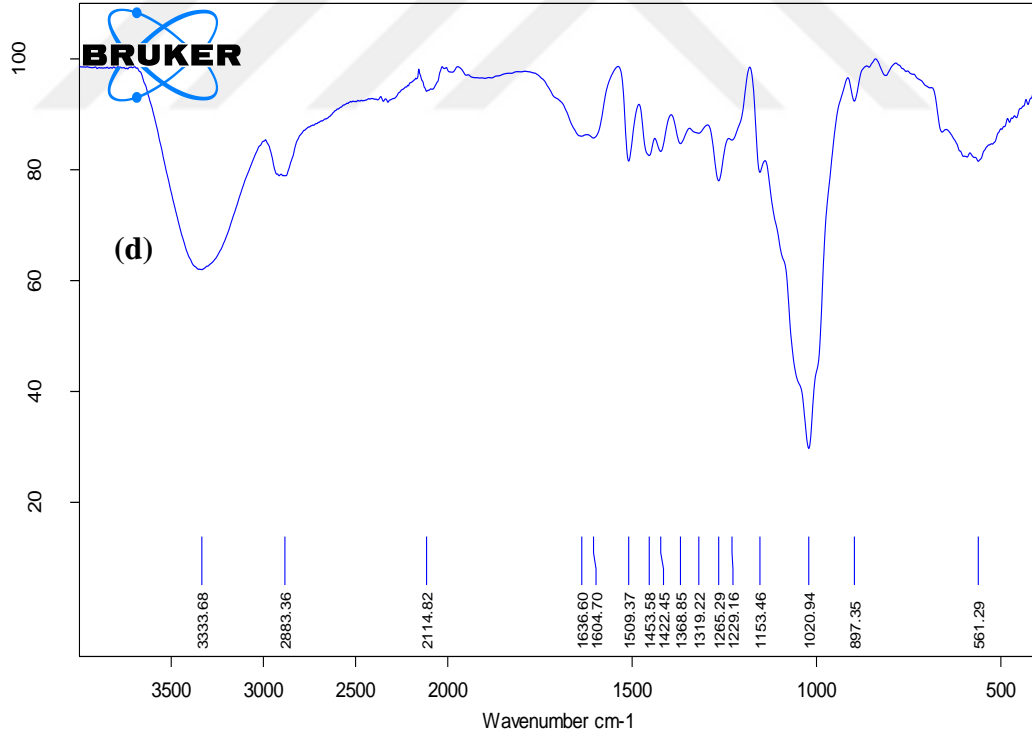
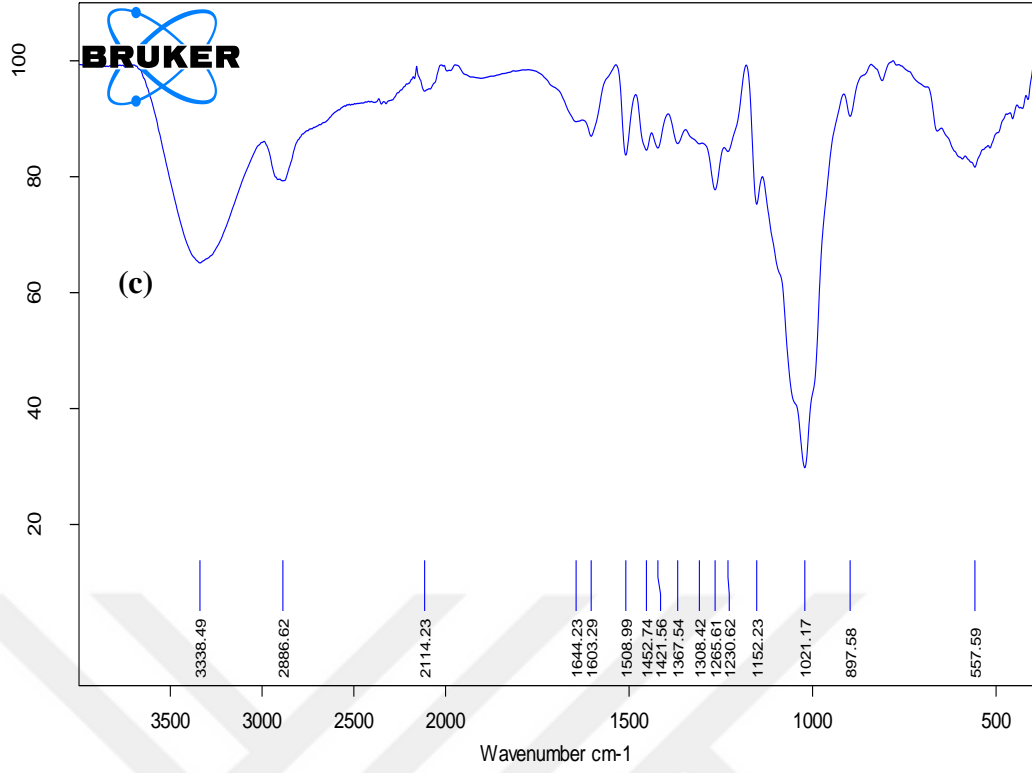
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Adsorbent Madde Karakterizasyonu

Adsorbent maddenin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ve fonksiyonel grupların titreşim frekanslarındaki değişimleri gözlemlemek için adsorpsiyon öncesi ve sonrası olmak üzere adsorbent olarak kullanılan çam talaşlarının FTIR spektrumları 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında incelenmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 5.1’de verilmiştir. Çam talaşı genel olarak, lignin ve selülozdan, lipit ve balmumlarından, alkol, keton ve karboksilik gruplar gibi fonksiyonel gruplar içeren, saf olmayan bir kısımdan oluşur (Jain ve Gotate, 2018; Crini, 2006). Doğal halde bulunan çam talaşı FTIR spektrumları (Şekil 5.1 (a)) incelendiğinde, kendi yapısında bulunan lignin ve selüloz gibi fonksiyonel grupların oluşturduğu pikler ve boya yüklü talaşlardaki spektrumlar gibi benzer pikler oluşturmuştur.

Şekil 5.1’de sırasıyla (a) Doğal haldeki çam talaşı için, (b) H_2SO_4 önişlem ile modifiye yapılmış çam talaşı için, (c) H_2SO_4 önişlem ile modifiye yapılmış çam talaşı ile Maxilon Red GRL boyar maddesi adsorpsiyonu sonrası için, (d) H_2SO_4 önişlem ile modifiye yapılmış çam talaşı ile Basic Yellow 28 boyar maddesinin adsorpsiyonu sonrası için FTIR görüntüleri verilmiştir.





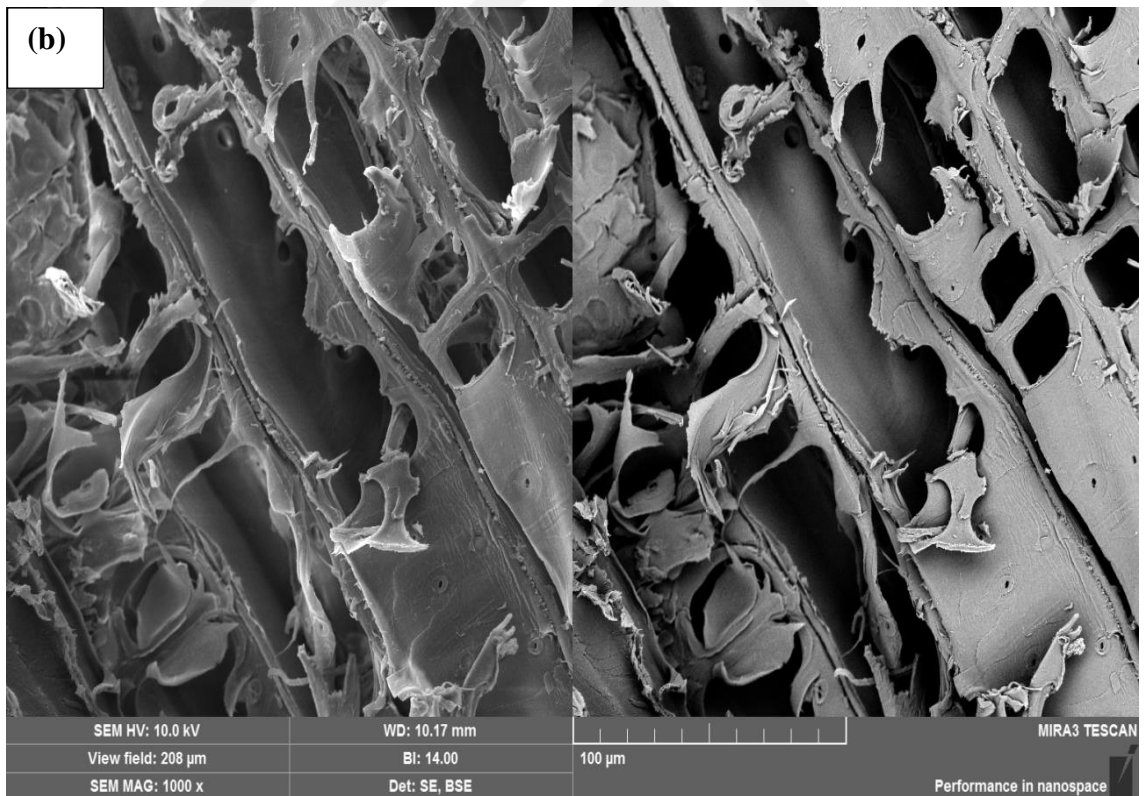
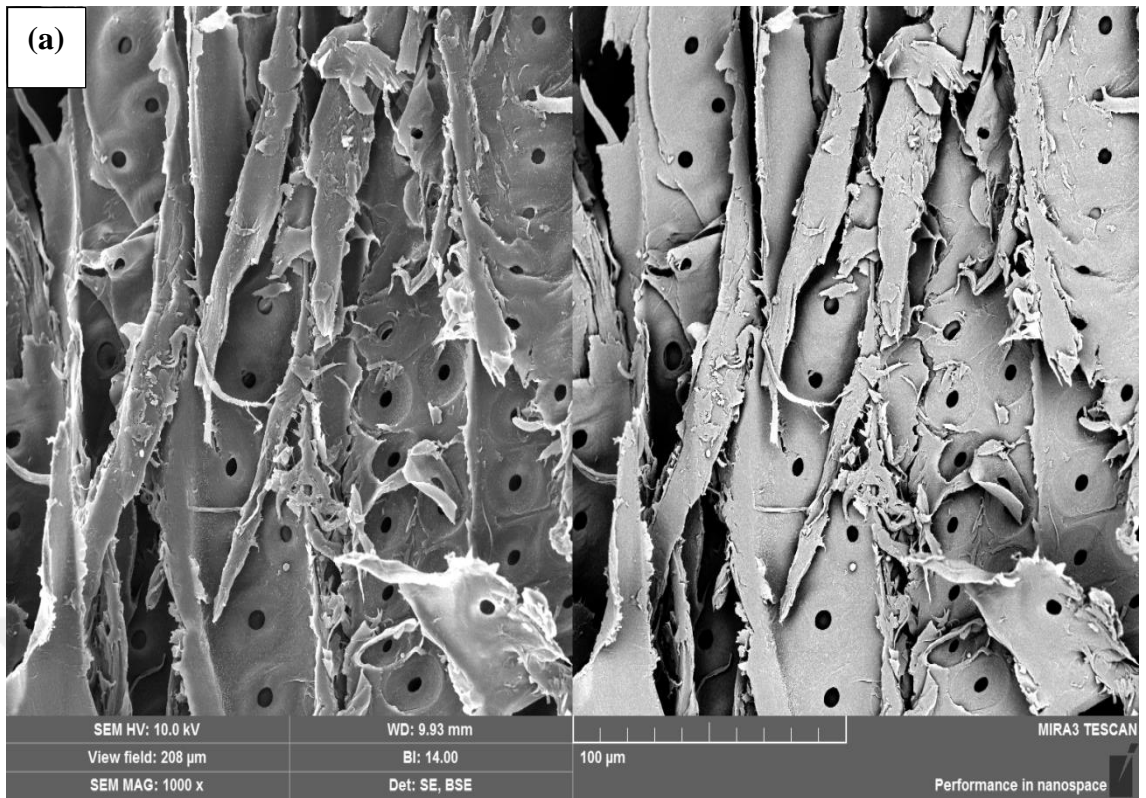
Şekil 5.1. FTIR spektrumları: (a) Doğal talaş, (b) H₂SO₄ önişlemlili talaş, (c) Maxilon Red GRL yüklü talaş, (d) Basic Yellow 28 yüklü talaş

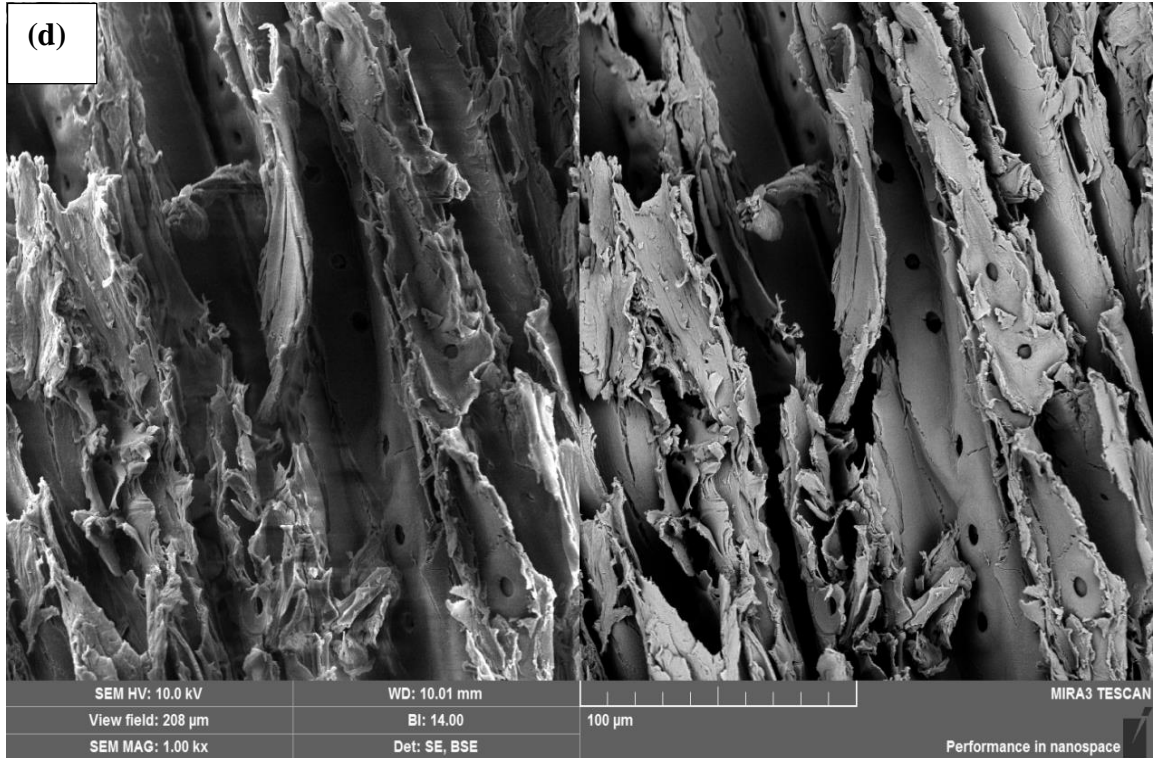
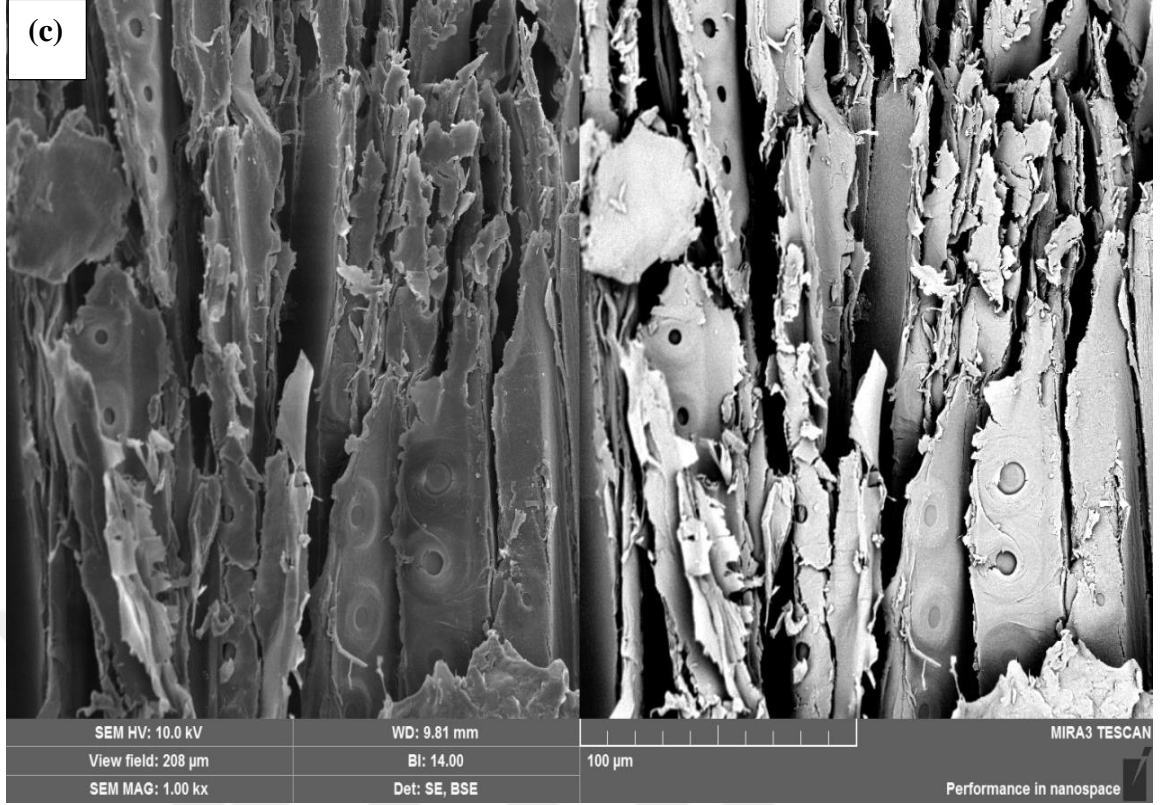
Adsorpsiyon öncesi (Şekil 5.1 (a, b)) ve sonrası (Şekil 5.1 (c, d)) FTIR spektrumları incelendiğinde 3334, 2886, 1643, 1021 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler sırasıyla O-H, C-H, C-OH gerilme bantlarındaki fonksiyonel gruplara aittir (Sidiras vd., 2011). Boya yüklü çam talaşı spektrumlarına (Şekil 5.1 (c, d)) göre sırasıyla 3338 ve 3334 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pikler, serbest hidroksil iyonize grubu O-H ile o bantlara bağlanmış karboksilik asitlerin içinde polimerik bileşiklerin bağlanması; boyalar, alkoller, fenoller ve karboksilik gibi makromoleküller olabileceğini göstermektedir (Gnanasambandam ve Protor, 2000). Doğal (Şekil 5.1 (a)) ve ön işlem görmüş talaş (Şekil 5.1 (b)) ile boya yüklü talaşların (Şekil 5.1 (c, d)) FTIR spektrumlarındaki piklerin çok az değişmesinin sebebi, Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyalarının adsorpsiyonundan ötürü fonksiyonel gruplar ve değiştirilebilir bölgelerin adsorpsiyon süresince ilişkide olmasından kaynaklanmaktadır.

Adsorbent maddenin yüzeysel özellikleri ve morfolojik karakteristikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM cihazı) kullanılarak incelenmiştir. SEM, çeşitli maddeler ve adsorpsiyonda kullanılan adsorbent maddelerin parçacık şekli ve gözenekli yapısını belirlemek amacıyla sık kullanılan bir cihazdır. Şekil 5.2’de her boyar madde için ve ham haldeki adsorbentler için SEM görüntüleri ayrı ayrı verilmiştir. Şekil 5.2 (a) incelendiğinde ham haldeki çam talaşının yapısında çok sayıda gözenek olduğu, lifli bir dokuya ve düzensiz bir yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir. Ön işlem yapılması durumunda (Şekil 5.2 (b)) çam talaşı gözenekleri daha da açılmış ve genişleme meydana gelmiştir. İki boyar madde için de adsorpsiyon sonrası görüntüler incelendiğinde (Şekil (c, d)) gözeneklerdeki boşlukların boya ile dolduğu net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca adsorpsiyonda kullanılan çam talaşının elementel yapısını araştırmak için enerji dağılımlı X-ray (EDX) çalışması yapılmıştır. Çizelge 5.1’deki SEM/EDX sonuçları da adsorbent madde üzerinde boyanın adsorplandığını göstermektedir.

Çizelge 5.1. EDX spektrometrisi ile elde edilen genel kimyasal kompozisyon.

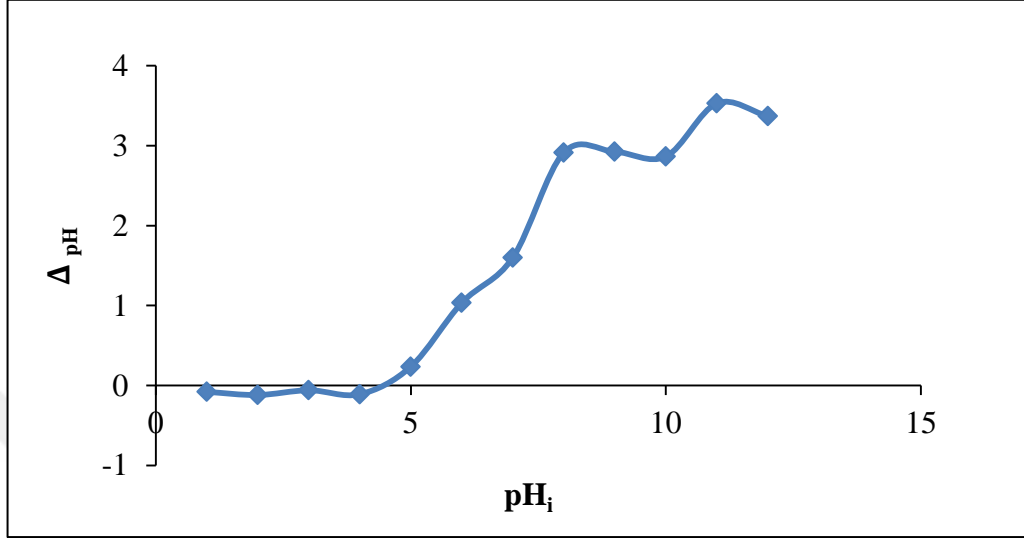
	Doğal Haldeki Çam Talaşı	H₂SO₄ Ön İşlemlili Çam Talaşı	Maxilon Red GRL Yüklü Çam Talaşı	Basic Yellow 28 Yüklü Çam Talaşı
Element	Ağırlık (%)	Ağırlık (%)	Ağırlık (%)	Ağırlık (%)
C	56.61	61.20	57.54	58.72
O	43.04	38.58	42.06	41.15
S	0.16	0.22	-	0.14
Zn	-	-	0.14	-





Şekil 5.2. SEM görüntüleri: (a) Doğal talaş, (b) H₂SO₄ önişlemli talaş, (c) Maxilon Red GRL yüklü talaş, (d) Basic Yellow 28 yüklü talaş

Çam talaşı ile renk gideriminde adsorpsiyon prosesi mekanizmasını daha iyi anlamak için sıfır yük noktası pH_{pzc} , Şekil 5.3’de görüldüğü şekilde belirlenmiştir.



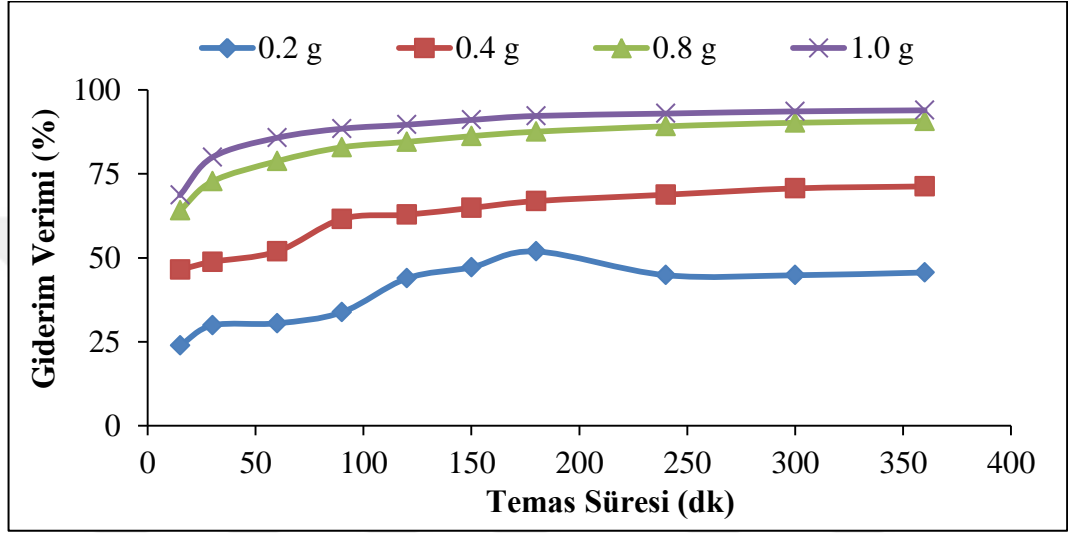
Şekil 5.3. H_2SO_4 önişlemlenmiş çam talaşının sıfır yük noktası

Kasyonların adsorpsiyonu $pH > pH_{pzc}$ 'de tercih edilirken, anyonların adsorpsiyonunda $pH < pH_{pzc}$ 'de tercih edilir. H_2SO_4 (asit) önişlemlenmiş çam talaşı adsorbenti için pH_{pzc} 4.5'dir (Şekil 5.3). Bu sonuç gösteriyor ki, pH_{pzc} altında talaş, boya anyonları arasında elektrostatik çekimle sonuçlanan fonksiyonel grupların protonasyonundan dolayı pozitif yük kazanır. Halbuki pH_{pzc} değerinin üzerinde adsorbent yüzeyinde negatif yük bulunur. Adsorpsiyon çalışmalarında tercih edilen her iki boya da pozitif yüklü katyonik boyalardır. Oluşturulan çözeltilerin pH değerleri, pH_{pzc} değerinden büyüktür. Bu durumda adsorbent yüzeyi negatif yük ile kaplandığından + ve - yüklerin birbirini çekmesinden ötürü verimli bir adsorpsiyon işlemi gerçekleşebilir (Savova vd., 2003). Elde edilen sonuçlar da bu durumu destekler niteliktedir.

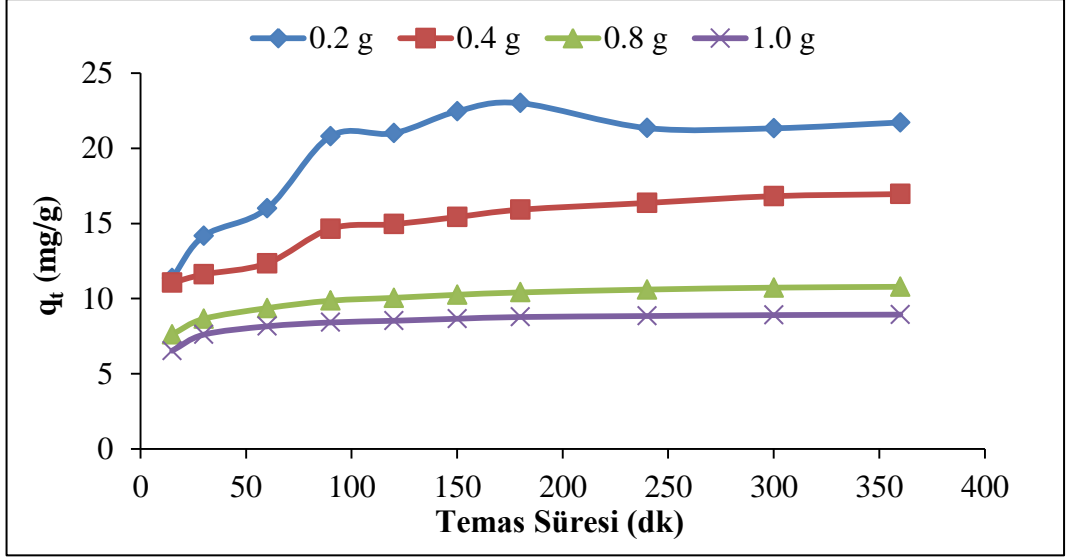
5.2. Temas Süresi ve Adsorbent Madde Miktarının Etkisi

Etkin temas süresinin ve uygun adsorbent dozajının belirlenmesi iki boyar madde için de 100 mL çalışma hacminde, dört farklı adsorbent dozajında (0.2 g, 0.4 g, 0.8 g,

1.0 g) gerçekleştirilmiştir. 100 mg/L Maxilon Red GRL ve 50 mg/L Basic Yellow 28 başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Maxilon Red GRL boyar maddesinin, farklı adsorbent dozajlarında temas süresine bağlı olarak giderim verimindeki değişim Şekil 5.4’de adsorpsiyon kapasitesindeki değişim ise Şekil 5.5’de verilmiştir.

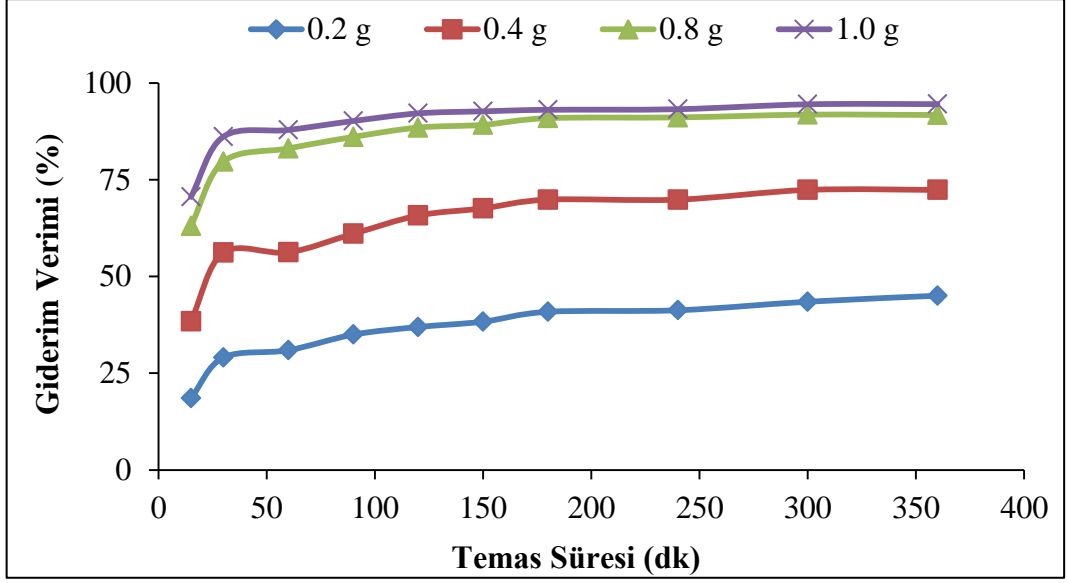


Şekil 5.4. Farklı adsorbent dozajlarında zamana bağlı Maxilon Red GRL giderim verimi

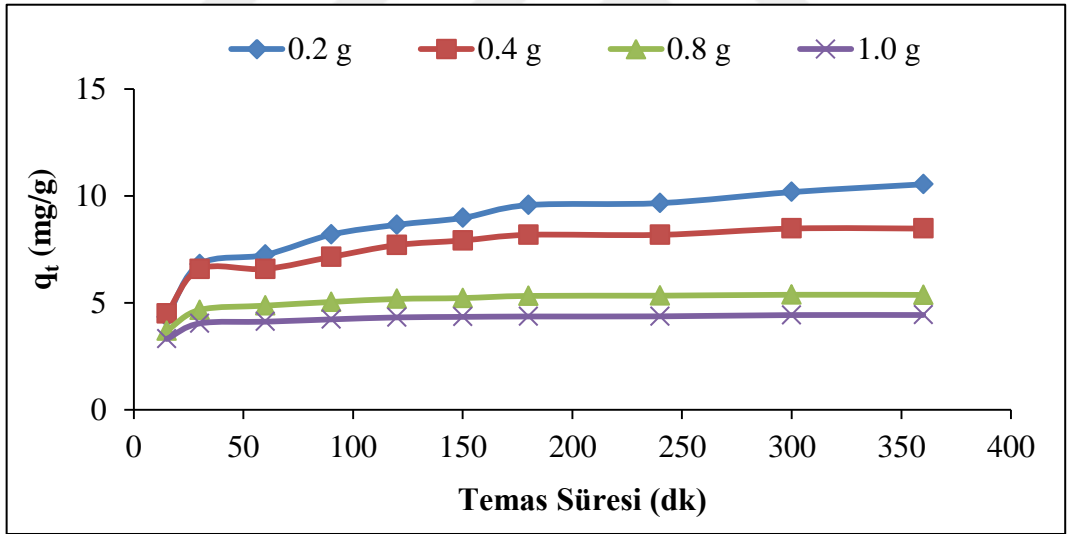


Şekil 5.5. Farklı adsorbent dozajlarında zamanla Maxilon Red GRL boyasının adsorplama kapasitesindeki değişim

Temas süresi uzadıkça ve eklenen adsorbent madde miktarı arttıkça giderim verimi artmış adsorpsiyon kapasitesi (q_t) ise azalmıştır. İlk dakikalarda bile adsorpsiyon işleminin olduğu net şekilde görülmektedir. Maxilon Red GRL boyar maddesi için iki şekil de incelendiğinde; belirli bir süre sonunda değerlerin sabit kaldığı görülmektedir. 180 dk temas süresi sonunda adsorpsiyon dengeye ulaştığı ve 0.8 g adsorbent dozajında % 87.55 oranında Maxilon Red GRL giderimi elde edildiği görülmektedir. Denge anında 1.0 g adsorbent dozajında % 92 oranında giderim verimine ulaşılmıştır. Adsorbent artışıyla giderim veriminde çok önemli bir artış olmadığı için optimum adsorbent dozajı 0.8 g olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.6. Farklı adsorbent dozajlarında zamana bağlı Basic Yellow 28 giderim verimi



Şekil 5.7. Farklı adsorbent dozajlarında zamanla Basic Yellow 28 boyasının adsorplama kapasitesindeki değişim

Basic Yellow 28 boyar maddesi için Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 incelendiğinde; başlangıçta artmakta iken belirli bir süre sonunda değerlerin sabit kaldığı gözlenmektedir. 240 dk temas süresi sonunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığı ve 0.8 g adsorbent dozajında % 87.4 oranında Basic Yellow 28 giderimi olduğu

görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda da denge süresi 240 dk, optimum adsorbent dozajı ise 0.8 g olarak alınmıştır.

İki katyonik boya için de adsorbent miktarı 0.2'den 1.0 grama doğru arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmakta, giderim verimi ise yükselmektedir. Doz arttıkça q_t 'deki azalma, adsorbent partiküllerinin aşırı yüklenmesinin sonucunda adsorpsiyon bölgelerinin örtüşmesinden dolayı olabilir. Bu sonuç diğer araştırmacıların bulguları ile de aynıdır (Garg vd., 2003).

5.3. Kinetik Çalışmaları

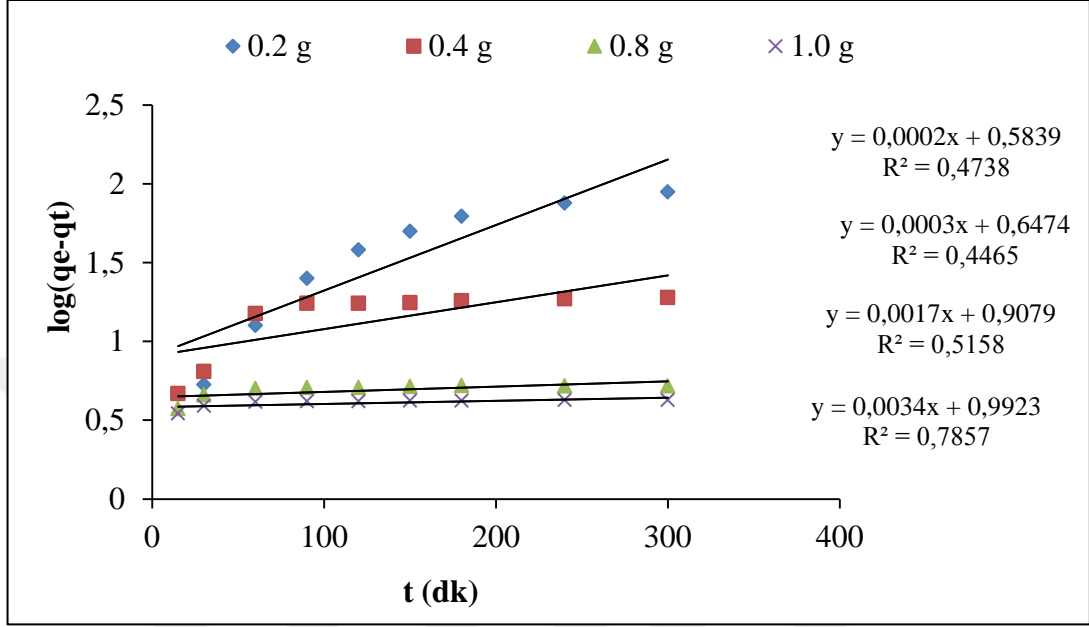
Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin tamamlanması için gerekli temas süresinin belirlenmesindeki adsorpsiyon hızı olarak tanımlanmaktadır. Çam talaşı adsorbenti ile Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyalarının adsorpsiyon kinetikleri partikül içi difüzyon, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine göre incelenmiştir. Kinetiklerin hesabında kullanılan denklemler Bölüm 3.1.5.3 ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kullanılan Kinetikler ve Denklemler

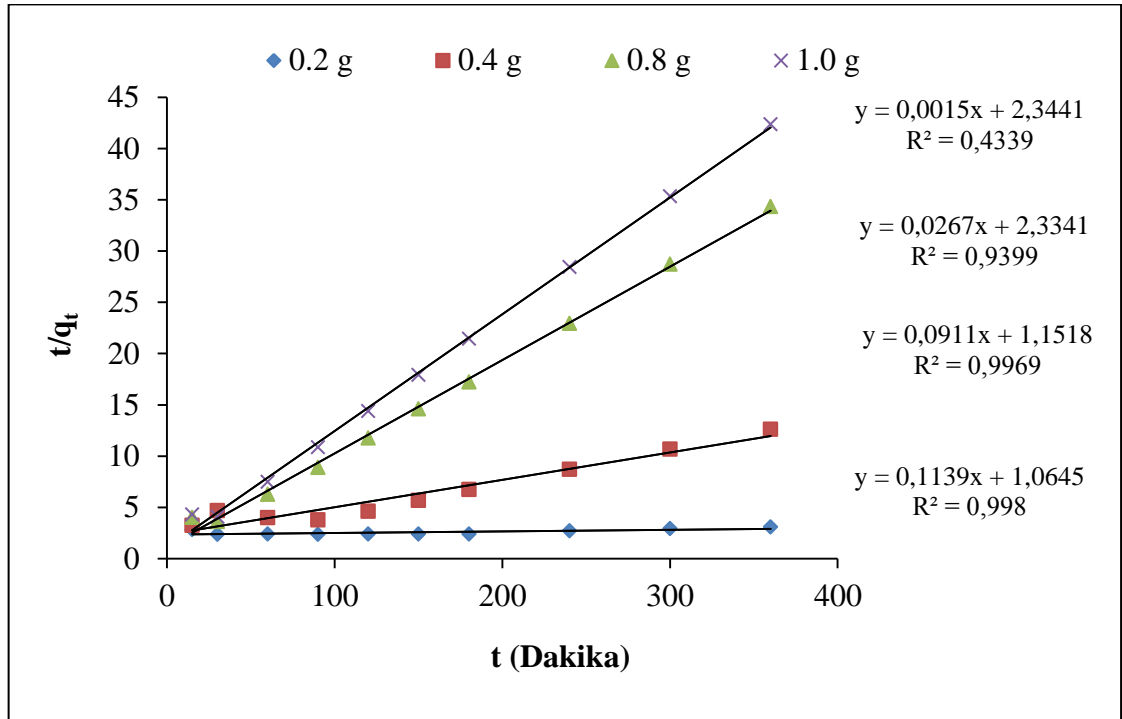
Kinetik Modelleri	Kinetik Denklemleri	Kaynaklar
Partikül İçi Difüzyon Modeli	$q_t = (k_1 t^{1/2}) + C$	(Xiaoli ve Youcai, 2006)
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2,303).t$	(Moussavi ve Barikbin, 2010)
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli	$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e)$	(Kuleyin ve Aydın, 2011)

Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddeleri için adsorpsiyon kinetiklerinin grafikleri, sabit ve belirli bir başlangıç boyar madde konsantrasyonunda 2 g/L, 4 g/L, 8 g/L, 10 g/L olmak üzere dört farklı adsorbent dozajında, farklı temas sürelerinde gerçekleştirilen deneysel kinetik çalışmalardan

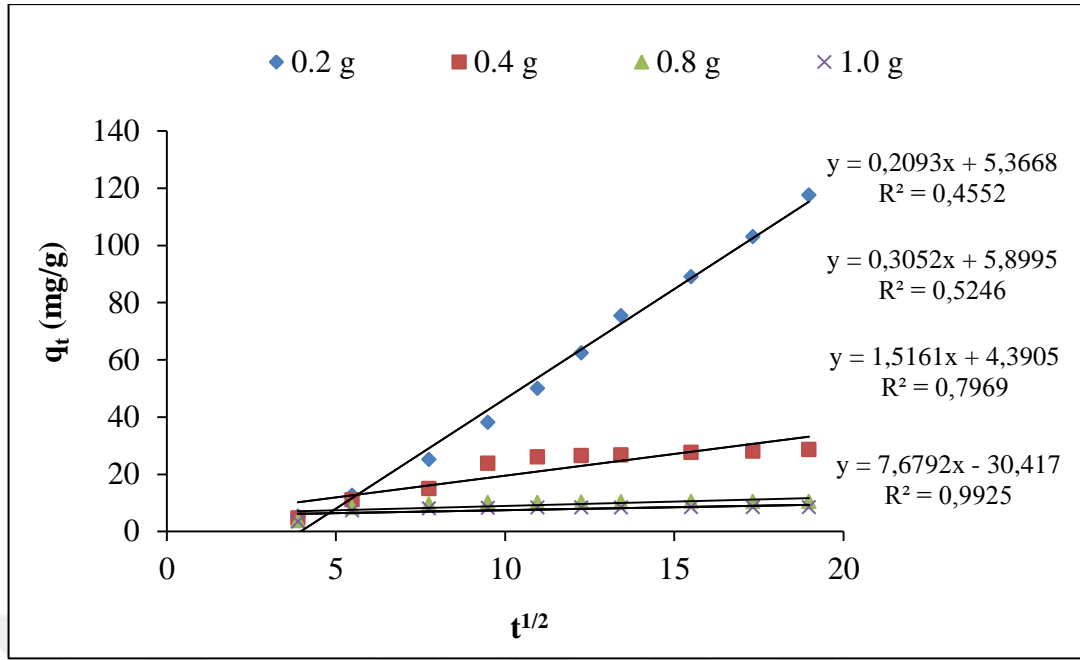
elde edilen verilerden yararlanarak çizilmiştir. Maxilon Red GRL için çizilen adsorpsiyon kinetikleri Şekil 5.8, 5.9 ve 5.10'da; Basic Yellow 28 için çizilen adsorpsiyon kinetikleri ise Şekil 5.11, 5.12 ve 5.13'de verilmiştir.



Şekil 5.8. Maxilon Red GRL için birinci derece reaksiyon kinetiği modeli



Şekil 5.9. Maxilon Red GRL için ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli



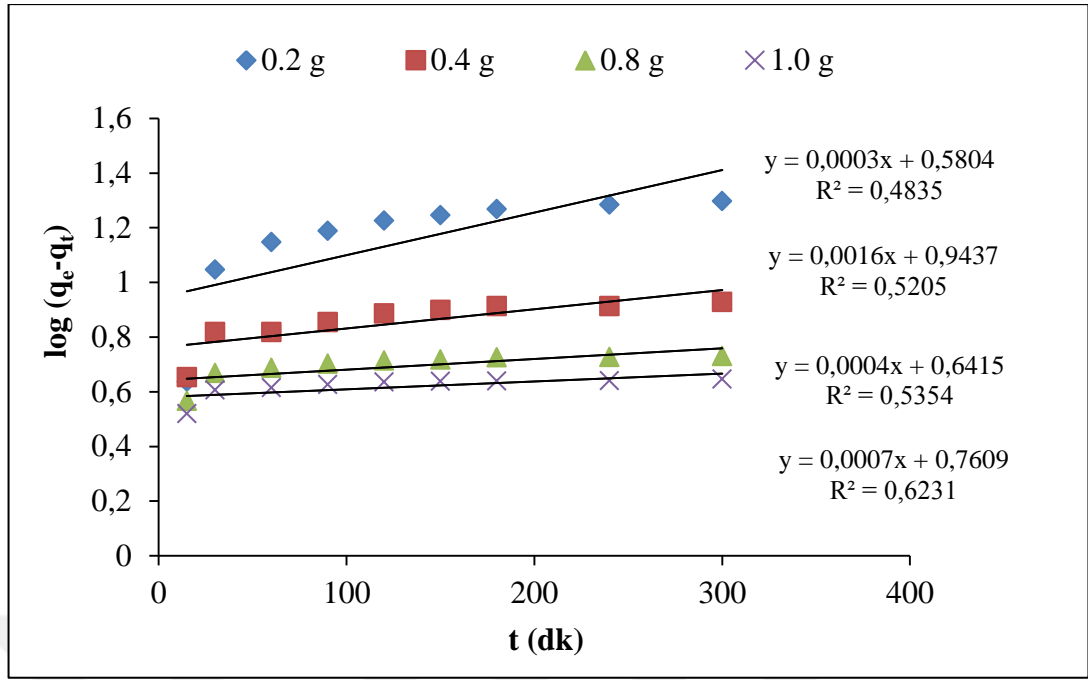
Şekil 5.10. Maxilon Red GRL için partikül içi difüzyon modeli

Yalancı ikinci dereceden model, deneysel verilerle daha yüksek bir korelasyon değeri ile ($R^2 > 0,99$) uygunluk göstermiştir. 0.8 g ve 1.0 g adsorbent miktarlarında korelasyon değerleri birbirine çok yakın olmakla birlikte tez çalışmasında 0.8 g adsorbent miktarı kullanılmıştır. Bu sonuçların elde edilmesi de uygun adsorbent dozajının seçildiğini göstermektedir. Deneysel verilerin ikinci dereceden bir modele uygunluğu, adsorpsiyonun boya ve adsorbent arasındaki elektronların paylaşımı veya değişimi de dahil olmak üzere adsorbent tarafından kontrol edilebileceğini göstermektedir. Şekil 5.10 incelendiğinde, Maxilon Red GRL adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modelinin uygun olmadığı net şekilde görülmektedir. Maxilon Red GRL için kinetik parametreleri ayrı ayrı hesaplanmış ve verileri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Maxilon Red GRL boyasının farklı adsorbent dozajları ile adsorpsiyonu sonucu kinetik model parametreleri

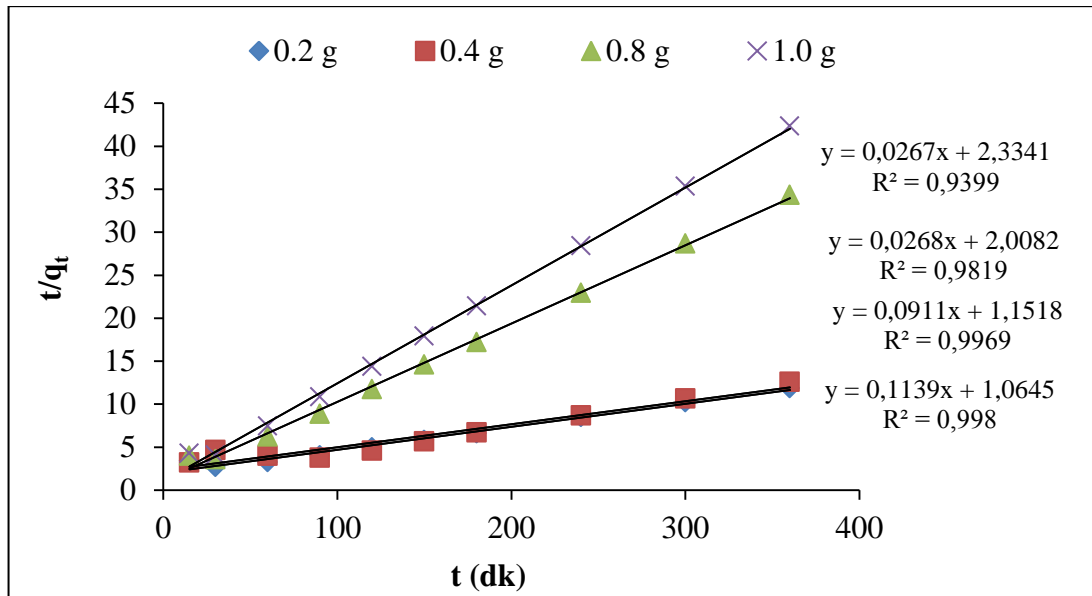
Yalancı Birinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli			
	k₁	q_e	R²
2 g/L	2.2853	1.0079	0.7857
4 g/L	2.0909	1.0039	0.5158
8 g/L	1.4909	1.0007	0.4465
10 g/L	1.3447	1.0191	0.4738
Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli			
	q_e	k₂	R²
2 g/L	66.6667	0.00002	0.4339
4 g/L	37.3134	0.0003	0.9399
8 g/L	10.9769	0.0008	0.9969
10 g/L	8.7796	0.0129	0.998
Partikül İçi Difüzyon Modeli			
	k_i	C	R²
2 g/L	7.6792	30.417	0.9925
4 g/L	1.5161	4.3905	0.7969
8 g/L	0.3052	5.895	0.5246
10 g/L	0.2093	5.3668	0.4552

Belirtmiş olduğumuz çalışma şartları altında Maxilon Red GRL boyasının çam talaşı ile adsorpsiyonunda verilerin ikinci dereceden reaksiyon kinetiği modeline daha çok uyduğu görülmüştür. Özellikle 8 g/L ve 10 g/L adsorbent dozajlarında elde edilen yüksek R² değerleri bu sonucu doğrulamaktadır. Uygulanan diğer iki kinetik model ise adsorpsiyon prosesini yansıtmamaktadır. Maxilon Red GRL boyasının atık çamur ile adsorpsiyonu konusunda yapılmış bir çalışmada verilerin 0.999 korelasyon sayısı (R²) ile ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür (Sarıoğlu ve Aşkal, 2018).



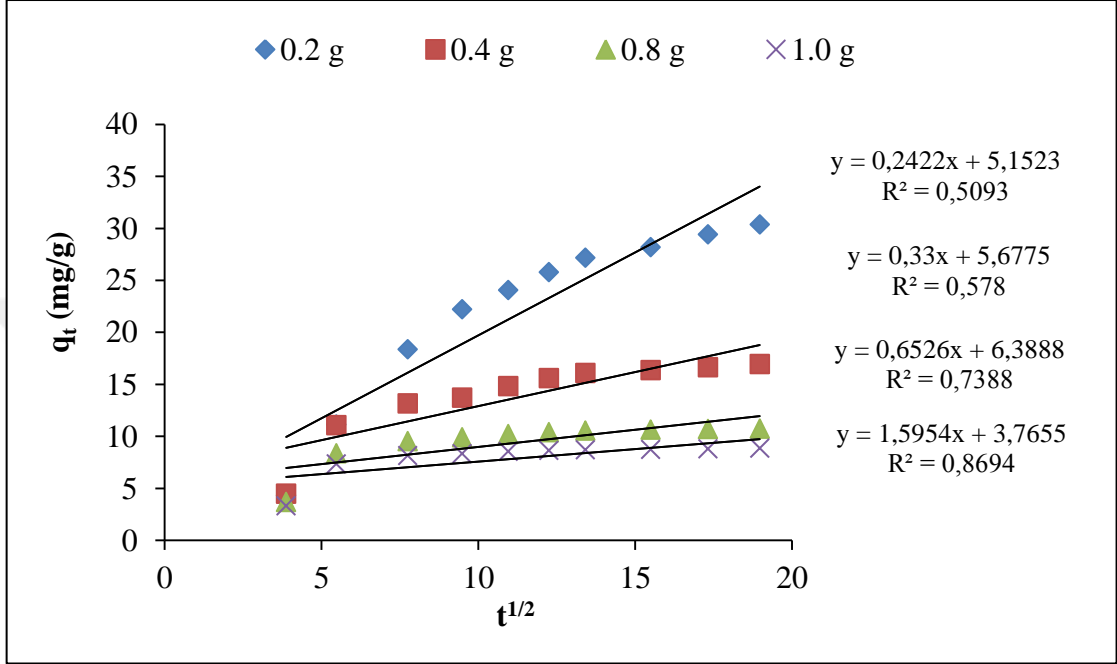
Şekil 5.11. Basic Yellow 28 için birinci derece reaksiyon kinetiği modeli

Yalancı birinci derece kinetik modelde, $\log(q_e - q_t)$ 'a karşı süre grafiğe döküldüğünde, çok zayıf korelasyon katsayısına (R^2) sahip düz bir çizgi vermektedir.



Şekil 5.12. Basic Yellow 28 için ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli

Deneysel veriler, ikinci dereceden kinetik modele daha yüksek bir korelasyon katsayısı ile ($R^2 > 0.99$) uyumu göstermektedir (Şekil 5.12). Deneysel verilerin yalancı ikinci dereceden bir modele uygunluğu, adsorpsiyonun boya ve adsorban arasındaki elektronların paylaşımı veya değişimi de dahil olmak üzere adsorbent tarafından kontrol edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 5.13. Basic Yellow 28 için partikül içi difüzyon modeli

Şekil 5.13 incelendiğinde Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modelinin uygun olmadığı net şekilde görülmektedir. Basic Yellow 28 boyasının farklı adsorbent dozajları ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik model parametreleri Çizelge 5.4'de verilmiştir.

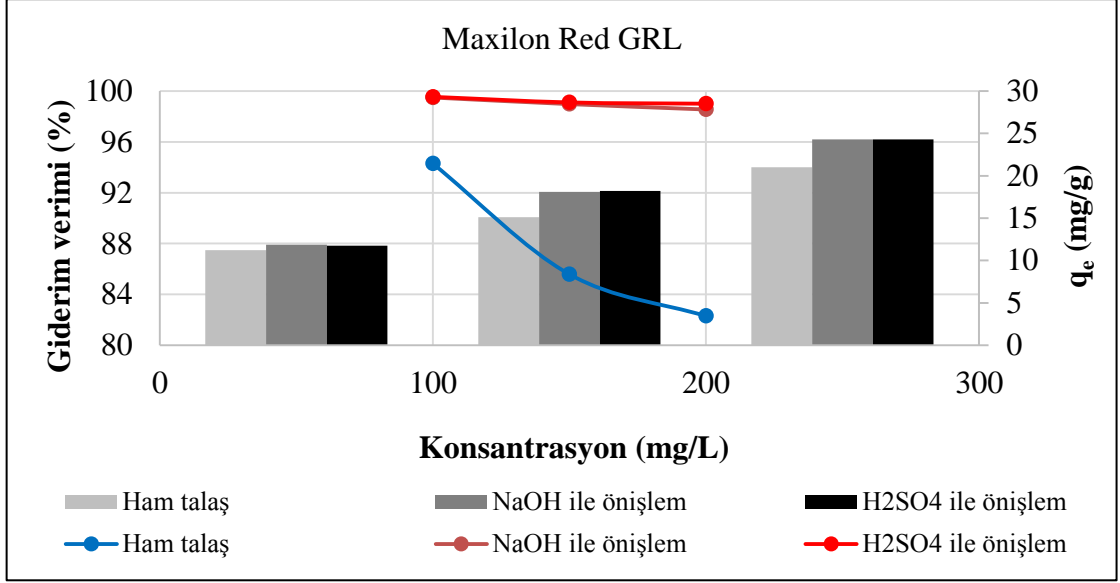
Çizelge 5.4. Basic Yellow 28 boyasının farklı adsorbent dozajları ile adsorpsiyonu sonucu kinetik model parametreleri

Yalancı Birinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli			
	k₁	q_e (mg/g)	R²
2 g/L	2.1733	1.0037	0.5205
4 g/L	1.7524	1.0016	0.6231
8 g/L	1.4774	1.0009	0.5354
10 g/L	1.3367	1.0007	0.4835
Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli			
	q_e (mg/g)	k₂ (g/mg.dk)	R²
2 g/L	37.4531	0.0003	0.9819
4 g/L	37.3134	0.0003	0.9399
8 g/L	10.9769	0.0071	0.9969
10 g/L	8.7796	0.0122	0.998
Partikül İçi Difüzyon Modeli			
	k_i	C	R²
2 g/L	1.5954	3.7655	0.8694
4 g/L	0.6526	6.388	0.7388
8 g/L	0.33	5.6775	0.578
10 g/L	0.2422	5.1523	0.5093

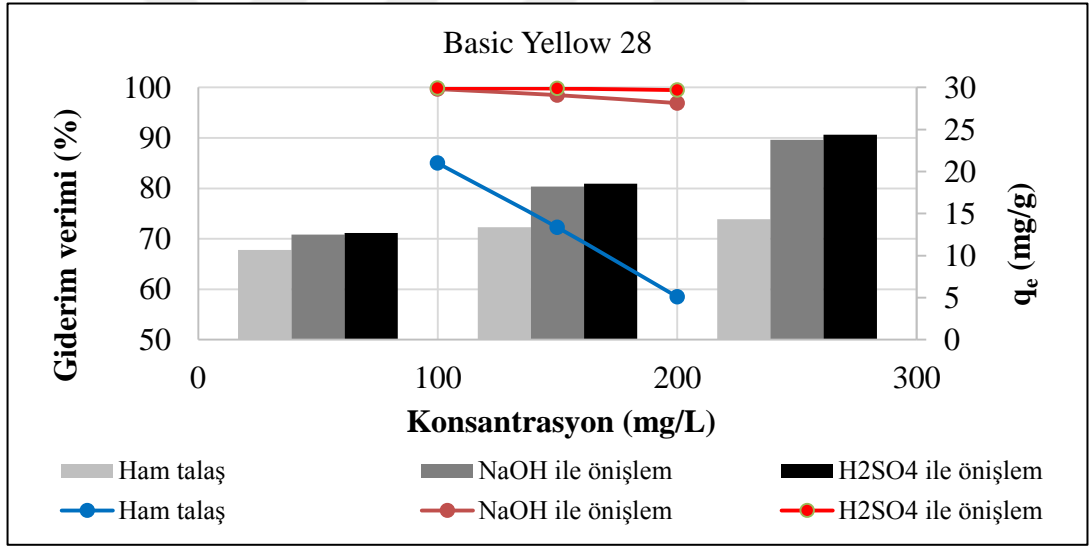
Belirtilmiş olan çalışma şartları altında Basic Yellow 28 boyasının çam talaşı ile adsorpsiyonunda verilerin yalancı ikinci dereceden reaksiyon kinetiği modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Özellikle 8 g/L ve 10 g/L adsorbent dozajlarında elde edilen yüksek $R^2 > 0.99$ değerleri de bu sonucu doğrulamaktadır. Uygulanan diğer iki kinetik model ise adsorpsiyon prosesini yansıtmamaktadır. Basic Yellow 28 ile yapılmış başka bir çalışmada da verilerin aynı kinetik modele ($R^2 = 0.998$) uyduğu görülmüştür (Regti vd., 2017).

5.4. Adsorbente Uygulanan Önışlemin Adsorpsiyona Etkisi

Talaşa ön işlem uygulanmasının giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitelerine olan etkilerini belirlemek amacıyla 100, 150 ve 200 mg/L olmak üzere üç farklı konsantrasyonda hazırlanan boya çözeltileri ile çalışılmıştır. Maxilon Red GRL boyası için her üç adsorbentle de elde edilen sonuçlar Şekil 5.14’de, Basic Yellow 28 için elde edilen sonuçlar ise Şekil 5.15’de verilmiştir.



Şekil 5.14. Uygulanan önişlemin Maxilon Red GRL adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 5.15. Uygulanan önişlemin Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna etkisi

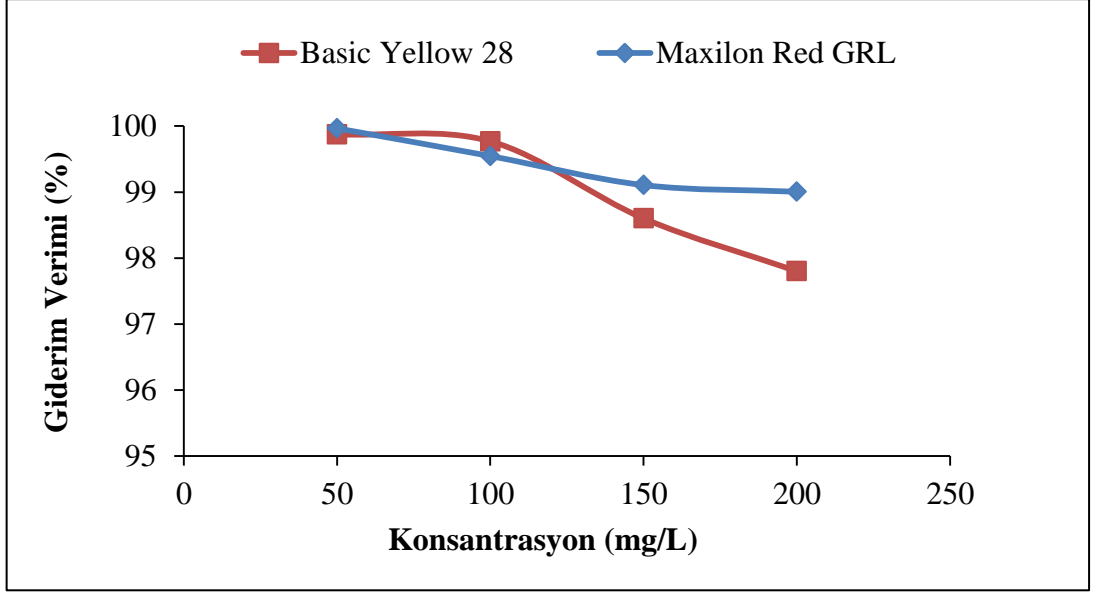
Asit ve baz ile ön işlemden geçen çam talaşı adsorbentinin kullanılması sonucunda elde edilen giderim verimleri, doğal talaş kullanıldığında elde edilen değerlere göre daha yüksektir. Doğal talaş kullanıldığında konsantrasyon arttıkça giderim veriminde azalma görülüyorken, adsorbent olarak kullanılan talaş asidik yada bazik önişlem sonrasında adsorbent olarak kullanıldığında boya konsantrasyonları artsa bile giderim verimleri %98-99 seviyelerinde sabit kalmıştır.

Asit ve baz ile kimyasal önişlem uygulanarak adsorpsiyon yapılması sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri, doğal talaş kullanılması durumundan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Konsantrasyona bağılı olarak q_e değerleri de değışmekle beraber başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorplama kapasiteleri de artmaktadır. Bazik ve asidik önişlem kıyaslandığında iki adsorbent için de yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ancak deneysel gözlemlerden de faydalanılarak bundan sonraki çalışmalarda, asit önişlemden geçen talaşın seçilen katyonik boya ların gideriminde adsorbent olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Çam talaşı kullanılarak Dispers Kırmızı 167 adsorpsiyonu için yapılmış bir çalışmada adsorbent maddesine asit ve baz işlem uygulanmış ve % 80 oranında boya giderme verimi alınmıştır (Şentürk ve Yıldız, 2018).

5.5. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

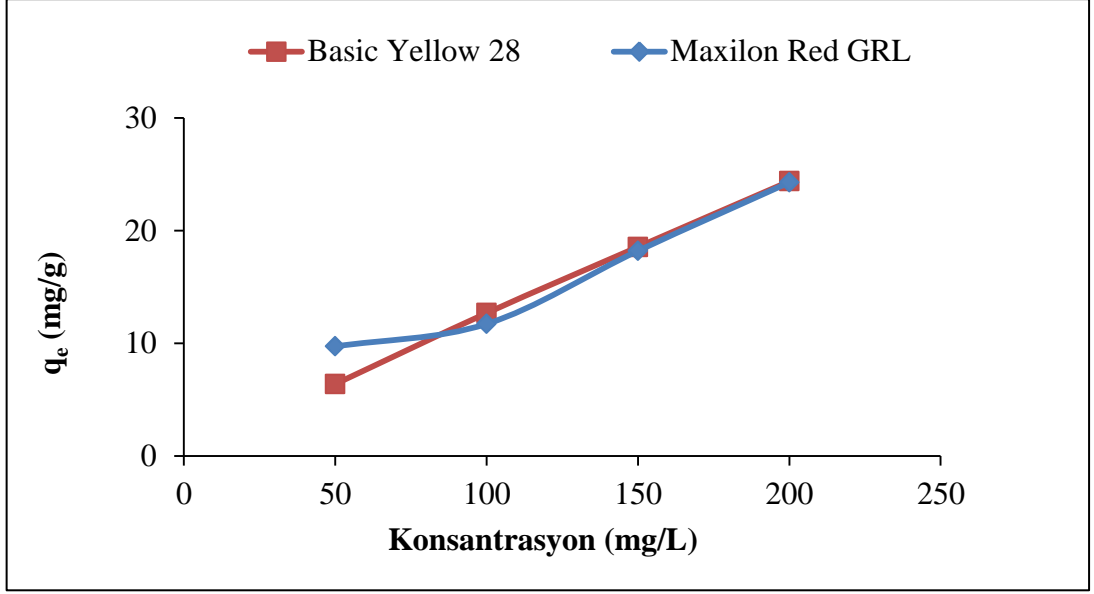
Sulu çözeltilerden adsorpsiyon ile renk gideriminde etkili parametrelerden birisi de başlangıç boya madde konsantrasyonudur (Mehrabi vd., 2017). Kirlilik yükü ne kadar fazla ise arıtım ve uzaklaştırma da o kadar zor olacaktır (Karaoğlu vd., 2009).

Başlangıç boya madde konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boya maddelerinin 50, 100, 150 ve 200 mg/L olmak üzere dört farklı konsantrasyonda hazırlanmış çözeltileri kullanılmış ve iki boya çözeltisi için de ayrı ayrı belirlenen çalışma koşullarında deneysel çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 5.16. Başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak giderim verimindeki değişim

Şekil 5.16’da asit ile önışlem yapılmış çam talaşı adsorbenti ile iki farklı boya maddenin adsorpsiyonunda başlangıç boya madde konsantrasyonunun giderim verimine etkisi gösterilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda alınan verimler iki boya madde için de çok yüksek olup % 98-99 civarlarındadır. Konsantrasyon arttıkça ilave edilen çam talaşı dozajı sabit olduğundan giderim verimleri de azalmaktadır. Çok yüksek konsantrasyonlarda bile % 90’nın altına düşmeyecek şekilde verimler elde edilmiştir. Bu da elde edilen adsorbentin kullanılabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.17. Başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak adsorplama kapasitesindeki değişim

Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin asit ile ön işlem uygulanmış çam talaşı adsorbenti ile adsorpsiyonu için farklı konsantrasyonlarda başlangıç boya madde çözeltilerinin q_e değerlerine etkisi Şekil 5.17’de verilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça iki boya çözeltisi için de maksimum adsorplama kapasitelerin de artış görülmektedir.

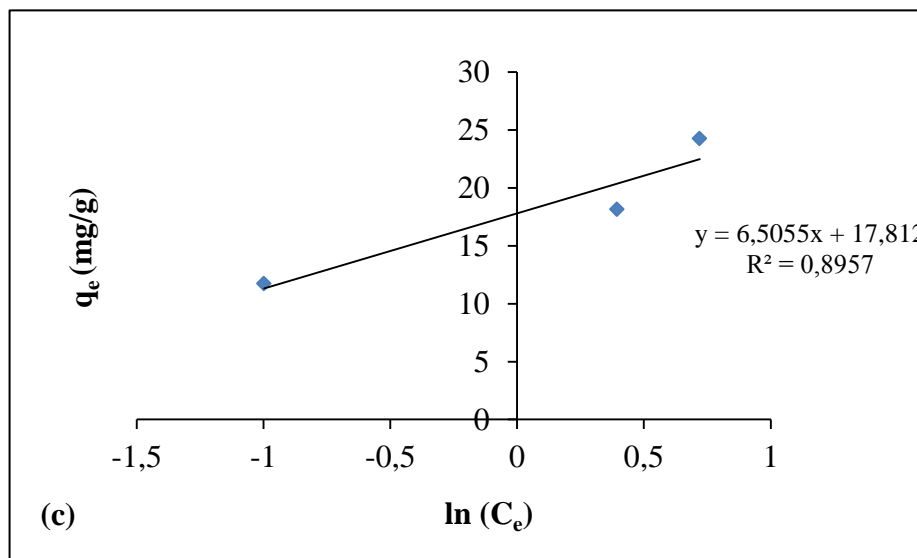
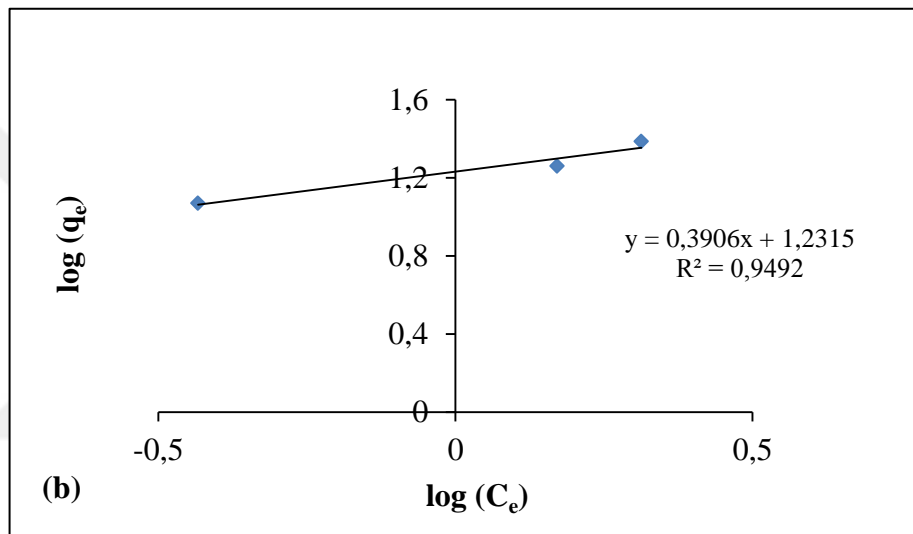
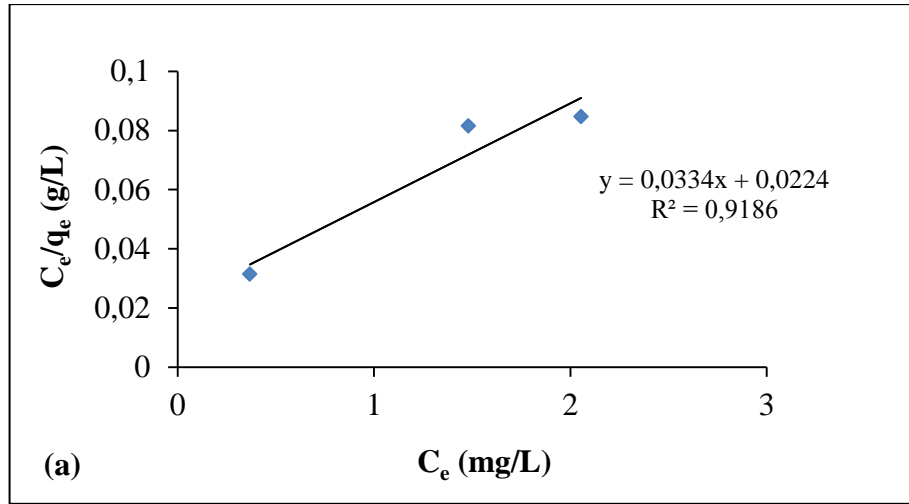
5.6. İzoterm Çalışmaları

İzoterm, sabit sıcaklıktaki bir adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaştığı anda adsorbentin birim kütle başına adsorplayabileceği madde miktarı ve akışkan fazdaki madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon proseslerinin tasarımında ve analizlerinde kullanılan temel araçlardan biridir. Asit ile ön işlem uygulanan talaşın adsorbent olarak kullanıldığı ve başlangıç boya madde konsantrasyonunun adsorpsiyon mekanizmasına etkisinin incelendiği çalışmada elde edilen veriler adsorpsiyon izotermi hesaplanmasında kullanılmıştır. Bu amaçla Langmuir, Freundlich ve Temkin olmak üzere üç farklı izoterm model seçilmiştir. İzoterm hesaplanmasında kullanılan denklemler Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Adsorpsiyon İzotermi	Adsorpsiyon Denklemleri	Kaynaklar
Freundlich İzotermi	$\log(q_e) = \log K_f + 1/n \cdot (\log C_e)$	(Moussavi ve Barikbin, 2010).
Temkin İzotermi	$q_e = K_t \cdot \ln(a_t) + K_t \cdot \ln C_e$	(Moussavi ve Barikbin, 2010).
Langmuir İzotermi	$C_e/q_e = (1/b \cdot q_{\max}) + (C_e/q_{\max})$	(Dawodu vd., 2012; Liu ve Liu, 2008).

Maxilon Red GRL boyası için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.18. Maxilon Red GRL için izoterm modelleri a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin

Çizelge 5.6. Maxilon Red GRL boyar maddesinin H₂SO₄ ile önişlemeden geçmiş çam talaşı ile adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri

İzoterm/Sabitler	Birim	Değer
Langmuir Modeli		
q _{max}	(mg/g)	29.940
b	(L/mg)	1.491
R _L	-	0.0067
R ²	-	0.9186
Freundlich Modeli		
n	(mg/g(L/mg) ^{1/n})	2.560
K _f	(mg/g)	17.041
R ²	-	0.9492
Temkin Modeli		
K _t	(J/mol)	6.5055
a _t	(L/g)	15.456
R ²	-	0.8957

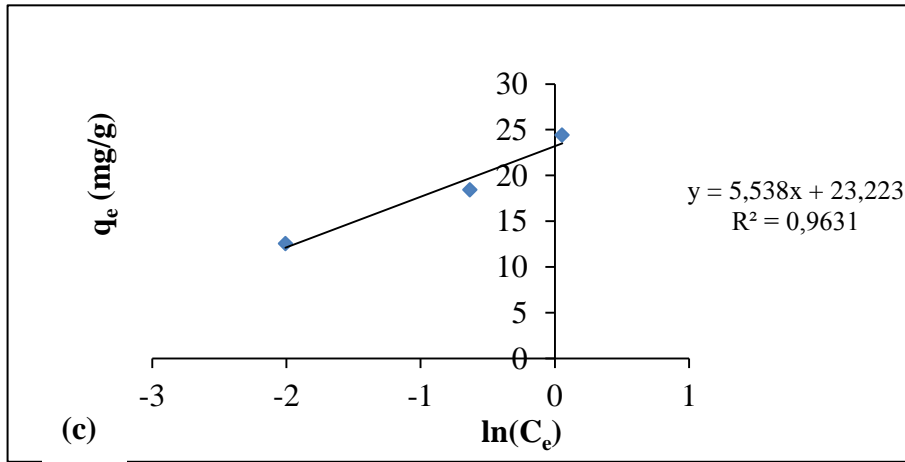
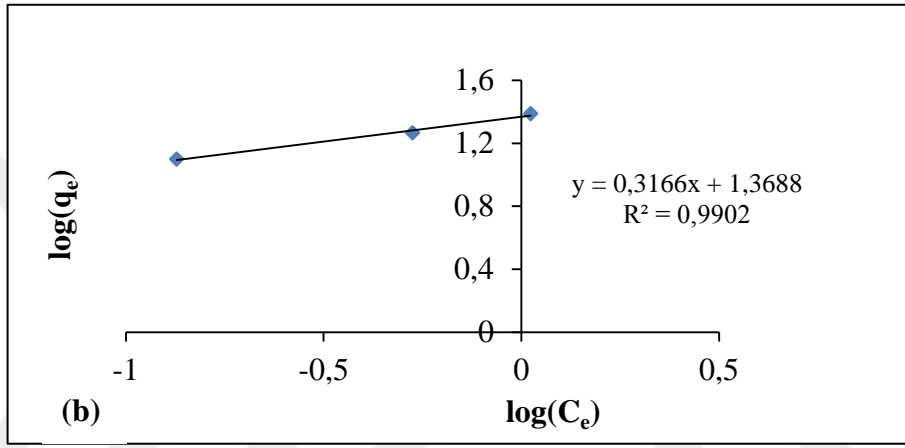
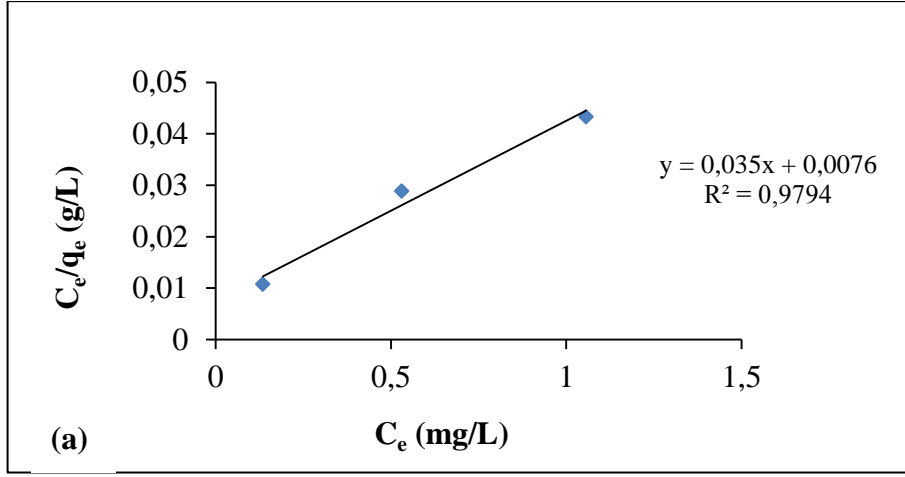
Maxilon Red GRL boyası için izoterm modelleri çalışıldığında regrasyon katsayısı (R²) değerleri Langmuir ve Freundlich izotermi için sırasıyla 0.9186 ve 0.9492 olarak elde edilmiştir (Çizelge 5.6). Deneysel veriler, Maxilon Red GRL boyası için Langmuir ve Freundlich izotermine yüksek korelasyon katsayısı (R²>0.90) ile uyum göstermiştir. Freundlich modelinde n>1 olması adsorbent yüzeyinde çoklu tabaka oluşumuna verinin uygunluğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun tercih edilebilir adsorpsiyon olarak sınıflandırılabilmesi için Freundlich sabiti n, 1-10 arasında değişen değerler alır (Radhika ve Palanivelu, 2006). Maxilon Red GRL için Freundlich sabiti n= 2.560 ve yukarıda belirtilen bir aralıkta olduğundan uyum gösterdiğini desteklemiştir.

Maxilon Red GRL boyasının asidik önişlem uygulanmış talaş üzerine adsorpsiyonunda adsorbentin tercihi, Langmuir modelinden türetilen boyutsuz parametre olan R_L ile de değerlendirilmiştir. R_L= 1/(1+bC₀) formülünden faydalanarak; 0<R_L<1 adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir. 1<R_L ise adsorpsiyon prosesinin elverişli olmadığını, R_L=1 proses sürecinin doğrusal olduğunu, R_L=0 ise adsorpsiyon prosesinin geri dönüşsüz olduğunu ifade eder (Çifçi, 2018). Çizelge 5.6'da hesaplanan verilerden, R_L 0.0067 olarak bulunmuştur. Bu da adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Maxilon Red GRL'nin

kaolinit ile adsorpsiyonunda verilerin 0.994 ve 0.983 korelasyon katsayıları (R^2) ile Langmuir ve Freundlich izotermine birlikte uyum gösterdiği görülmüştür (Karaoğlu vd., 2009).

Maxilon Red GRL boyasının temkin izotermine de 0.8957 korelasyon katsayısı ile kısmen uyduğu görölmektedir. Diğer izotermelerinin korelasyon katsayıları daha yüksek olduğu için daha çok Freundlich izotermine uyum göstermiştir. Temkin izotermi, adsorbent yüzeyindeki tüm moleküllerin sıcaklığının, yüzeyin adsorbat/adsorbent etkileşimi sonucu dolmasına bağlı olarak lineer şekilde azaldığını kabul eder. Maksimum bağlanma enerjisine ulaşıncaya kadar, adsorpsiyon bağlanma enerjilerinin uniform dağılımını ile karakterize edilir.





Şekil 5.19. Basic Yellow 28 için izoterm modelleri a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin

Çizelge 5.7. Basic Yellow 28 boyar maddesinin H₂SO₄ ile önişlemeden geçmiş çam talaşı ile adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri

İzoterm/Sabitler	Birim	Değer
Langmuir Modeli		
q _{max}	(mg/g)	28.571
b	(L/mg)	4.605
R _L	-	0.0022
R ²	-	0.9794
Freundlich Modeli		
n	(mg/g(L/mg) ^{1/n})	3.159
K _f	(mg/g)	23.378
R ²	-	0.9902
Temkin Modeli		
K _t	(J/mol)	5.538
a _t	(L/g)	66.247
R ²	-	0.9631

Basic Yellow 28 boyası için izoterm modelleri çalışıldığında regrasyon katsayısı (R²) değerleri Langmuir ve Freundlich izotermi için sırasıyla 0.9794 ve 0.9902 olarak elde edilmiştir (Çizelge 5.7). Deneysel veriler, Basic Yellow 28 boyası için Langmuir ve Freundlich izotermine yüksek korelasyon sayısı (R²>0.97) uyum göstermiştir. Freundlich modelinde n>1 olması adsorbent yüzeyinde çoklu tabaka oluşumuna verinin uygunluğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun tercih edilebilir adsorpsiyon olarak sınıflandırılabilmesi için Freundlich sabiti n, 1-10 arasında değişen değerler alır (Radhika ve Palanivelu, 2006). Basic Yellow 28 için Freundlich sabiti n=3.159 ve yukarıda belirtilen bir aralıkta olduğundan uyum gösterdiğini desteklemiştir (Çiftçi, 2018).

Basic Yellow 28 boyasının asidik önişlem uygulanmış talaş üzerine adsorpsiyonunda adsorbentini tercihi, Langmuir modelinden türetilen boyutsuz parametre olan R_L ile değerlendirilmiştir. 0<R_L<1 adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir (Çiftçi, 2018; Sarı ve Tuzen, 2008). Çizelge 5.7'de hesaplanan verilerden, R_L 0.0022 olarak bulunmuştur. Bu da adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Basic Yellow 28 boyası adsorpsiyonunda yapılmış bir çalışmada R² değerleri sırasıyla 0.999 ve 0.973 elde edilerek Langmuir ve Freundlich izotermine uyumlu olduğunu kanıtlamıştır (Konicki vd., 2015).

Basic Yellow 28 boyasının temkin izotermine de 0.9631 korelasyon katsayısı ile uyduğu görülmektedir. Diğer izotermelerinin korelasyon katsayıları daha yüksek olduğu için ve en çok da Freundlich izotermine uyum göstermiştir. Temkin izotermi, adsorbent yüzeyindeki tüm moleküllerin sıcaklığının, yüzeyin adsorbat/adsorbent etkileşimi sonucu dolmasına bağlı olarak lineer şekilde azaldđını kabul eder. Maksimum bağlanma enerjisine ulaşıncaya kadar, adsorpsiyon bağlanma enerjilerinin uniform dağılımı ile karakterize edilmektedir. Basic Yellow 28 boyasının temkin izotermi için $K_t = 5.538 \text{ J/mol}$ ve $a_t = 66.247 \text{ L/g}$ olarak elde edilmiştir.



Çizelge 5.8. Langmuir izotermine göre Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyaarı için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

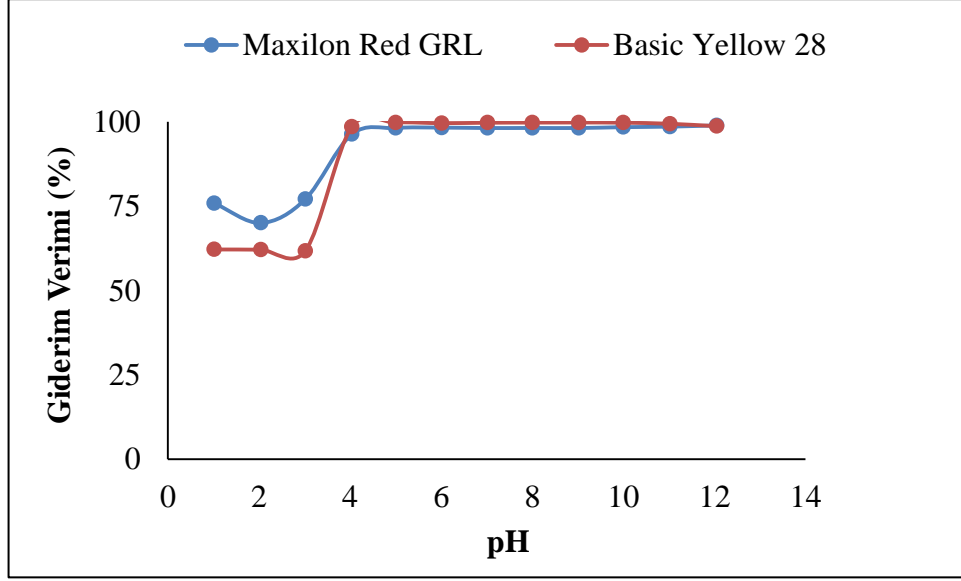
Adsorbent Madde	Boyar Madde	Çalışma Koşulları					q _{max} (mg/g)	Kaynak
		C ₀ (mg/L)	pH	Sıcaklık (°K)	Temas Süresi (dk)			
Meşe Palamutu Nişastası	Maxilon Red GRL	30	6.53	295	180	12.67	(Irinislimane vd., 2017).	
Ceviz Kabuğu	Maxilon Red GRL	80	5.5-6	318	150	62.96	(Deniz, 2014).	
Klinoptilolit	Basic Yellow 28	14	5.83	303	100	52.9	(Yener vd., 2006).	
Sorghum Nişastası	Maxilon Red GRL	30-40	6.7	295	180	16.75	(Irinislimane vd., 2017).	
Fe@ Grafit Partikül Kabuk	Basic Yellow 28	40	7	303	180	52.36	(Konicki vd., 2012).	
Atık Bor	Basic Yellow 28	35	5.7-6	308	125	75.0	(Olgun ve Atar, 2009).	
Bentonit	Maxilon Red GRL	50	4.5-5	310	100	33.784	(Koyuncu, 2009).	
Kalsine Edilmiş Yumurta Kabuğu	Basic Yellow 28	20	6	308	100	16.41	(Konicki vd., 2018).	
Patates Nişastası	Maxilon Red GRL	30	6.45	298	170	28.57	(Irinislimane vd., 2017).	
Asitle önişlemlı çam talaşı	Maxilon Red GRL	100	5.7-6.0	298	180	29.940	Mevcut Çalışma	
Asitle önişlemlı çam talaşı	Basic Yellow 28	100	5.6-5.8	298	240	28.571	Mevcut Çalışma	

Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin farklı adsorbent maddeler kullanılarak adsorpsiyonundan elde edilen maksimum adsorplama kapasiteleri Çizelge 5.8’de verilmiştir. Çizelge 5.8 incelendiğinde, diğer farklı adsorbentlere göre yüksek başlangıç konsantrasyonunda dahi iyi sonuçlar alındığı görülmektedir.

5.7. pH’ın Etkisi

Sulu çözeltilerin pH’ ısı adsorpsiyon sistemi ile renk giderimi üzerinde en etkili parametrelerden birisidir. Adsorpsiyon ile renkli sulardan boyar madde giderilmesinde çözeltilerin pH’ları hem boyar maddenin kimyasal davranışını hem de adsorbent maddenin davranışını etkilemektedir. pH’ın başka bir önemi ise hidrojen iyonlarının adsorbent madde tarafından adsorplanmasından veya pH’ın iyonizasyon etkisinin artmasından kaynaklanabilmektedir (Jialong, 2007).

Maxilon Red GRL boyar maddesinin kendi doğal pH değeri 5.7-6.0 iken, Basic Yellow 28 boyar maddesinin kendi doğal pH değeri ise 5.6-5.8 arasındadır. İki boyar madde için de ayrı ayrı elde edilmiş çalışma koşulları kullanılmıştır. Maxilon Red GRL için 180 dk temas süresi, 500 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 8 g/L adsorbent dozajında çalışılmıştır. Basic Yellow 28 için 240 dk temas süresi, 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 8 g/L adsorbent ile çalışılmıştır. Boya çözeltilerinin pH’ı 0.1 M NaOH ve HCl ile 1-12 arasında ayarlanarak pH’ın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir.

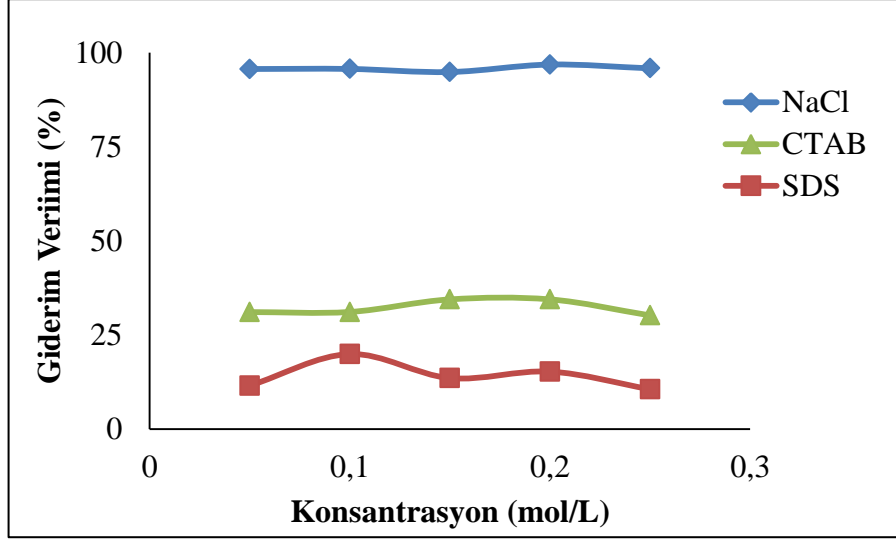


Şekil 5.20. pH'ya bağlı olarak giderim verimindeki değişim

Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin asit ile ön işlem yapılmış çam talaşı adsorbenti ile adsorpsiyonu için pH etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.20'de verilmiştir. pH 3-4 arasında iki boya için de giderim verimi artmış, pH 4'den sonra verimde belirgin bir değişiklik izlenmemiştir. Bundan sonraki deneylerde iki boyar maddenin de kendi doğal pH değerleri 4' den büyük olduğu için, herhangi bir pH ayarı yapılmadan çözeltinin kendi doğal pH değerinde deneylere devam edilmiştir.

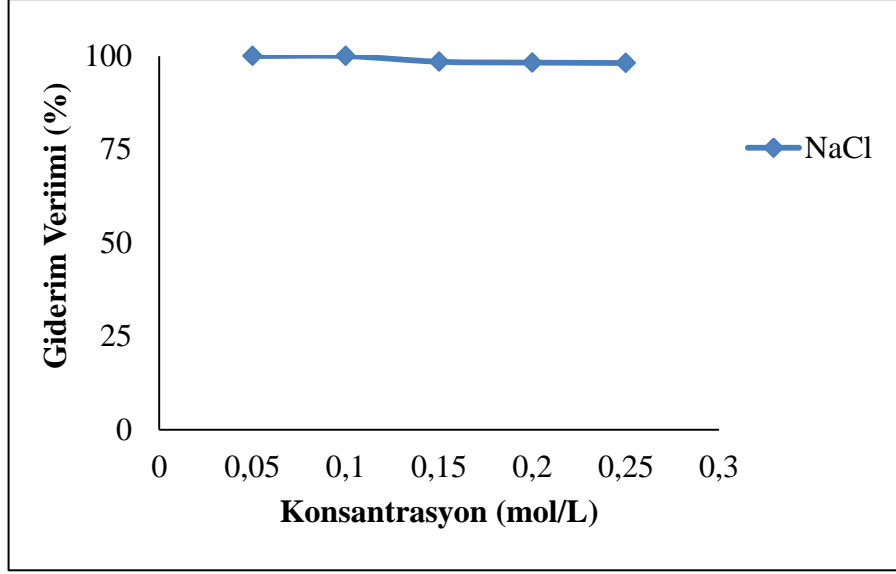
5.8. İyonik Kuvvetin Etkisi

İyonik yükün boya adsorpsiyonu üzerindeki etkisi çok karmaşıktır. Çözelti içindeki tuz (Na^+) varlığı okside yüzey ve boya moleküllerindeki karşıt yükler arasında elektrostatik etkileşimi ortaya çıkarabilir. Sonuçta NaCl konsantrasyonundaki artış ile adsorbe olan boya miktarı da azalır (Rida vd., 2013). Bu nedenle, sulu çözeltiden boyanın uzaklaştırılmasında iyonik yükün etkisini belirlemek için bir çalışma yapılmıştır.



Şekil 5.21. Maxilon Red GRL boyasının adsorpsiyonu üzerine iyonik kuvvetin etkisi.

Sucul çözeltide asitle önışlemeden geçmiş çam talaşı ile Maxilon Red GRL boyasının adsorpsiyonu üzerine iyonik yükün etkisi Şekil 5.21’de görüldüğü üzere 3 farklı madde ile çalışılmıştır. Tuzların ve tekstil atıksuyu içinde bulunan sürfaktantların etkisini belirlemek için NaCl, SDS ve CTAB seçilmiştir. Ayrıca diğer bir sürfaktant Triton X-100’ün etkisi % v/v olarak 0.5-2.5 aralığında çalışılmıştır. Ortamda bulunan NaCl iyonları Maxilon Red GRL giderim verimi üzerine önemli bir etki yapmazken, SDS ve CTAB varlığında giderim verimi oldukça düşmüştür (Şekil 5.21). Şekilde gösterilmemiştir ancak çözeltideki Triton X-100 varlığı da (% 0.5 v/v oranında ekleme Maxilon Red GRL giderimi % 94.15, % 2.5 v/v eklemede verim % 87.44) Maxilon Red GRL boyasının adsorpsiyon veriminin azalmasına neden olmuştur.



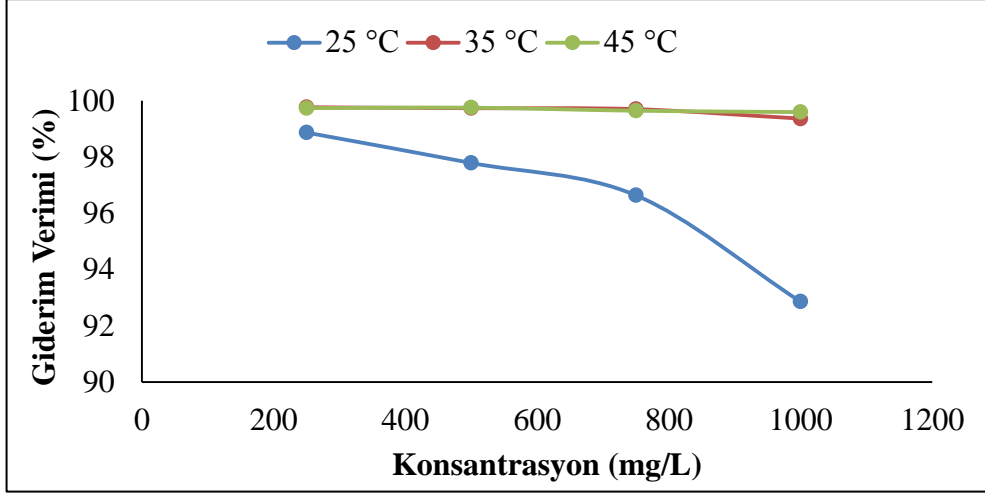
Şekil 5.22. Basic Yellow 28 boyasının adsorpsiyonu üzerine iyonik kuvvetin etkisi.

Basic Yellow 28 boyasının uzaklaştırılmasında iyonik kuvvetin etkisini belirlemek için de bir çalışma yapılmıştır. Çam talaşının adsorpsiyon performansı NaCl (0.05-0.25 M) ve Triton X-100 (% v/v olarak 0.5-2.5 aralığında) varlığında değerlendirilmiştir. Şekil 5.22’de görüldüğü gibi boya çözeltisi içine eklenen NaCl, ortamdaki boyanın adsorplanmasında herhangi bir azalmaya sebep olmamıştır. Ortama eklenen Triton X-100 (noniyonik sürfaktan) boyanın adsorpsiyonunu az da olsa etkilemiş ve % 2.5 v/v Triton X-100 ilavesinde giderim verimi % 99’dan % 84’lere kadar azalmıştır.

5.9. Sıcaklığın Etkisi

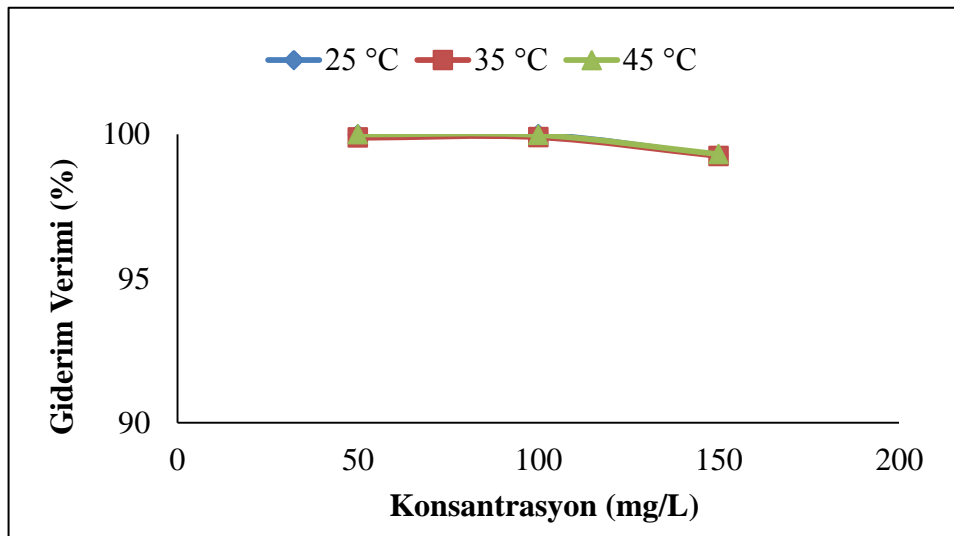
Adsorpsiyon sistemlerinde sıcaklık önemli bir parametre olup adsorpsiyonun gerçekleşme hızını da etkilemektedir. Adsorpsiyon sıcaklığa bağlı olarak ekzotermik ve endotermik olarak gerçekleşebilmektedir.

Genellikle adsorpsiyonun hızının artması için sıcaklığın da yüksek olması gerektiği bilinmektedir. Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyalarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortam sıcaklığının etkisi 25°C, 35°C ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.23’de görülmektedir.



Şekil 5.23. Sıcaklığa bağlı olarak Maxilon Red GRL giderim verimleri

Şekil 5.23 incelendiğinde sıcaklıktaki artışın Maxilon Red GRL adsorpsiyonunda çok etkili olmadığı görülmektedir. 1000 mg/L gibi yüksek bir konsantrasyonda 25°C sıcaklıktaki giderim verimi % 92.85 iken, sıcaklık 45°C olduğunda % 99.6 giderim verimine ulaşılmıştır. Daha düşük konsantrasyonlarda elde edilen sonuçlar neredeyse aynıdır. Bu nedenle sıcaklık artışının adsorpsiyon üzerinde çok fazla etkili olduğu söylenemez.



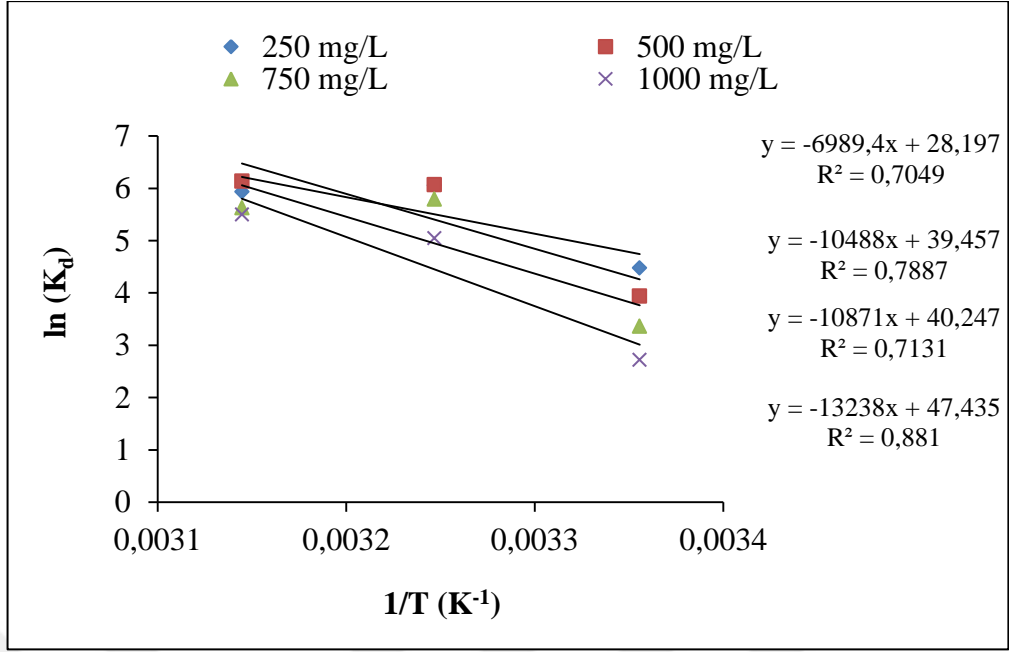
Şekil 5.24. Sıcaklığa bağlı olarak Basic Yellow 28 giderim verimleri

Şekil 5.24’de Basic Yellow 28 boyar maddesinin uzaklaştırılmasında sıcaklık etkisine bakıldığında ise sıcaklık artışıyla giderim veriminde anlamlı bir değişim olmadığı görülmektedir. Her iki boya ile de yapılan çalışmalarda sıcaklık artışının giderim verimini önemli oranda etkilemediği görülmüştür. Bu nedenle çalışmalara 25°C’de devam edilmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

5.10. Adsorpsiyon Termodinamik Çalışmaları

Bu bölümde çam talaşı adsorbenti ile Basic Yellow 28 ve Maxilon Red GRL boyar maddelerinin adsorpsiyonu çalışmalarında sıcaklık etkisinin termodinamik açıdan incelemesi yapılmıştır. Adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi, entalpi değişim farkı, serbest enerjisi ve denge sabitlerinin belirlenip adsorpsiyon olayının termodinamik olarak incelenmesi gerekmektedir (Tan vd., 2008).

Termodinamik çalışmalarda 298, 308 ve 318 K olmak üzere üç farklı sıcaklık kullanılmıştır. K_d ’ye karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde, ΔH° ve ΔS° değerleri, $\ln(K_d)$ ve $1/T$ grafiğinin eğiminden ve kesişiminden hesaplanmıştır. Maxilon Red GRL boyasına ait termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° , ΔS°) Çizelge 5.9’da verilmiştir. Maxilon Red GRL boyası için belirtilen sıcaklıklarda 250-500-750-1000 mg/L konsantrasyonlarda termodinamik çalışmalar yapılarak sonuçlar Şekil 5.25’de verilmiştir.



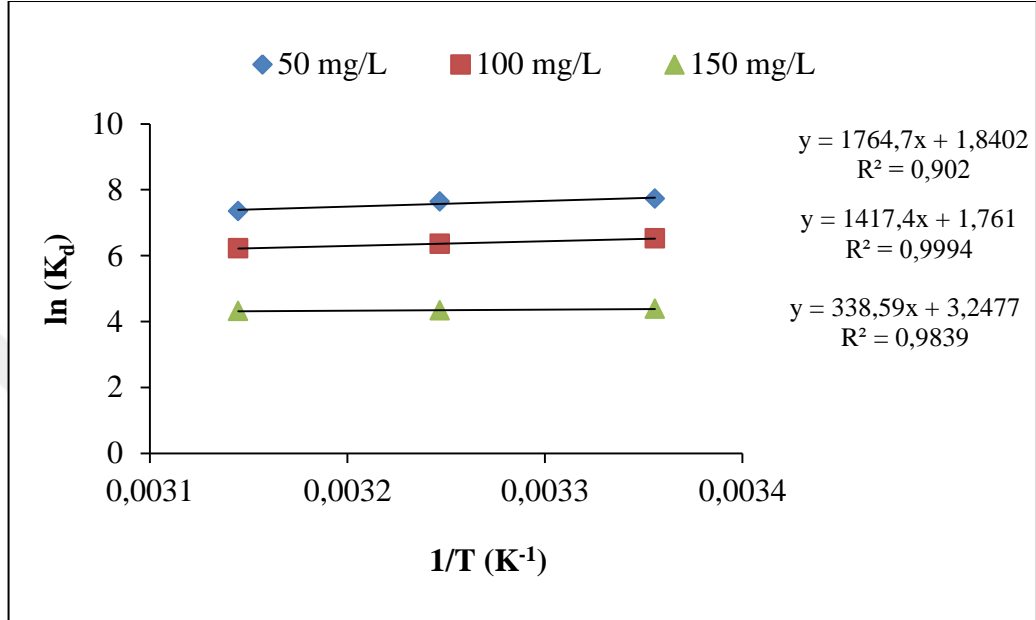
Şekil 5.25. Maxilon Red GRL için adsorpsiyon termodinamiği

Çizelge 5.9. Maxilon Red GRL için termodinamik parametreleri

C _o (mg/L)	ΔG° (kJ/mol)			ΔS° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)
	298 K	308 K	318 K		
250	-11.751	-14.095	-16.440	0.234	58.113
500	-10.561	-13.842	-17.122	0.328	87.202
750	-9.334	-12.680	-16.027	0.335	90.387
1000	-7.463	-11.407	-15.351	0.394	110.067

ΔH° 'ın pozitif değeri adsorpsiyonunun endotermik doğasını göstermektedir. Çizelge 5.9'da görüldüğü üzere entalpi (ΔH°) değerleri 40 kJ/mol'den büyük olduğu için adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bir bağın oluştuğu (kemisorpsiyon) yani kuvvetli bir etkileşimin olduğu anlaşılmaktadır. Tüm sıcaklıklarda, Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) değerleri, Maxilon Red GRL boyasının çam talaşı üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve termodinamik olarak elverişli olduğunu teyit ederek negatif bir değer vermiştir. ΔG° değerleri negatif ise, adsorpsiyonun, endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir (Li vd., 2008).

Basic Yellow 28 boyası için yukarıda belirtilen sıcaklıklarda 50, 100 ve 150 mg/L konsantrasyonlarda termodinamik incelemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.26'da verilmiştir.



Şekil 5.26. Basic Yellow 28 için adsorpsiyon termodinamiği

Çalışması yapılan, Basic Yellow 28 boyar maddesinin çam talaşı ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik parametreleri Çizelge 5.10'da verilmiştir.

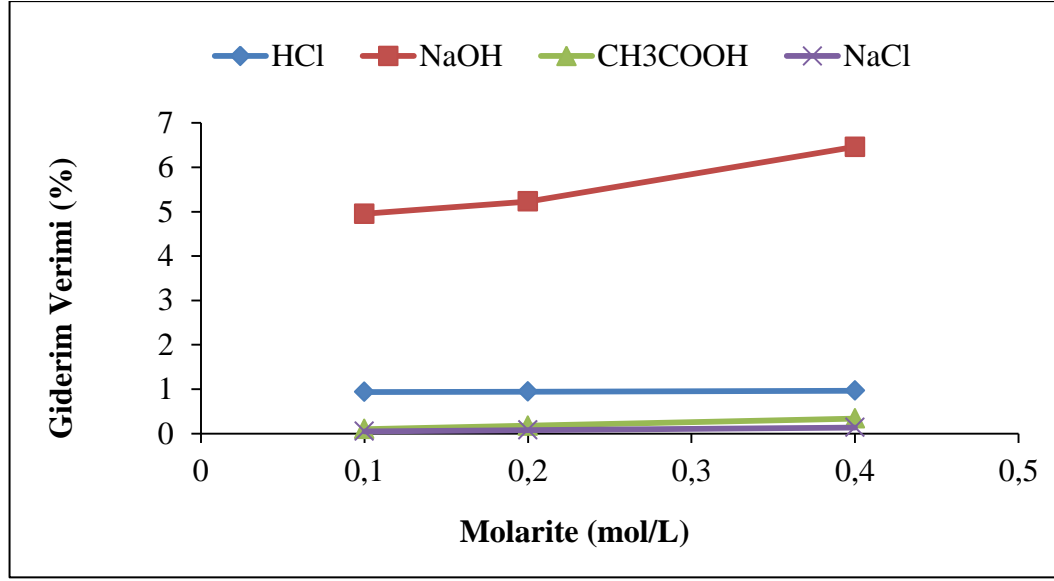
Çizelge 5.10. Basic Yellow 28 için termodinamik parametreleri

C _o (mg/L)	ΔG° (kJ/mol)			ΔS° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)
	298 K	308 K	318 K		
50	10.113	9.960	9.807	0.015	14.673
100	7.422	7.275	7.129	0.015	11.785
150	-5.232	-5.502	-5.772	0.027	2.815

Mevcut çalışmalar ile benzer özellik gösteren başka bir çalışmada sıcaklık artışı ile ΔG° değerinin düştüğü, düşük bir itme gücünün; daha düşük bir adsorpsiyon kapasitesi ile sonuçlandığı da gözlenmiştir (Tan vd., 2008). Standart entropi değişiminin (ΔS°) pozitif değeri adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzünde serbestlik derecelerinin arttığını gösterir. Ayrıca adsorbent üzerine Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 adsorpsiyonun tercih edilebilir olduğunu da göstermektedir. Basic Yellow 28 boyası için entalpi (ΔH°) değerleri incelendiğinde adsorbent ve boya molekülleri arasında fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği net bir şekilde görülmektedir.

5.11. Kesikli Sistemde Desorpsiyon ve Adsorbentın Yeniden Kullanılabilirliği

Desorpsiyon, katı yüzeyinde tutunan taneciklerin yüzeyden salınmasıdır. Bir adsorbentın geri kazanımı ekonomik bir teknoloji için en önemli özelliktir (El Boujaady vd., 2017; Kiran ve Kaushik, 2008). Bu amaçla ilk olarak asit ön işlem uygulanmış çam talaşları Maxilon Red GRL boya ile yüklendi. 180 dakikalık adsorpsiyon denge süresinden sonra adsorbent madde santrifüjle ayrıldı ve sıvıdaki boya konsantrasyonu spektrofotometre ile ölçüldü. Böylece boyanın ne kadarının adsorbent maddesine tutunduğu belirlenmiş oldu. Maxilon Red GRL boyasının desorpsiyonu, 0.1- 0.2- 0.4 M NaOH, NaCl, HCl ve CH₃COOH çözeltileri gibi farklı çözücüler kullanılarak kontrol edilmiştir. Bu çözeltilerin Maxilon Red GRL boyası için geri kazanım verimliliği Şekil 5.27’de verilmiştir.



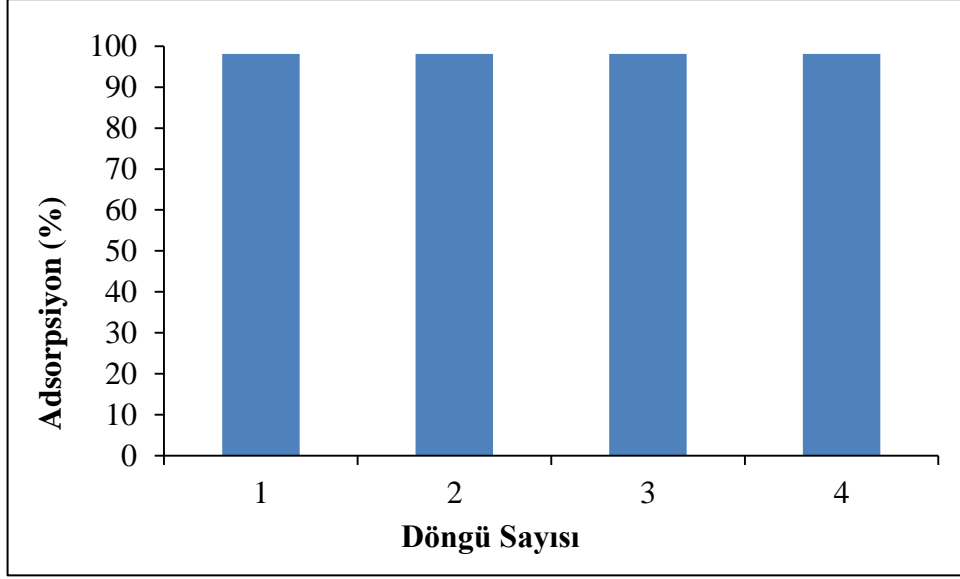
Şekil 5.27. Farklı ayrıştırıcı ajanlar kullanılarak çam talaşından Maxilon Red GRL boyasının desorpsiyonu

Sonuçlar tükenen/doygun adsorbent materyalin rejenerasyonunun 0.4 M NaOH çözeltisinde uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Kullanılan diğer maddelerle desorpsiyon verimi % 1-2'yi geçememiştir. Üstelik bu sonuçlar 48 saatlik desorpsiyon işlemi sonrasında elde edilmiştir.

$$\text{Desorpsiyon (\%)} = (C_{\text{des}}/C_{\text{ads}}) \times 100 \quad [5.5]$$

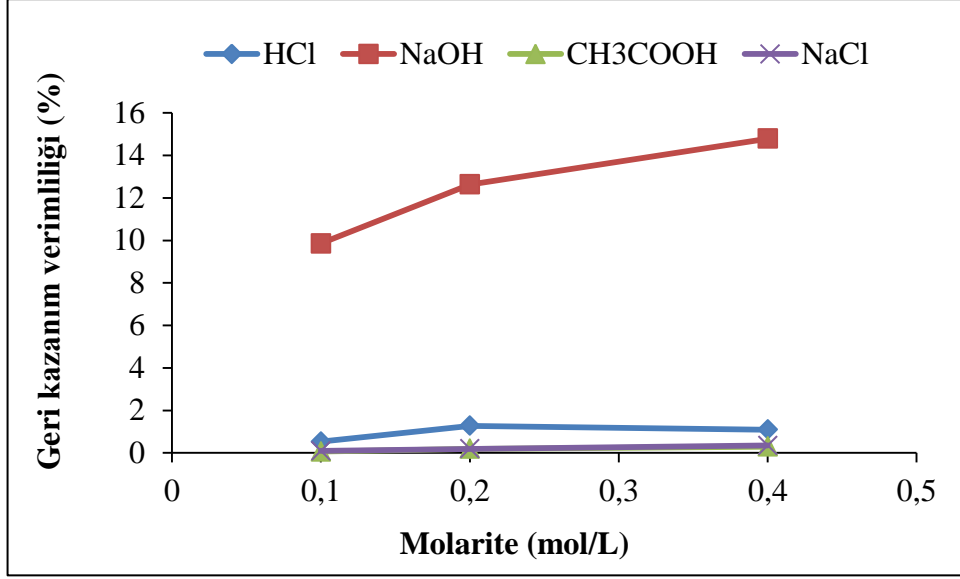
Burada: C_{des} ve C_{ads} sırasıyla boyanın desorbe ve adsorbe olan konsantrasyonlarıdır (mg/L). Maxilon Red GRL için desorpsiyon verimliliği % 6.6 olarak elde edilmiştir.

Adsorpsiyon verimi, her bir adsorbanın ilk kullanımı ile karşılaştırılmıştır. Dört döngü sonunda adsorpsiyon veriminde belirgin anlamda azalma olmamıştır. Adsorpsiyon verimindeki değişim Şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.28. Rejenerasyon sonunda Maxilon Red GRL boyasının adsorpsiyon verimindeki değişim

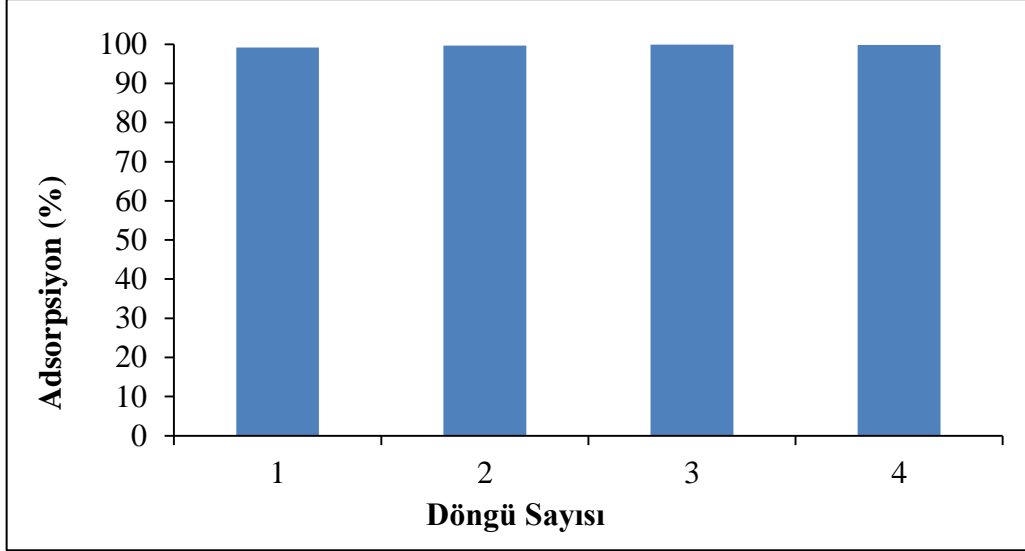
Basic Yellow 28 boyasının desorpsiyonu için asit ön işlem uygulanan çam talaşı ile 240 dakika denge süresi boyunca adsorpsiyon yapıldı ve talaş Basic Yellow 28 boyası ile yüklendi. Adsorbent madde santrifüjle ayrıldı ve sıvıdaki boya konsantrasyonu spektrofotometre ile ölçüldü. Böylece boyanın adsorbent maddesine ne kadar tutunduğu belirlenmiş oldu. Basic Yellow 28 boyasının desorpsiyonu, 0.1-0.2- 0.4 M NaOH, NaCl, HCl ve CH₃COOH çözeltileri gibi farklı çözücüler kullanılarak incelenmiştir. Kullanılan çözeltiler ile Basic Yellow 28 boyası için geri kazanım verimliliği Şekil 5.29'da verilmiştir.



Şekil 5.29. Farklı ayrıştırıcı ajanlar kullanılarak çam talaşından Basic Yellow 28 boyasının desorpsiyonu

Basic Yellow 28 boyası için desorpsiyon verimliliği %17.36 olarak elde edilmiştir. Dört döngü sonunda adsorpsiyon veriminde belirgin anlamda azalma olmamıştır. Sonuçlar Basic Yellow 28 boyası için adsorbent maddenin, tekrarlı olarak kullanılabilir olduğunu göstermiştir (Şekil 5.30).

Her iki boya için de desorpsiyon (%) oranı düşük kaldığı halde döngüler boyunca adsorpsiyon (%) veriminde belirgin bir azalma görülmemiş, adsorbent madde adsorplamaya devam etmiştir.



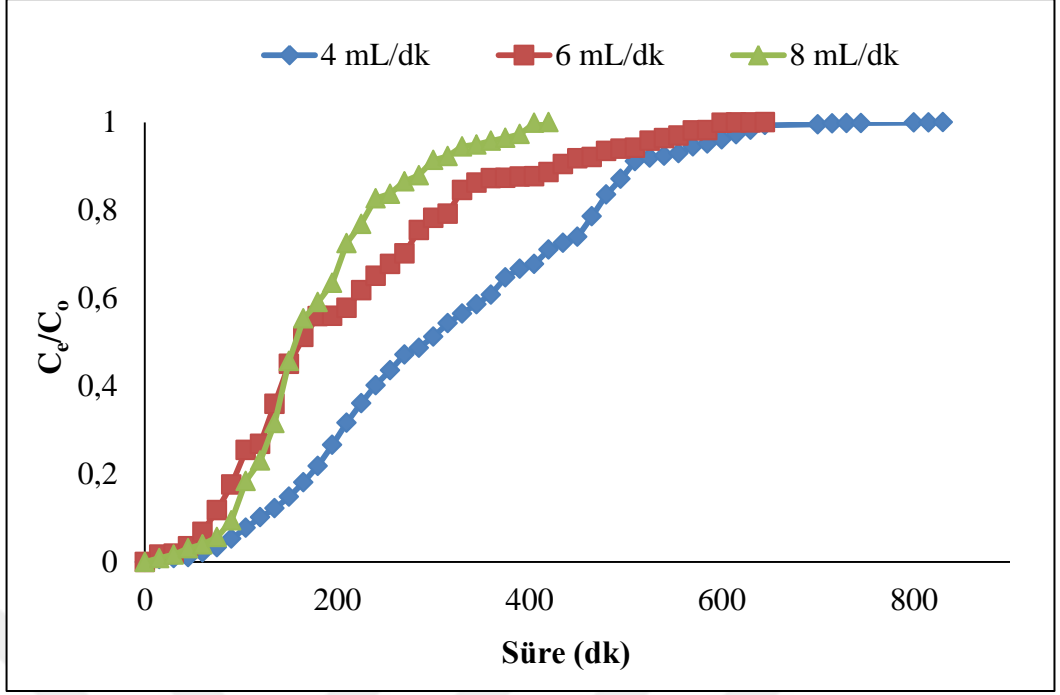
Şekil 5.30. Rejenerasyon sonunda Basic Yellow 28 boyasının adsorpsiyon verimindeki değişim

5.12. Sürekli Sistem: Kolon Çalışmaları

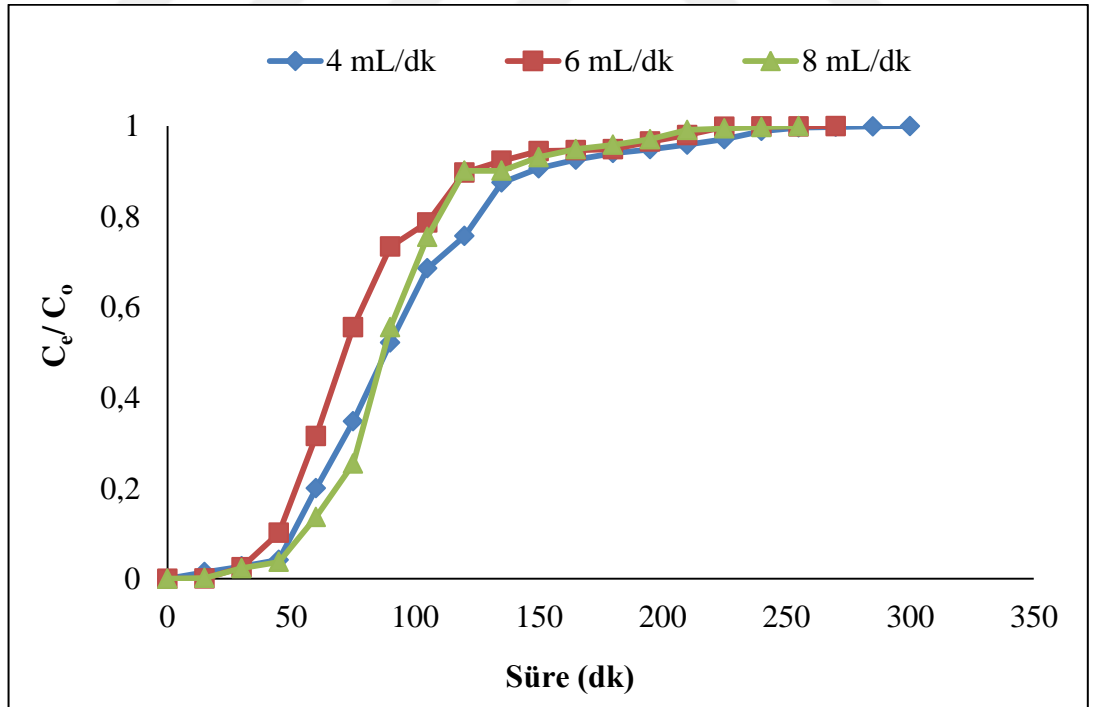
Adsorpsiyon sistemi ile atıksulardan renk uzaklaştırılmasında kolon sistemleri yaygın yöntemlerden biridir. Sabit yatak sistemi olduğundan yüksek verim sağlaması, kolay uygulanabilir olması ve laboratuvar deneylerinde ölçeklendirilebilmelerinden dolayı tercih edilmektedir (Banerjee vd., 2016; Cheknane vd., 2010; Taty-Costodes vd., 2005). Bu çalışmada katyonik boya grubunda yer alan Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddeleri ile hazırlanmış sulu çözeltilerin sabit yataklı kolon sistemi ile arıtılması çalışılmıştır.

5.12.1. Akış Hızlarının Etkisi

Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin sürekli sistem adsorpsiyon ile gideriminde akış hızının etkisi araştırılmıştır. Sürekli sistem koşullarında 4 mL/dk, 6 mL/dk ve 8 mL/dk olmak üzere üç farklı akış hızında çalışılmış elde edilen sonuçlar Şekil 5.31 ve 5.32’de verilmiştir.



Şekil 5.31. Maxilon Red GRL boyası için farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.32. Basic Yellow 28 boyası için farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri

Akış hızlarının yüksek olmasında adsorbent maddesi de kısa sürede doygunluğa ulaşmaktadır (Jain ve Gogate, 2018). Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddeleri için akış hızları etkisine bakıldığında akış hızları artması durumunda adsorbent maddenin doygunluğa ulaşma süresi de kısalmıştır ve kırılma noktasına nispeten daha kısa sürede ulaşılmıştır. Bu da kırılma eğrisinin daha düzgün ve dik olmasına neden olmuştur. Uygun akış hızı olarak 6 mL/dk seçilmiş ve diğer sürekli sistem çalışmalarına devam edilmiştir. Akış hızlarına bağlı kırılma eğrisi parametreleri Çizelge 5.11’de verilmiştir.

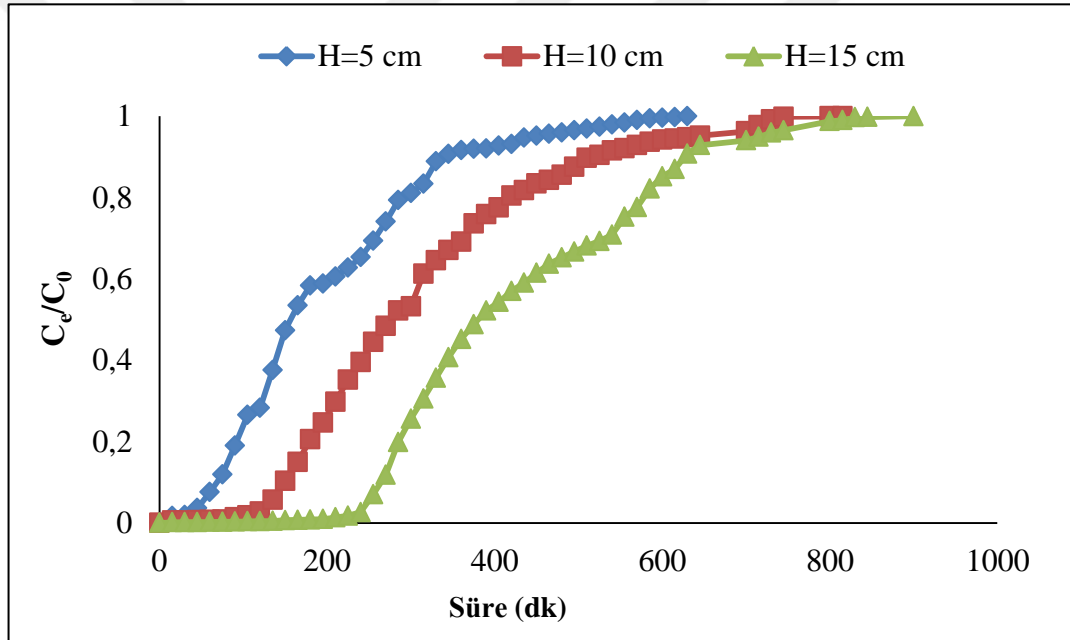
Çizelge 5.11. Akış hızına bağlı olarak kırılma eğrisi parametreleri

Maxilon Red GRL					Basic Yellow 28				
H	Q	C₀	Süre	q_e	H	Q	C₀	Süre	q_e
(cm)	(mL/dk)	(mg/L)	(dk)	(mg/g)	(cm)	(mL/dk)	(mg/L)	(dk)	(mg/g)
5	4	50	845	674.146	5	4	50	300	61.334
5	6	50	630	434.481	5	6	50	270	65.695
5	8	50	450	431.785	5	8	50	255	105.909

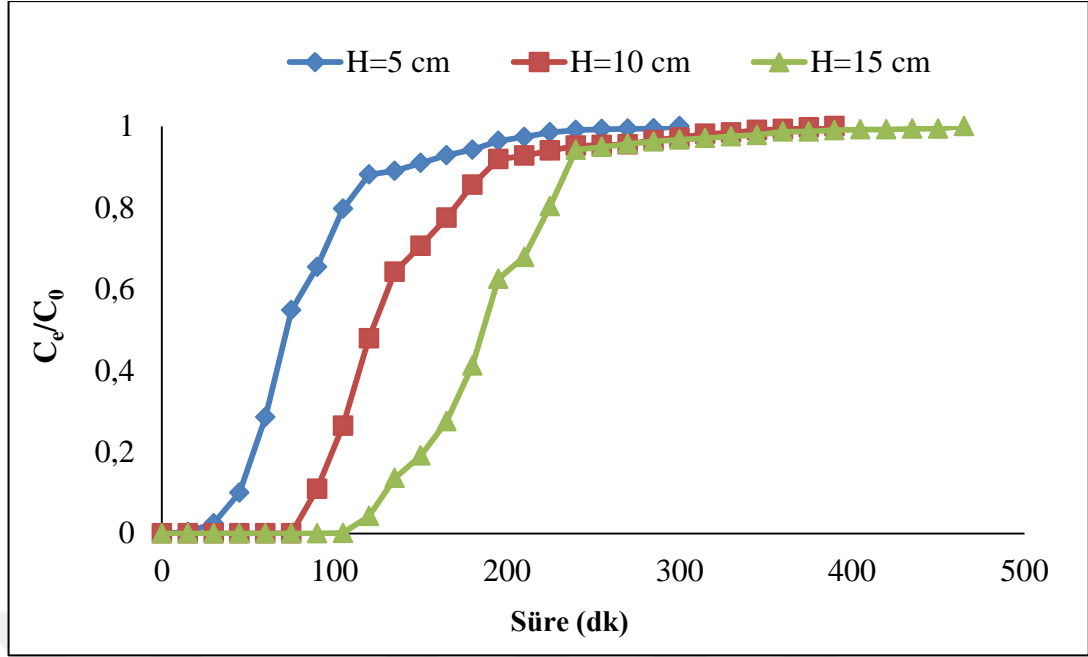
Etkili bir adsorpsiyon için kolon içinde boya moleküllerinin kalış süresi oldukça önemli olduğundan her sorpsiyon prosesinde belirli bir eşik süre vardır. Bu eşik değerinin altında boya moleküllerinin adsorbent gözeneklerine difüzyonu için yeterli süre sağlanamayacağı için denge kurulmadan önce boya molekülleri kolonu terk edecektir (Zhao vd., 2014). Çizelge 5.11’den görüldüğü üzere akış hızı 4 mL/dk’dan 8 mL/dk’a arttıkça kolon adsorpsiyon kapasitesi (q_e) Maxilon Red GRL için 674.146 mg/g’dan 431.785 mg/g’a azalmış, Basic Yellow 28 için ise 61.334 mg/g’dan 105.909 mg/g’a yükselmiştir. Benzer sonuçlar, modifiye edilmiş buğday samanı kullanılarak Metilen mavisi giderimi için de bildirilmiştir (Zhang vd., 2011). Aktive edilmiş *Prunus Dulcis* kullanılarak Acid Green 25 gideriminde de benzer sonuçlar alınmıştır (Jain ve Gotate, 2018).

5.12.2. Adsorbent Yüksekliğinin Etkisi

Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 katyonik boyar maddelerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında üç farklı yatak yüksekliğinin (5 cm, 10 cm, 15 cm) etkisi incelenmiştir. Başlangıçta her farklı yükseklik için arıtım sabit olup zamanla adsorbentin etkisi azalarak verim değeri düşmekte belirli bir süre sonunda da dengeye ulaşmakta ve giriş konsantrasyonu ile çıkış konsantrasyonu eşit olmaktadır. Şekil 5.33'de ve Şekil 5.34'de sırasıyla Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddeleri için 5, 10 ve 15 cm adsorbent ile oluşturulmuş yatak yüksekliğinde C_t/C_0 değerlerinin grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.33. Maxilon Red GRL boyası için farklı adsorbent yüksekliklerinde elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.34. Basic Yellow 28 boyası için farklı adsorbent yüksekliklerinde elde edilen kırılma eğrileri

İki boyar madde için de adsorbent maddenin doygunluğa ulaşma süresi yatak yüksekliği arttıkça artmaktadır. Ancak Maxilon Red GRL giderimi daha fazla zaman alırken, Basic Yellow 28 gideriminde daha kısa sürede adsorbent doygunluğa ulaşmaktadır. Yatak yüksekliğine bağlı olarak kırılma eğrisi parametreleri Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Yatak yüksekliğine bağlı olarak kırılma eğrisi parametreleri

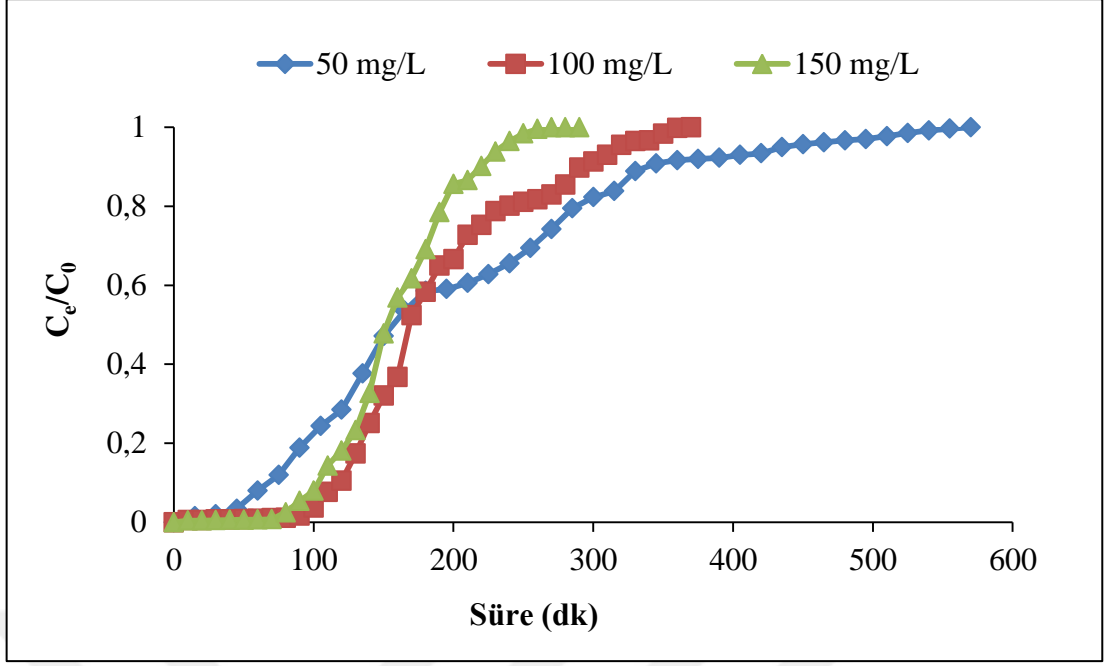
Maxilon Red GRL					Basic Yellow 28				
H	Q	C ₀	Süre	q _e	H	Q	C ₀	Süre	q _e
(cm)	(mL/dk)	(mg/L)	(dk)	(mg/g)	(cm)	(mL/dk)	(mg/L)	(dk)	(mg/g)
5	6	50	630	434.481	5	6	50	270	65.695
10	6	50	800	479.642	10	6	50	300	94.041
15	6	50	900	554.023	15	6	50	480	107.238

Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddeleri için yatak yüksekliğinin artması durumunda q_e değerleri de artış göstermiştir. İki boyar maddenin sulu çözeltilerden giderilmesinde 2.4 g adsorbente karşılık gelen 10 cm yatak yüksekliğinde çalışmalara devam edilmesine karar verilmiştir. Bu değerlere karşılık Maxilon Red GRL için adsorpsiyon kapasitesi 483.319 mg/g iken, Basic Yellow 28 için 94.041 mg/g olarak elde edilmiştir.

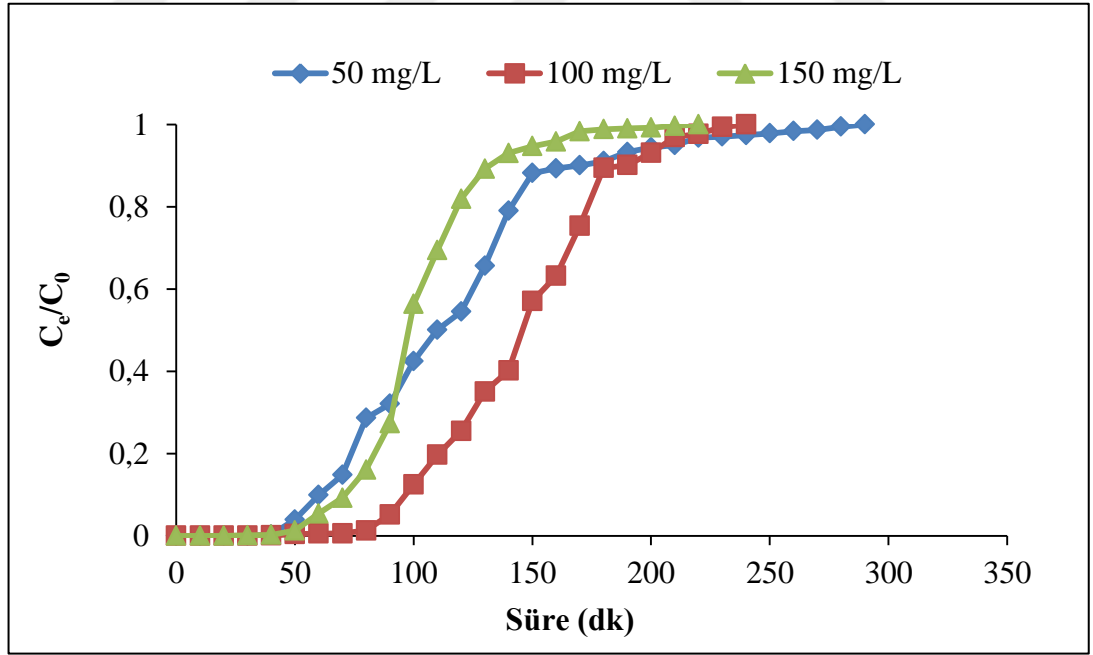
5.12.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin kolon sisteminde adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında konsantrasyon etkisine bakmak amacıyla 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L konsantrasyonlarda deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Önceki kolon çalışmalarından elde edilen en iyi şartlar olan; 6 mL/dk akış hızı, 10 cm asit ile ön işlemlenmiş çam talaşı ile oluşturulmuş yatak yüksekliği ve doğal pH ve sıcaklık değerlerinde konsantrasyon etkisine bakılmıştır. 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L boya çözeltileri ile çalışarak sonuçlar Şekil 5.35’de ve Şekil 5.36’de verilmiştir.



Şekil 5.35. Maxilon Red GRL boyası için farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.36. Basic Yellow 28 boyası için farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen kırılma eğrileri

İki boyar madde için de başlangıç boya konsantrasyonu etkisine bağlı olarak kırılma eğrisi parametreleri Çizelge 5.13’de verilmiştir.

Çizelge 5.13. Başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak kırılma eğrisi parametreleri

Maxilon Red GRL					Basic Yellow 28				
H	Q	C_o	Süre	q_e	H	Q	C_o	Süre	q_e
(cm)	(mL/dk)	(mg/L)	(dk)	(mg/g)	(cm)	(mL/dk)	(mg/L)	(dk)	(mg/g)
10	6	50	800	479.642	10	6	50	300	94.041
10	6	100	370	483.319	10	6	100	120	138.147
10	6	150	290	497.931	10	6	150	110	140.406

Yüksek başlangıç konsantrasyonunda boya gözeneklere daha kısa sürede temas ederek adsorbent yatağının erken doygunluğa ulaşmasına sebep olmaktadır. Çizelge 5.13 incelendiğinde iki boyar madde için de başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorbentin doygunluğa ulaşma süresi kısılırken, adsorpsiyon kapasitelerinde artış gözükmektedir. Buna benzer bir durum, metilen mavisi boyasının aktive edilmiş bitümlü kömür bazlı adsorbent kullanılarak gideriminde de görülmüştür (El Qada vd., 2006).

5.12.4. Sürekli Sistemde Farklı Modellerin İncelenmesi

Sürekli sistem kolon deneyleri için sıklıkla kullanılan üç farklı model bulunmaktadır. Bunlar; Thomas Model, Yoon-Nelson Model ve Adams-Bohart Model’ dir.

Thomas Modelin temel varsayımları vardır (Regti vd., 2017). Bunlar; Sabit yatak kolonunda ihmal edilebilir aksenel ve radyal dispersiyon, Langmuir izotermi dengede tutan ikinci dereceden reaksiyon hızıyla adsorpsiyonun açıklanması, sabit sütun boşluk kesrinin olması, adsorbentin (katı faz) ve boyanın (sıvı faz) fiziksel özellikleri, izotermal ve izobarik koşulları, kütle transfer işlemi sırasında partikül

difüzyonu ve dış ortamın ihmal edilebilir olduğu varsayılmaktadır. Thomas Modelinin doğrusallaştırılmış şekli aşağıdaki gibidir (Dolphen vd., 2007).

Adams-Bohart modeli, kırılma eğrisinin başlangıç kısmının açıklaması için kullanılır. Bu yaklaşım, bir yarı-kimyasal kinetik hız ifadesi kullanarak doyma konsantrasyonu (N_0) ve kinetik sabiti (k_{AB}) gibi karakteristik parametrelerin tahminine odaklanmıştır. İfade aşağıdaki gibidir:

$$\ln \frac{C_t}{C_i} = k_{AB} C_i t - k_{AB} N_0 \frac{H}{F} \quad [5.6]$$

Buradaki C_i ve C_t (mg/L), giriş ve çıkış boya konsantrasyonudur. k_{AB} (L/mg.dk) kinetik sabittir, F (cm/dk), akış hızını kolon kesit alanına bölerek hesaplanan doğrusal hızdır. H (cm) kolonun yatak derinliğidir ve N_0 (mg/L) doymuluk konsantrasyonunu ifade eder.

Bu modelin geçerliliği, kullanılan koşullarla sınırlıdır. t değeri zamandır (dakika, $t = V_{eff} / v$). $\ln (C_t/C_i)$ 'ye karşı t grafiğinin eğiminden k_{AB} , doğrunun eksenini kesim noktasından N_0 okunur (Ansari vd., 2012).

Thomas modeli, sabit yatak içindeki dolgunun akış davranışını üstlenen ve denge için ikinci dereceden tersinir reaksiyon kinetiği ve denge için Langmuir izotermi kullanan kolon adsorpsiyon çalışmasında en popüler modellerden biridir (Zhang vd., 2012). Thomas modelinin doğrusallaştırılmış formu aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\ln \left(\frac{C_i}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_{Th} m}{Q} - k_{Th} C_i t \quad [5.7]$$

Burada; k_{Th} (mL/dk.mg), Thomas hız sabitidir; q_{Th} (mg/g), Thomas modelinde teorik doymuş adsorpsiyon kapasitesidir; C_i (mg/L), giriş boya konsantrasyonudur; C_t (mg/L), t zamanındaki çıkış boya konsantrasyonu; m (g), adsorban kütlesi ve Q (mL dk⁻¹), akış hızı. Kolon verileri, Thomas hız sabitini (k_{Th}) ve maksimum katı faz konsantrasyonunu (q_{Th}) belirlemek için Thomas modeline yerleştirilir.

Yoon – Nelson, tek bileşenli bir sistem için doğrusallaştırılmış bir model olarak ifade edilir:

$$\ln \frac{C_t}{C_i - C_t} = k_{YN} t - \tau k_{YN} \quad [5.8]$$

k_{YN} ($L dk^{-1}$), vektörel hız sabitidir; τ (min), adsorbant maddenin %50 oranında adsorplanması için geçen zamandır. $\ln[C_t/(C_i-C_t)]$ 'ye karşı t grafiği çizilerek doğrunun kesim noktasından τ , eğiminden k_{YN} okunur.

Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin çam talaşı ile adsorpsiyonu için sürekli sistem model incelemeleri yukarıda anlatılan üç modele göre yapılmıştır. Her iki boya için de elde edilen model parametreleri Çizelge 5.14 ve Çizelge 5.15'de verilmiştir.

Çizelge 5.14. Maxilon Red GRL boyar maddesi için model parametreleri

Kolon Sistemi Çalışma Parametreleri	H (cm)	5	10	15	5	5	10	10
	Q (mL/dk)	6	6	6	4	8	6	6
	C ₀ (mg/L)	50	50	50	50	50	100	150
Adams-Bohart Modeli Parametreleri	k _{AB} ×10 ⁵ (L mg ⁻¹ dk ⁻¹)	8.87	13.90	29.12	9.598	19.02	16.82	15.42
	N ₀ ×10 ⁻³ (mg/L)	17.689	10.99	7.68	15.16	16.50	10.64	12.86
	R ²	0.5836	0.699	0.8344	0.6717	0.7329	0.8102	0.8586
Thomas Modeli Parametreleri	k _{Th} (mL dk ⁻¹ mg ⁻¹)	2.72	2.66	2.58	2.74	3.31	2.99	3.13
	q _{Th} (mg/g)	48.48	46.23	35.75	50.20	59.37	40.09	37.47
	q _m (mg/g)	49.23	41.22	36.32	51.33	60.11	47.12	38.35
	R ²	0.9518	0.936	0.9605	0.9663	0.9535	0.9607	0.9608
Yoon-Nelson Modeli Parametreleri	k _{YN} (dk ⁻¹)	1.35	1.32	1.49	1.37	2.22	2.92	4.67
	τ (dk)	432.31	323.19	195.41	301.11	174.41	189.62	143.33
	t _{0.5} (dk)	375	270	165	285	150	180	140
	R ²	0.9518	0.936	0.9605	0.9663	0.9535	0.9607	0.9608

Çizelge 5.15. Basic Yellow 28 boyar maddesi için model parametreleri

Kolon Sistemi Çalışma Parametreleri	H (cm)	5	10	15	5	5	10	10
	Q (mL/dk)	6	6	6	4	8	6	6
	C ₀ (mg/L)	50	50	50	50	50	100	150
Adams-Bohart Modeli Parametreleri	k _{AB} × 10 ⁵ (L mg ⁻¹ dk ⁻¹)	7.57	8.25	11.24	23.45	37.40	77.88	43.62
	N ₀ × 10 ⁻³ (mg/L)	15.89	4.22	3.24	5.37	9.11	3.08	3.85
	R ²	0.4721	0.4785	0.5385	0.6011	0.6137	0.8304	0.694
Thomas Modeli Parametreleri	k _{Th} (mL dk ⁻¹ mg ⁻¹)	6.14	4.45	4.68	7.74	9.66	12.11	9.02
	q _{Th} (mg/g)	21.86	15.20	15.16	14.88	34.22	14.76	14.72
	q _m (mg/g)	22.45	16.18	16.29	15.75	35.31	15.56	15.50
	R ²	0.9239	0.9361	0.9043	0.9609	0.9432	0.9768	0.9579
Yoon-Nelson Modeli Parametreleri	k _{YN} (dk ⁻¹)	1.35	2.21	2.33	3.83	4.78	12.1	4.67
	τ (dk)	57.88	32.40	62.79	105.25	103.79	59.10	40.19
	t _{0.5} (dk)	55	30	60	90	100	55	40
	R ²	0.9239	0.9361	0.9043	0.9609	0.9432	0.9768	0.9579

Çizelge 5.14 ve Çizelge 5.15 incelendiğinde Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyları için $R^2 > 0.9$ olduğu için Thomas ve Yoon-Nelson modellerine uyduğu görülmüştür. Adams-Bohart modelinin bu çalışmada kullanılan iki boya giderimi için de uygun olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.14 ve Çizelge 5.15'den elde edilen verilere göre, giriş boya konsantrasyonu arttığı için, Thomas modele ait q_{Th} değerleri azalma gösterirken, k_{Th} değeri artmıştır. Daha yüksek konsantrasyonlarda q_{Th} değerindeki artış, kütle transferi için konsantrasyon sürücü kuvvetindeki artışla ilişkilidir. k_{Th} , hız sabiti yatak yüksekliğindeki artıştan da aynı şekilde etkilenmiştir. Yatak yüksekliğindeki artışla boya ile adsorbent arasındaki temas süresi arttığından k_{Th} değeri azalmıştır.

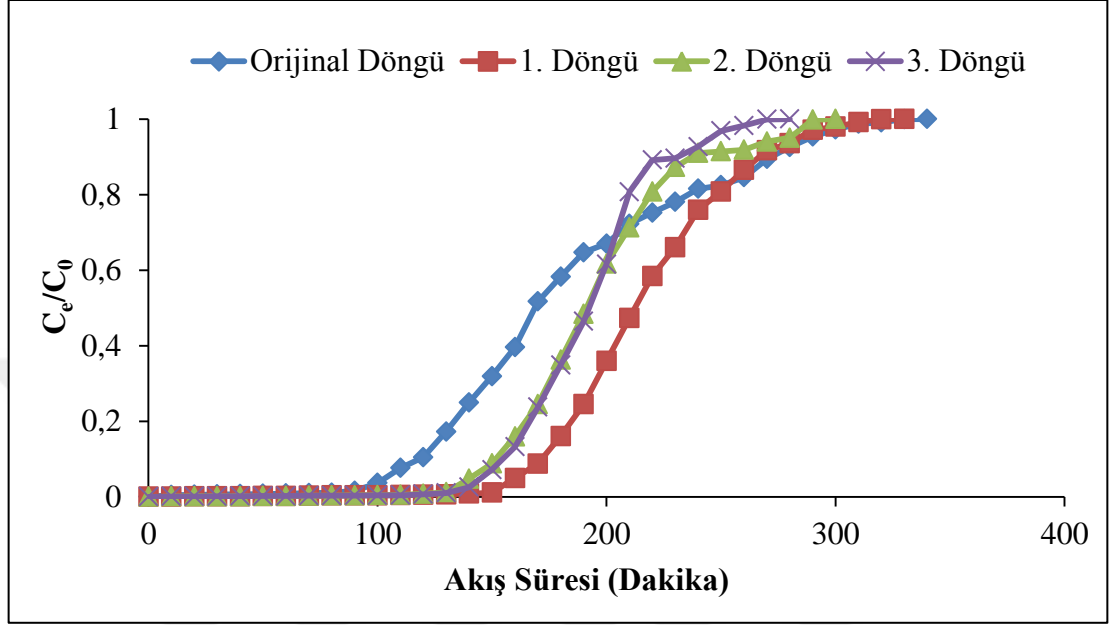
Yoon-Nelson model kullanılarak Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyları için hesaplanan τ değerleri deneysel verilerden elde edilen değerlere çok yakın çıkmıştır. τ değeri yatak derinliğinin artması ile önemli oranda artmıştır. Çünkü kolon daha hızlı bir şekilde doygunluğa ulaşmıştır (Jain ve Gotate, 2018). Yoon-Nelson modelden elde edilen τ değeri bütün kolon çalışma parametreleri için $t_{0.5}$ değerine yakındır. Bu yüzden, Çizelgelerden elde edilen model sonuçları gösteriyor ki; Yoon-Nelson model kırılma eğrisi verileri ile iyi bir uyum göstermiştir.

5.12.5. Adsorbent Yatağının Yeniden Kullanılabilirliği

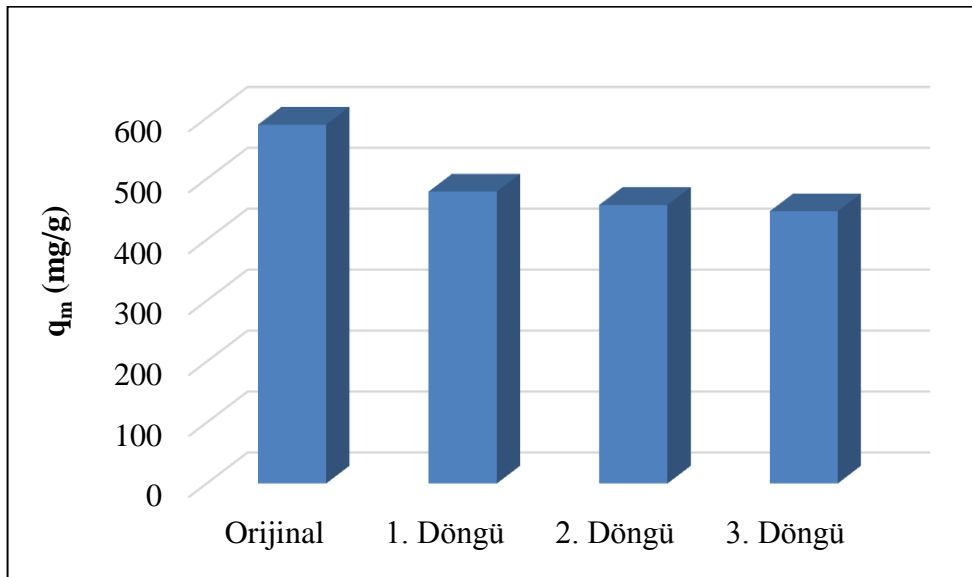
Desorpsiyon işlemi, yüzeyine tutunmuş maddeyi geri çıkarmak veya bırakılmasının sağlanması olarak açıklanmaktadır. Adsorbent maddenin tekrar kullanılabilirliği ekonomik açıdan önemli yere sahiptir (El Boujaady vd., 2017). Başka bir deyişle adsorbent maddenin desorpsiyonu, adsorpsiyon işleminin ekonomikliği ve sürekli adsorbent kullanımını azaltmak açısından önem taşımaktadır (Banerjee vd., 2016).

Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boylarının uzaklaştırılmasında kesikli sistemden elde edilen ve desorpsiyon için uygun çözelti olan 0.4 M NaOH kullanılmıştır. İki boyar madde için de 6 mL/dk akış hızında, 10 cm yatak yüksekliğinde, 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda öncelikle adsorpsiyon, sonrasında ise 0.4 M NaOH çözeltisi ile aynı akış hızında desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Daha sonra adsorbent yatağında kalan 0.4 M NaOH çözeltisinin

giderilmesi için kolon saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Bu döngü sırasıyla devam etmiştir. Orijinal döngüden sonra üç döngü daha adsorpsiyon çalışması yapılmış ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.37 ve 5.38’de verilmiştir.

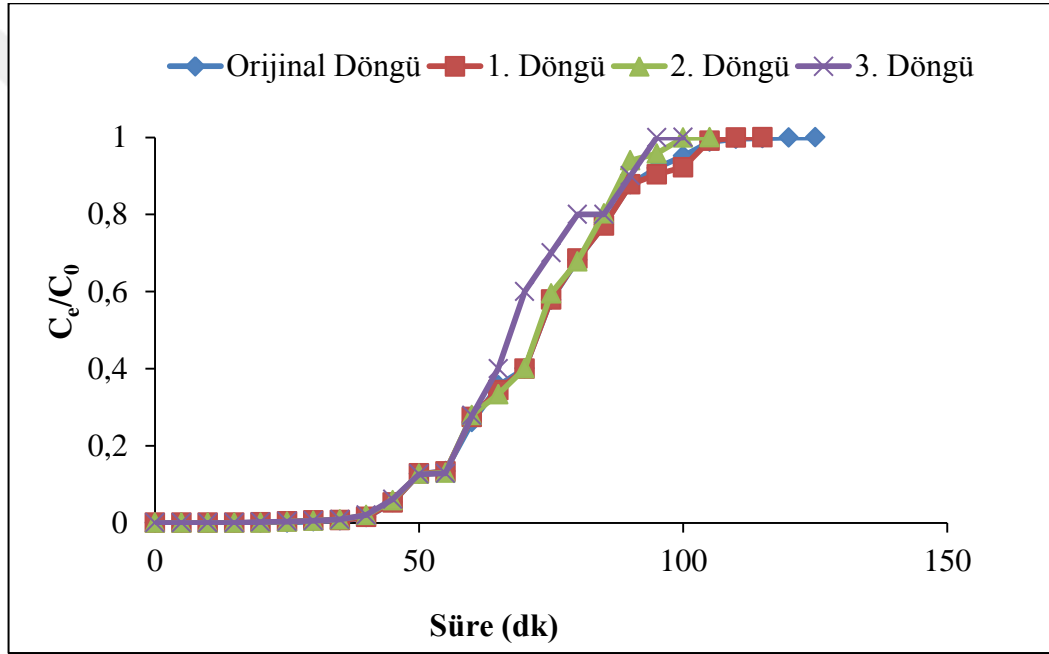


Şekil 5.37. Ham ve rejenere edilmiş adsorbent üzerine Maxilon Red GRL boyanın kırılma eğrileri

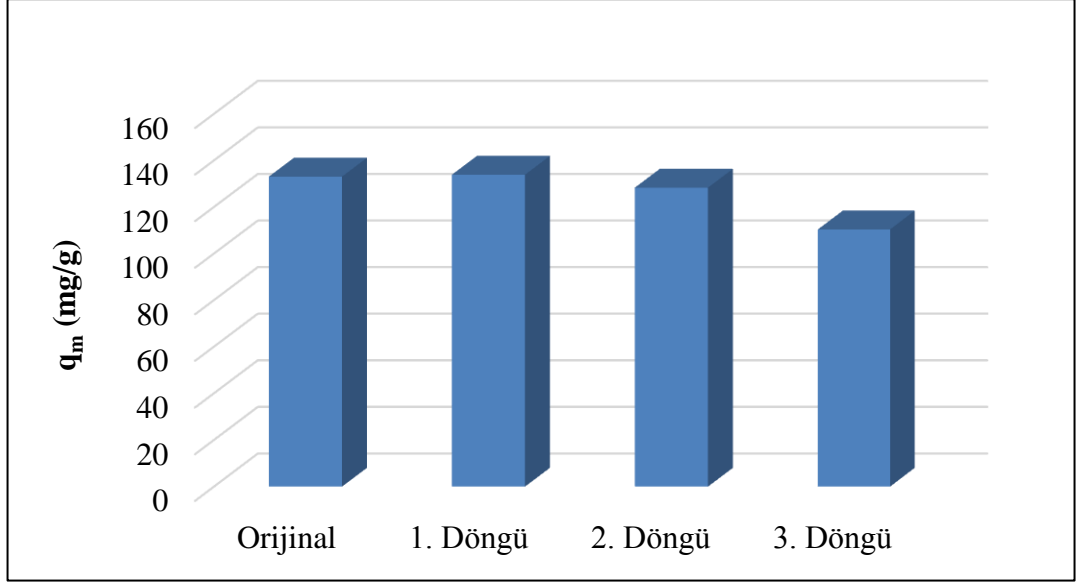


Şekil 5.38. Ham ve rejenere edilmiş adsorbent üzerine Maxilon Red GRL boyanın q_m (mg/g) değerleri

Maxilon Red GRL boyar maddesinin desorpsiyon etkisine bakıldığında Orijinal döngüde 340 dakika gibi bir süre zarfında adsorbent maddesi doyunluğa ulaşırken, 3. döngüde adsorbent 290 dakikada doyunluğa ulaşmıştır. Sürekli sistemde maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) orijinal döngü için 588.788 mg/g iken, 3. döngüde de 446.738 mg/g olarak bulunmuştur. Orijinal döngüden sonraki ilk döngüde q_m değeri, belirgin bir anlamda azalma göstermiş sonraki döngülerde ise çok az bir değişim görülmüştür. 3. döngüden sonra dahi iyi bir verim ve yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edilmesi asidik işlemde geçmiş çam talaşı adsorbentinin Maxilon Red GRL giderimi için sürekli sistemde kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.39. Ham ve rejenere edilmiş adsorbent üzerine Basic Yellow 28 boyanın kırılma eğrileri



Şekil 5.40. Ham ve rejenere edilmiş adsorbent üzerine Basic Yellow 28 boyanın q_m değerleri

Basic Yellow 28 boya maddesi için desorpsiyon döngüleri 100-125 dakika sürmüştür. Her üç döngüde de rejenere edilen adsorbentin yeniden adsorpsiyonda kullanımında boya giderimi adsorpsiyon işleminin ilk 40 dakikasından sonra başlamıştır (Şekil 5.39).

Ham ve rejenere edilmiş çam talaşlarının adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 5.40'da verilmiştir. Sürekli sistemde adsorpsiyon kapasitesi Orijinal döngü için 133.023 mg/g iken 3. döngüde 110.319 mg/g olarak bulunmuştur. Basic Yellow 28 için 2. adsorpsiyon desorpsiyon döngüsünden sonra q_m değerinde bir miktar düşüş görülmüştür. Döngüler devam ettikçe adsorpsiyon kapasitesinde azalma olacağı görülmekle birlikte adsorbent olarak tercih edilen asitle işlem görmüş çam talaşının tercih edilen katyonik boyaların adsorpsiyonu için kolon sistemde tekrarlı olarak kullanılabilceği görülmektedir.

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu yüksek lisans tez çalışmasında katyonik boyar maddeler olan Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin sulu çözeltilerden doğal ve ön işlem uygulanmış çam talaşı ile adsorpsiyonu, kesikli ve sürekli sistem çalışmalarla incelenmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, temas süresi ve adsorbent madde miktarı, ilk pH değeri, adsorbent maddeye kimyasal ön işlem, sıcaklık, iyon yükü adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörler olup hepsinin ayrı ayrı etkisi araştırılmıştır. Denge deneyleri için Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Elde edilen veriler ışığında Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyası için adsorpsiyon prosesinin Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyaları için Lagmuir izotermde q_{max} değerleri sırasıyla 29.940 mg/g ve 28.571 mg/g elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri için ise yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine bakılmıştır. Her iki boya için de veriler yalancı ikinci dereceden modele uygunluk göstermiştir. İki boya için de termodinamik çalışma, endotermik ve fiziksel bir süreç olurken Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile de sistemin kendiliğinden ilerlediğini göstermiştir. Standart entalpi değişimi Maxilon Red GRL için pozitif bir değer verirken, Basic Yellow 28 için negatif bir değer vermiştir. Standart entropi değişimi, Maxilon Red GRL için tüm sıcaklıklarda pozitif değer verirken, Basic Yellow 28 için negatif bir değer vermiştir.

Sürekli sistem kolon çalışmalarında boya konsantrasyonu, akış hızı ve yatak yüksekliğinin arıtıma etkisi incelenmiştir. Kesikli sistem ile elde edilen veriler ışığında optimum şartlarda, Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyaları için sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi 483.32 mg/g ve 138.15 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sürekli sistem çalışmalarından elde edilen veriler Thomas, Yoon-Nelson ve Adams-Bohart modellerine göre incelenmiştir. İki boya için de sonuçlar Thomas ve Yoon-Nelson modellerine uyum sağlamıştır. Kesikli ve sürekli olarak adsorbent maddenin tekrar kullanılabilirliğine de bakılmıştır. Bunun sonucunda asit işlem uygulanmış çam talaşının, boyaların sudan uzaklaştırılmasında yeniden kullanılabilir olduğu doğrulanmıştır.

Sonuç olarak Maxilon Red GRL ve Basic Yellow 28 boyar maddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında, çam talaşı adsorbentinin düşük maliyetli olması, kolay elde edilebilir olması, doğal bir materyal olması sebebiyle etkili bir adsorbent madde olduğu görülmüştür. Adsorbent maddeye uygulanan asit önışlem ile de verimin önemli ölçüde arttığı gözlenmiş ve uygun adsorbent olduğu belirlenmiştir.



7. KAYNAKLAR

- Achour, Y., Khouli, M., Abderrafia, H., Melliani, S., Laamari, M.R., El Haddad, N.,** (2018). DFT Investigations and Experimental Studies for Competitive and Adsorptive Removal of Two Cationic Dyes onto an Eco-friendly Material from Aqueous Media. *University of Tahrán. CrossMark.* 1-14, 789.
- Ahmad, A. A., & Hameed, B. H.** (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of hazardous materials, 175*(1-3), 298-303.
- Ajmal, M., Rao, R. A. K., Ahmad, R., & Ahmad, J.** (2000). Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater. *Journal of hazardous materials, 79*(1-2), 117-131.
- Aksu, Z., & Gönen, F.** (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry, 39*(5), 599-613.
- Akyol, A.** (2004). Boyarmaddeler ve Tekstil Atıksularının Fotokimyasal Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. *T.C. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 121s, Kocaeli.
- Alkaim, A. F., & Alqaragully, M. B.** (2013). Adsorption of basic yellow dye from aqueous solutions by Activated carbon derived from waste apricot stones (ASAC): Equilibrium, and thermodynamic aspects. *Int. J. Chem. Sc, 11*(2), 797-814.
- Ansari, R., Seyghali, B., Mohammad- khah, A., & Zanjanchi, M. A.** (2012). Highly efficient adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using sawdust modified by cationic surfactant of cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Surfactants and Detergents, 15*(5), 557-565.

- Aytaç, E.** (2011). Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Tekstil Atıksularının Arıtımı. *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 148s, Eskişehir.
- Balcı, B.** (2007). Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 74s, Adana.
- Banerjee, S., Sharma, G. C., Gautam, R. K., Chattopadhyaya, M. C., Upadhyay, S. N., & Sharma, Y. C.** (2016). Removal of Malachite Green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 213, 162-172.
- Başer, İ.** (1983). Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, 1-2, İstanbul.
- Bayramoğlu, G., Altıntaş, B., & Arica, M. Y.** (2009). Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, 152(2-3), 339-346.
- Birgül, A.** (2006). Tekstil Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı. *Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 137s, Bursa.
- Bohart, G. S., & Adams, E. Q.** (1920). Behaviour of charcoal towards chlorine. *J Chem Soc*, 42, 523-544.
- Bohart, G. S., & Adams, E. Q.** (1920). Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, 42(3), 523-544.
- Bozkan, H.** (2012). Azo Boyalarının Zeytin Atığı(Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi. *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 56s, Konya.

- Cheknane, B., Baudu, M., Basly, J. P., & Bouras, O.** (2010). Adsorption of basic dyes in single and mixture systems on granular inorganic–organic pillared clays. *Environmental technology*, 31(7), 815-822.
- Crini, G.** (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- Çakmak, M.** (2004). Basic Blue 41 Boyarmaddesinin Anaerobik ve Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 64s, Adana.
- Çiftçi, D. İ.** (2018). Alizarin kırmızı boyasının hidroksiapatit kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile giderimi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(1), 58-66.
- Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O.** (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *J. Appl. Chem. (IOSR-JAC)* 3 (1), 38-45.
- Dağdelen, S.** (2012). Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posası (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması. *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 62s, Kilis.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., & Mer'Eb, M.** (2002). Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in environmental research*, 6(4), 533-540.
- Dalkılıç, M.** (2015). Düşük Maliyetli Biosorbent İle Sabit Yataklı Kolonda Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 Boyar Maddelerin Giderimi ve Atılım Eğrilerinin Modellenmesi. *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 93s, Erzurum.

- Dawodu, F. A., Akpomie, G. K., & Ogbu, I. C.** (2012). Isotherm modeling on the equilibrium sorption of cadmium (II) from solution by Agbani Clay. *International journal of Multidisciplinary Sciences and engineering*, 3(9), 9-14.
- Demiral, N.** (2008). Pamuklu Tekstil Endüstri Atıksularının Membran Teknolojisi İle Geri Kazanımı, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 92s, Kocaeli.
- Deniz, F.** (2014). Effective removal of maxilon red grl from aqueous solutions by walnut shell: Nonlinear kinetic and equilibrium models. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(2), 396-401.
- Doğan, G.** (2017). Doğal Adsorbentler Kullanılarak Katyonik ve Anyonik Boyarmaddelerin Atıksulardan Gideriminin İncelenmesi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 118s, Samsun.
- Dolphen, R., Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., & Nakbanpote, W.** (2007). Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin. *Journal of hazardous materials*, 145(1-2), 250-255.
- El Boujaady, H., Mourabet, M., El Rhilassi, A., Bennani-Ziatni, M., El Hamri, R., & Taitai, A.** (2017). Interaction of adsorption of reactive yellow 4 from aqueous solutions onto synthesized calcium phosphate. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, S94-S100.
- El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M.** (2006). Adsorption of basic dyes onto activated carbon using microcolumns. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(17), 6044-6049.
- Erkurt, E.** (2008). Aktif karbon Adsorpsiyonu İle Boyar Madde Giderimi. *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 123s, Eskişehir.
- Fakı, A.** (2007). Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonunda Adsorpsiyon Yolu ile Giderilmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 181s, İstanbul.

- Ferrero, F.** (2007). Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 144-152.
- Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Moreno-Castilla, C.** (1998). Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. *Langmuir*, 14(7), 1880-1886.
- Garg, V. K., Gupta, R., Yadav, A. B., & Kumar, R.** (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource technology*, 89(2), 121-124.
- Gnanasambandam, R., & Proctor, A.** (2000). Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food chemistry*, 68(3), 327-332.
- Gönüllü, M. T.** (2004). *Endüstriyel kirlenme kontrolü*. Birsen Yayınevi. İstanbul.
- Gupta, N., Kushwaha, A. K., & Chattopadhyaya, M. C.** (2016). Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S707-S716.
- Hamdaoui, O.** (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of hazardous materials*, 135(1-3), 264-273.
- Hanafiah, M. A. K. M., Ngah, W. S. W., Zolkafly, S. H., Teong, L. C., & Majid, Z. A. A.** (2012). Acid Blue 25 adsorption on base treated Shorea dasycphylla sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis. *Journal of Environmental Sciences*, 24(2), 261-268.
- Irinislimane, H., & Belhaneche-Bensemra, N.** (2017). Extraction and Characterization of Starch from Oak Acorn, Sorghum, and Potato and Adsorption Application for Removal of Maxilon Red GRL from Wastewater. *Chemical Engineering Communications*, 204(8), 897-906.

- Jain, S. N., & Gogate, P. R.** (2018). Efficient removal of Acid Green 25 dye from wastewater using activated Prunus Dulcis as biosorbent: Batch and column studies. *Journal of environmental management*, 210, 226-238.
- Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N., & Stentiford, E.** (2000). Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology*, 75(2), 157-161.
- Kalavathy, H., Karthik, B., & Miranda, L. R.** (2010). Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from Hevea brasiliensis: batch and column studies. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 78(2), 291-302.
- Karaoğlu, M. H., Doğan, M., & Alkan, M.** (2009). Removal of cationic dyes by kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1-3), 20-27.
- Karataş, M.** (2008). Tekstil Boyalı Atıksuların Biyolojik Arıtımı. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (Doktora Tezi)*, 109s, Konya.
- Khan, M. A., Al Othman, Z. A., Kumar, M., Ola, M. S., & Siddique, M. R.** (2015). Biosorption potential assessment of modified pistachio shell waste for methylene blue: thermodynamics and kinetics study. *Desalination and Water Treatment*, 56(1), 146-160.
- Kim, T. H., Park, C., Yang, J., & Kim, S.** (2004). Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *Journal of hazardous materials*, 112(1-2), 95-103.
- Kiran, B., & Kaushik, A.** (2008). Cyanobacterial biosorption of Cr (VI): Application of two parameter and Bohart Adams models for batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 391-399.
- Konicki, W., Cendrowski, K., Bazarko, G., & Mijowska, E.** (2015). Study on efficient removal of anionic, cationic and nonionic dyes from aqueous solutions by means of mesoporous carbon nanospheres with empty cavity. *Chemical Engineering Research and Design*, 94, 242-253.

- Konicki, W., Pelech, I., Mijowska, E., & Jasińska, I.** (2012). Adsorption of anionic dye Direct Red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes-Fe₃C nanocomposite: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 210, 87-95.
- Konicki, W., Sibera, D., & Narkiewicz, U.** (2018). Adsorptive removal of cationic dye from aqueous solutions by ZnO/ZnMn₂O₄ nanocomposite. *Separation Science and Technology*, 53(9), 1295-1306.
- Koyuncu, M.** (2009). Adsorption properties of basic dyes (maxilon red GRL and maxilon yellow GRL) onto bentonite. *Asian Journal of Chemistry*, 21(7), 5458-5464.
- Köklü, R.** (2004). Polimer Adsorbsiyonu ile Tekstil Endüstrisi Atıksularında Renk Giderimi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 44s, Sakarya.
- Kuczajowska, M., Jozwiak, T., Szymczyk, P., Kaczynski, A.,** (2015). Adsorption Of Basic Yellow 28 (By 28) And Acid Yellow 23 (Ay 23) Dyes Onto Chitin. *Environmental Engineering University of Warmia and Mazury in Olsztyn Warszawska. Olsztyn*. 117, 10–720.
- Kuleyin, A., & Aydin, F.** (2011). Removal of reactive textile dyes (Remazol Brilliant Blue R and Remazol Yellow) by surfactant- modified natural zeolite. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(2), 141-151.
- Kuo, W. G.** (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26(7), 881-886.
- Kuśmierk, K., & Świątkowski, A.** (2015). The influence of an electrolyte on the adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon and multi-walled carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment*, 56(11), 2807-2816.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., & Guo, S.** (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb (II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. *Industrial crops and products*, 28(3), 294-302.

- Lin, S. H., & Liu, W. Y.** (1994). Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, 120(2), 437-446.
- Liu, Y., & Liu, Y. J.** (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61(3), 229-242.
- Mahmoodi, N. M., Arami, M., Bahrami, H., & Khorramfar, S.** (2010). Novel biosorbent (Canola hull): Surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations. *Desalination*, 264(1-2), 134-142.
- Malik, P. K., & Saha, S. K.** (2003). Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separation and purification technology*, 31(3), 241-250.
- Mehrabi, F., Vafaei, A., Ghaedi, M., Ghaedi, A. M., Dil, E. A., & Asfaram, A.** (2017). Ultrasound assisted extraction of Maxilon Red GRL dye from water samples using cobalt ferrite nanoparticles loaded on activated carbon as sorbent: Optimization and modeling. *Ultrasonics sonochemistry*, 38, 672-680.
- Moussavi, G., & Barikbin, B.** (2010). Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 893-900.
- Nadavala, S. K., Swayampakula, K., Boddu, V. M., & Abburi, K.** (2009). Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 482-489.
- Nas, M.** (2006). Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi, *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 102s, Kocaeli.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., & Verstraete, W.** (2003). Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53(6), 655-665.

- Olgun, A., & Atar, N.** (2009). Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 148-156.
- Ölmez, T.** (1999). Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 165s, İstanbul.
- Önkal Engin, G.** (2007). Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon İle Gideriminin İncelenmesi. *Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 90s, Kocaeli.
- Pilatin, S.** (2004). Beyaz Çürükçül Funguslar İle Tekstil Boyarmaddelerin Renginin Giderimi. *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı (Doktora Tezi)*, 133s, Eskişehir.
- Polat, A.** (2010). Kemiğin Sulu Çözeltilerden Renk Gideriminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 111s, Sivas.
- Radhika, M., & Palanivelu, K.** (2006). Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis. *Journal of hazardous materials*, 138(1), 116-124.
- Rawajfih, Z., & Nsour, N.** (2006). Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(1), 39-49.
- Regti, A., El Kassimi, A., Laamari, M. R., & El Haddad, M.** (2017). Competitive adsorption and optimization of binary mixture of textile dyes: A factorial design analysis. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 24(1), 1-9.

- Regti, A., Laamari, M. R., Stiriba, S. E., & El Haddad, M.** (2017). Potential use of activated carbon derived from *Persea* species under alkaline conditions for removing cationic dye from wastewaters. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 24(1), 10-18.
- Rida, K., Bouraoui, S., & Hadnine, S.** (2013). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*, 83, 99-105.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P.** (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- Sağlam, Ç.** (2008). Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması. *T.C. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 137s, Kocaeli.
- Samsunlu, A.** (2011). Atıksuların Arıtılması, *Birsen Yayınevi, İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü*, 647s. İstanbul.
- Sarı, A., & Tuzen, M.** (2008). Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, 157(2-3), 448-454.
- Sarioglu (Cebeci), M., & Askal, M.** (2018). Biosorption of Azo Dye (Maxilon Red and Everzol Red) on to natural and modified waste sludge. *GLOBAL NEST JOURNAL*, 20(1), 25-32.
- Savova, D., Petrov, N., Yardim, M. F., Ekinçi, E., Budinova, T., Razvigorova, M., & Minkova, V.** (2003). The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution. *Carbon*, 41(10), 1897-1903.
- Sidiras, D., Batzias, F., Schroeder, E., Ranjan, R., & Tsapatsis, M.** (2011). Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 883-896.

- Slimani, R., El Ouahabi, I., Abidi, F., El Haddad, M., Regti, A., Laamari, M. R., & Lazar, S.** (2014). Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1578-1587.
- Şahin, Y.** (2006). Asit Boya Banyosu Atıksularının Kimyasal Prosesler ile Ön Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 150s, İstanbul.
- Şentürk, İ., Yıldız, M. R.** (2018). Çam Talaşı Kullanılarak Dispers Kırmızı 167 İçeren Atıksulardan renk Gideriminin incelenmesi. *International Symposium on Urban Water and Wastewater Management (UKSAY)*, s9, Denizli.
- Şimşeker, M.** (2009). Tekstil Endüstrisi İndigo Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Diğer Fiziksel-Kimyasal Yöntemler İle Arıtımı, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 159s, İstanbul.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H.** (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 337-346.
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., & Ho, Y. S.** (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of hazardous materials*, 123(1-3), 135-144.
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., Ho, Y. S.** (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of hazardous materials*, 123(1-3), 135-144.

- Tok, S.** (2009). Doğla Zeolit(Klinoptilolit) İle Bakır Adsorpsiyonu. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 72s, İstanbul.
- Turhan, G.** (2006). Azo Boyarmaddelerin Fotokimyasal Prosesler İle Giderimi. *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 88s, Malatya.
- Vakili, M., Hosseinalipour, S. M., Delfani, S., Khosrojerdi, S., & Karami, M.** (2016). Experimental investigation of graphene nanoplatelets nanofluid-based volumetric solar collector for domestic hot water systems. *Solar Energy*, 131, 119-130.
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y. S.** (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology advances*, 26(3), 266-291.
- Wang, L.** (2013). Removal of disperse red dye by bamboo-based activated carbon: optimisation, kinetics and equilibrium. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(7), 4635-4646.
- Wang, S., & Li, H.** (2007). Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes and pigments*, 72(3), 308-314.
- Wang, X. S., Chen, L. F., Li, F. Y., Chen, K. L., Wan, W. Y., & Tang, Y. J.** (2010). Removal of Cr (VI) with wheat-residue derived black carbon: reaction mechanism and adsorption performance. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 816-822.
- Willmott, N., Guthrie, J., & Nelson, G.** (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114(2), 38-41.
- Wu, J., & Wang, T.** (2001). Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Research*, 35(4), 1093-1099.
- Xiaoli, C., & Youcai, Z.** (2006). Adsorption of phenolic compound by aged-refuse. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 410-417.

- Yener, J., Kopac, T., Dogu, G., & Dogu, T.** (2006). Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294(2), 255-264.
- Yıldız, A.** (2003). Bir Tekstil Endüstrisi Atıksularında KOI Bileşenleri-Toksisite İlişkisinin İncelenmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 83s, İstanbul.
- Yoon, Y. H., & NELSON, J. H.** (1984). Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45(8), 509-516.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., & Dorris, K. L.** (2000). The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, 80(1-3), 33-42.
- Zhang, W., Li, H., Kan, X., Dong, L., Yan, H., Jiang, Z., & Cheng, R.** (2012). Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. *Bioresource technology*, 117, 40-47.
- Zhang, W., Yan, H., Li, H., Jiang, Z., Dong, L., Kan, X., ... & Cheng, R.** (2011). Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1120-1127.
- Zhao, B., Shang, Y., Xiao, W., Dou, C., & Han, R.** (2014). Adsorption of Congo red from solution using cationic surfactant modified wheat straw in column model. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 40-45.
- Zou, W., Bai, H., Gao, S., Zhao, X., & Han, R.** (2012). Investigations on the batch performance of cationic dyes adsorption by citric acid modified peanut husk. *Desalination and Water Treatment*, 49(1-3), 41-56.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Muhammed Reha YILDIZ
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 03.08.1994
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Fatih Mah. Abdülhamithan Cad. No: 24 Merkez/SİVAS
E-posta Adresi	rehe58@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	İ.M.K.B. Anadolu Lisesi, 2008-2012
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2012-2016
Yüksek Lisans	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, 2016-2019