



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEKSTİL ATIKSULARINDAKİ KATYONİK BOYAR
MADDELERİN FİZİKOKİMYASAL ARITIMI**

ONUR AL

**DANIŞMAN
Prof. Dr. RECEP BONCUKCUOĞLU**

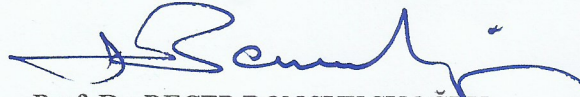
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

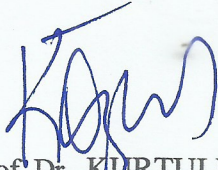
İSTANBUL-2019

Bu çalışma 01.07.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı Yüksek Lisans Tezi olarak
kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Prof. Dr. RECEP BONCUKCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. KURTULUŞ ÖZCAN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. YAŞAR NUHOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi-
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu çalışmada tekstil atık sularından boyar maddenin katyonik bazlı reçine ile giderilmesi araştırılmıştır. Bana bu çalışma imkanını veren, bilgisi, deneyimi ile tez süreci boyunca benden yardımlarını esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez sürecindeki laboratuvar çalışmalarında bana sağladığı olanaklar ve her zaman gösterdiği iyi niyet ve desteklerinden dolayı değerli hocam Dr. Sinan GÜNEYSU'ya teşekkür ederim. Deney çalışmalarım sırasında bana katyonik boyar maddeyi temin eden EDPA KİMYA'ya teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca bana destek olan, bu zorlu tez sürecinde desteklerini benden esirgemeyen, maddi ve manevi her zaman yanımda olan aileme, özellikle sevgili annem ve babama göstermiş oldukları desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Nisan 2019

Onur AL

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ.....	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1 BOYAR MADDELER VE SINIFLANDIRILMALARI.....	3
2.2. BOYAR MADDELERİN SINIFLANDIRILMASI	5
2.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma	8
2.2.1.1. Azo Boyar Maddeleri	8
2.2.1.2 Antrakinon Boyalar	9
2.2.1.3 İndigoid Boyalar	9
2.2.1.4 Metal Kompleks Boyalar	9
2.2.1.5 Kükürt Boyaları	9
2.2.1.6 Aril Karbonyum Boyalar	9
2.2.1.7 Ftalosiyanın Boyalar	10
2.2.1.8 Nitro Boyalar	10
2.2.1.9 Diğer Kromofor Gruplar	10
2.2.2 Uygulama Şekillerine Göre Sınıflandırılmaları.....	10
2.2.2.1. Reaktif Boyalar	10
2.2.2.2. Dispers Boyalar	11
2.2.2.3 Direk Boyalar	11
2.2.2.4 Küp Boyalar.....	12
2.2.2.5. Asit Boyalar	12
2.2.2.6 Solvent Boyalar.....	12
2.2.2.7 Sülfür Boyalar.....	12
2.2.2.8. Bazik (Katyonik) Boyalar	12

2.3 BOYAR MADDELERİN GİDERİMİNDE KULLANILAN KİMYASAL YÖNTEMLER	13
2.3.1 Koagülasyon ve Flokülasyon	13
2.3.2 Klorlama Prosesi	14
2.3.3 İleri Oksidasyon Prosesleri.....	14
2.4 BİYOLOJİK YÖNTEMLER	15
2.4.1 Anerobik ve Aerobik Prosesleri	16
2.4.2 Aktif Çamur Sistemi.....	17
2.5 ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER.....	17
2.5.1 Adsorpsiyon Tipleri.....	22
2.5.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	22
2.5.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon	23
2.5.1.3 Yerdeğiştirme Adsorpsiyonu	23
2.6 ADSORPSİYON PROSESİNE ETKİ EDEN PARAMETRELER.....	24
2.6.1 Yüzey alanı	24
2.6.2 Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri.....	24
2.6.3 Ortamın pH'ı	25
2.6.4 Sıcaklık.....	25
2.6.5 Yabancı Çözünenlerin Etkisi	26
2.6.6 Adsorban Cinsi	26
2.6.7 Temas süresi	26
2.7. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER	26
2.7.1 Langmuir izotermi	28
2.7.2 Freundlich Modeli	30
2.7.3 Temkin izotermi	31
2.8. ADSORPSİYON KİNETİĞİ	31
2.8.1 Pseudo Birinci merteben Tepkime Hız eşitliği.....	34
2.8.2 Pseudo İkinci Mertebeden Tepkime Hız Eşitliği.....	34
2.8.3 Aktivasyon Enerjisi	34
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	36
3.1. KULLANILAN MALZEMELERİN TANITILMASI	36
3.1.1 Boyar Maddenin Özellikleri	36
3.1.2 Adsorbent (Reçine) Maddenin Özellikleri	37
3.1.3 Kullanılan diğer kimyasallar	37
3.1.4 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	39

3.1.5 Kullanılan Cihazlar.....	40
3.2 YÖNTEM.....	40
3.2.1 Methilen mavi boyasının kolorometrik analizine ait eğrinin oluşturulması.....	40
3.2.2 Deneysel Çalışmalar.....	41
3.2.3 Adsorpsiyon Deneyi.....	42
3.2.4 Reçine Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	45
3.2.5 Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi	45
3.2.6 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	45
3.2.7 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	46
3.2.8 Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi	46
3.2.9 Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi.....	47
3.2.10 Rejenerasyon Deneyi.....	47
3.2.11 Hesaplamalar	48
4. BULGULAR.....	49
4.1 ADSORBENT DOZAJININ ETKİSİ.....	49
4.2 PH'IN ETKİSİ	51
4.3 BOYA (METHİLEN MAVİ) KONSANTRASYONUNUN ETKİSİ.....	53
4.4 SICAKLIĞIN ETKİSİ	55
4.5 TEMAS SÜRESİ VE ÇALKALAMA HIZI.....	57
4.6 REÇİNEİN REJENERASYONU	59
4.7 ADSORPSİYON İZOTERMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	61
4.8 ADSORPSİYON KİNETİĞİ	67
4.9 AKTİVASYON ENERJİSİNİN HESAPLANMASI.....	73
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	75
5.1 KATYONİK REÇİNE İLE YAPILAN ÇALIŞMALARDA ADSORPSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER.....	76
5.1.1 Reçine Dozajının Etkisi.....	76
5.1.2 pH'ın Etkisi	76
5.1.3 Konsantrasyonun Etkisi.....	76
5.1.4 Sıcaklığın Etkisi.....	76
5.1.5 Temas Süresi ve Çalkalama Hızı.....	77
5.1.6 Reçinenin Rejenerasyonu	77
5.1.7 Adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi	77
5.1.8 Kinetik Çalışmaları.....	78
5.1.9 Öneriler.....	78

KAYNAKLAR.....	79
EKLER	84
ÖZGEÇMİŞ	85



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	7
Şekil 2.2: Azo Boyar Maddesinin Basit Gösterimi.....	8
Şekil 2.3: Mono Azo Boyar Maddesinin Şematik olarak Gösterimi.....	8
Şekil 2.4: Adsorbent Şeması.....	18
Şekil 2.5: İzoterm Grafikleri.....	28
Şekil 2.6: Adsorpsiyon Mekanizması.....	33
Şekil 3.1: Methilen Mavi Boyasının Kimyasal Formülü.....	36
Şekil 3.2: Methilen mavi boyasının kolorometrik analizine ait kalibrasyon eğrisi.....	41
Şekil 4.1: Reçine dozajının boya giderim verimi üzerine etkisi..... (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama deviri, pH 5.00)	50
Şekil 4.2: Reçine dozajının boya giderim verimi üzerine etkisi..... (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama deviri, pH 5.00)	50
Şekil 4.3: Reçine dozajının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi..... (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama deviri, pH 5.00)	51
Şekil 4.4: Methilen mavi boyasının gideriminde pH'ın etkisi..... (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama hızı, 0.5 gr reçine dozajı)	52
Şekil 4.5: pH'ın adsorbsiyon kapasitesine etkisi..... (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama deviri, 0.5 gr reçine dozajı)	52
Şekil 4.6: pH'ın methilen mavi gideriminde uygun çalışma aralığı..... (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama deviri, 0.5 gr reçine dozajı)	53
Şekil 4.7: Konsantrasyonun methilen mavi boyası giderimi üzerine etkisi..... (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama deviri, 0.5 gr reçine dozajı)	54
Şekil 4.8: Konsantrasyonun methilen mavi adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi..... (25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama deviri, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0)	54

Şekil 4.9: Sıcaklığın methilen mavi boyası giderim verimi üzerine etkisi.....	56
(50 ppm boya konsantrasyonu, 200 rpm çalkalama hızı, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0)	
Şekil 4.10: Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	56
(50 ppm boya konsantrasyonu, 200 rpm çalkalama devri, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0)	
Şekil 4.11: Karıştırma devrinin giderim verimi üzerine etkisi.....	58
(50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0)	
Şekil 4.12: Karıştırma devrinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	58
(50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0)	
Şekil 4.13: Rejenerasyonun methilen mavi boyasının üzerine etkisi.....	60
(50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, 200 rpm karıştırma oranı)	
Şekil 4.14: Rejenerasyonun methilen mavi boyasının üzerine etkisi.....	60
(50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, 200 rpm çalkalama hızı)	
Şekil 4.15: Freundlich izoterm grafiği.....	63
(25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, temas süresi 45 dk)	
Şekil 4.16: Freundlich izoterminin qe (mg/g) grafiği.....	64
(25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, temas süresi 45 dk)	
Şekil 4.17: Langmuir izoterm grafiği	64
(25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, temas süresi 45 dk)	
Şekil 4.18: Langmuir izoterminin grafiği qe (mg/g).....	65
(25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, temas süresi 45 dk)	
Şekil 4.19: Temkin izoterm grafiği.....	65
(25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, temas süresi 45 dk)	
Şekil 4.20: Temkin izoterminin qe (mg/g) grafiği.....	66
(25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, temas süresi 45 dk)	
Şekil 4.21: Reçine ve methilen mavisinin 1. derece kinetik doğrusunun grafiği.....	69
(pH 5 konsantrasyon 50 ppm sıcaklık 25°C)	
Şekil 4.22: Reçine ve methilen mavisinin 1. derece kinetik doğrusunun grafiği.....	69
(pH:5 reçine dozajı 0,50 gr sıcaklık 25°C)	
Şekil 4.23: Reçine ve methilen mavisinin 1. derece kinetik doğrusunun grafiği.....	70
(boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, sıcaklık 25°C)	
Şekil 4.24: Reçine ve methilen mavisinin 1. derece kinetik doğrusunun grafiği.....	70
(boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00)	

Şekil 4.25: Reçine ve methilen mavi boyasının 2. derece kinetik doğrusunun grafiği	71
(boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00, Sıcaklık 25°C)	
Şekil 4.26: Reçine ve methilen mavi boyasının 2 .derece kinetik doğrusunun grafiği.....	71
(boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00, Sıcaklık 25°C)	
Şekil 4.27: Reçine ve methilen mavi boyasının 2 .derece kinetik doğrusunun grafiği.....	72
(boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00, Sıcaklık 25°C)	
Şekil 4.28: Reçine ve methilen mavi boyasının 2 .derece kinetik doğrusunun grafiği	72
(boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00)	
Şekil 4.29: Aktivasyon enerjisi grafiği.....	73
(boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00)	



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Görünür Dalga Boylarında Renklerin Sınıflandırılması.....	3
Tablo 2.2: Kromofor Grupları.....	4
Tablo 2.3: Renk İndeksinde Tekstil Boyar Maddelerinin Dağılımı.....	6
Tablo 2.4: Reaktif Boyar Maddelerin Renk Kullanım Yüzdeleri.....	6
Tablo 2.5: Boyar Maddelerin Kullanıldığı Endüstriler.....	11
Tablo 2.6: Langmuir Teoremi RL değerleri.....	30
Tablo 3.1: Methilen Mavi Boyar Maddesine ait Fiziksel Özellikler.....	36
Tablo 3.2: Reçinenin Genel Özellikleri.....	36
Tablo 3.3: HCl'nin Genel Özellikleri.....	38
Tablo 3.4: NaOH'nın Genel Özellikleri.....	38
Tablo 3.5: Sıvı Klorun Genel Özellikleri.....	39
Tablo 3.6: Methanolün Genel Özellikleri.....	39
Tablo 3.7: Adsorbsiyon Deneyi ile İlgili Parametreler.....	42
Tablo 4.1: Freundlich İzotermine ait Deney Sabitleri ve Katsayılar.....	66
Tablo 4.2: Langmuir İzotermine ait Deney Sabitleri ve Katsayılar.....	66
Tablo 4.3: Temkin İzotermine ait Deney Sabitleri ve Katsayılar.....	66
Tablo 4.4: Kinetiklere ait Deney Sabitleri ve Katsayılar.....	67

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
x	Tutulan çözünen kütlesi
m	Soğurucunun kütlesi
X	Katı evresi kütle oranı, soğurucunun kütlesi başına soğurulan çözünen kütlesi
Ce	Çözünen denge derişimi kütle / hacim
K	Deneysel sabitler
n	Deneysel sabitler
a	Birim soğurucu kütlesinin tamamen doyması için gerekli soğurulan çözünen kütlesi
Qe	Adsorbe edilmiş adsorbant miktarı (mg/g)
qmax	Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti
K _L	Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti
R _L	Boyutsuz ayırma sabiti
Kf	Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi
1/n	Adsorpsiyon şiddeti
B	Adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit
Bt	Temkin izotermi
Kt	Denge bağlanma sabiti (L/g)
T	Mutlak sıcaklık (K)
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/ Kmol)

Kısaltmalar	Açıklama
MB	Methilen Mavisi
Eo	Aktivasyon Enerjisi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL ATIKSULARINDAKİ KATYONİK BOYAR MADDELERİN FİZİKOKİMYASAL ARITIMI

Onur AL

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU

Bu çalışmada tekstil atıksularında bulunan methylene mavi katyonik boyar maddesinin, Lewatit CNP 80 katyonik reçine adsorban maddesi kullanılarak giderilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu çalışmada, katyonik boyar maddenin, sıcaklık, pH, reçine dozajı, karıştırma hızı gibi parametrelerin giderim verimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu adsorpsiyon çalışması kesikli olarak incelenmiştir. Giderim veriminin ph 5 ve 25°C değerlerinde 30 dakika sonunda %98,03 oranına ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada reçinenin rejenere edilip edilmediği ve reçinenin rejenerasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesinin rejenerasyondan etkilenip etkilenmediği araştırılmıştır. Yine bu çalışmada adsorpsiyon izotermlerinin Freundlich, Langmuir ve Temkin izotermine ve 1. ve 2. mertebeden Pseduo kinetiklerine uyumlulukları araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara göre adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm teorisine ve 2. Dereceden Pseduo kinetiğine uyduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bu deneysel çalışmada aktivasyon enerjisi belirlenerek aktivasyon prosesinin mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır ve baskın olan adsorbsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu anlaşılmıştır. -----

Nisan 2019, 100. sayfa.

Anahtar kelimeler:

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PHYSICOCHEMICAL TREATMENT OF CATIONIC DYES IN TEXTILE WASTEWATERS.

Onur AL

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU

The aim of this study was remove to methylene blue dye, which sources from textile wastewater because of that reason Lewatit CNP 80, which is based on weak acid, was used as an alternative adsorbent onto methylene blue dye. The adsorption study was carried out in the batch reactor. Experimental parameters were chosen methylene blue concentration, temperature, pH, resin dose, and shaking speed. At the appropriate range of parameters, removal of methylene blue dye was reached %98,03. In addition to this study was focused on whether the resin was regenerated. After regeneration, it was tried to determine whether the adsorption capacity was affected by regeneration. Also this study tried to determine Freundlich, Langmuir and Temkin adsorption isotherm and first and second pseudo kinetic equations. According to experimental results, it shows that adsorption process works with Langmuir isotherm and second degree pseudo kinetic equation. In this study focused on determination of activation energy to understand dominant mechanism in adsorption process and this study shows that dominant adsorption is physical adsorption. -----

April 2019, 100 pages.

Keywords:

1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin gelişimi ve artan endüstriyel faaliyetler sebebiyle, bu faaliyetlerden kaynaklı çevre kirliliği ülkemizde ve dünyada insan ve çevre sağlığını etkileyen en önemli problemlerdendir. Endüstriyel atıklardan kaynaklanan kirlilikler kompleks yapıları sebebiyle arıtılmadan sucul ortamlara verildiğinde, doğal dengeleri bozmakta ya da geri dönülemez tahribatlara yol açmaktadır [1]. Bu endüstriyel faaliyetler arasında tekstil sektörü, gelişmekte olan ülkeler için istihdamın yaratılmasında katkıda bulunan önemli bir sektör haline gelmiştir. U.S EPA tekstil sektörünün üretim proseslerini 9 farklı kategoriye ayırmıştır. Bunlar; yün temizleme, yün bitiriş prosesi, düşük su kullanım prosesi, dokuma kumaş bitiriciliği, örme kumaş, halı bitiriciliği, stock ve iplik bitiriciliği, dokuma olmayan üretimi ve keçelenmiş kumaş prosesidir. Tekstil endüstrisi ham madde, proses ve üretime bağlı olarak günlük 52 500 m³/gün atık su oluşturduğu varsayılmaktadır. Tekstil sektöründen kaynaklanan atıksular renk, kimyasal oksijen (KOİ), toksisite, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), yağ, pH, askıda katı madde, çinko, demir, fenoller, sülfid, farklı çeşitlerde boya molekülleri ve pigmentler gibi birçok insan ve çevre sağlığı açısından tehlikeler oluşturabilecek kirlilik parametrelerini ihtiva ederler [2] ve bu bileşenler yaşayan canlı organizmalar için en büyük problemlerdendir çünkü bu maddeleri içeren sular, herhangi bir arıtma uygulanmadan deşarj edildiği zaman, sulu ortamların hava ile temasını kestiği için yaşayan bakterilerin çoğalmasını ve yaşamsal faaliyetlerini devam ettirmelerini engellemektedirler. Ayrıca alıcı ortamlara deşarj edilen bu renkli atıksular durgun sularda birikmesi toksik ve kanserojenik maddelerin oluşmasına sebebiyet vermektedir. Bu sebepten dolayı, bu bileşenleri ihtiva eden atık suların arıtılarak doğal ortamlara verilmeleri büyük önem arz etmektedir [3][5]. Üretim proseslerine bağlı olarak atıksuların karakterleri farklılıklar gösterebilmektedir. Bu atıksuların içeriğinde bulunan boyalar ve boya pigmentleri karmaşık yapıları sebebiyle giderilmeleri oldukça zor ve pahalıdır. Boya ve boya pigmentleri sadece tekstil endüstrisi için değil birçok farklı sektörde kullanılan önemli bir hammaddedir. Dünya genelinde, birçok farklı sektörde birçok farklı boya çeşidi kullanılmaktadır. Araştırmalarda da belirtildiği gibi, dünya genelinde 700.000'in üzerinde farklı sektörlerde 10.000 farklı çeşit boyanın kullanıldığı tahmin edilmektedir [4]. Dünya genelinde ise bu boyalar ve diğer farklı endüstrilerin kullandığı boyaların oluşturduğu atık suların büyük bir bölümü herhangi bir kimyasal ya da biyolojik arıtma uygulanmadan ne yazık ki doğal ortamlara

deşarj edilmektedir. Son yıllarda ise özellikle Avrupa ve Amerika başta olmak üzere birçok ülkede renk parametresi üzerinde durulmakta ve bu konu ile ilgili yasal düzenlemelere büyük önem verilmektedir. Bu atık suların giderilmesinde dünya genelinde birçok atık su arıtma metodu kullanılmaktadır. Bunlardan yaygın olan ileri arıtma yöntemleri: ozon ile arıtma, fenton oksidasyonu, elektrokimyasal arıtma, adsorbsiyon, iyon değıştirme prosesi, fotokatalitik oksidasyon, ileri biyolojik arıtmadır. Reverse osmoz ve elektrodializ membran prosesleri pahalı bir proses olması ve ayrıca tekstil atık sularındaki atıklardan dolayı meydana gelen tıkanma problemleri sebebiyle tercih edilmemektedir. En fazla tercih edilen arıtma yöntemleri ise; adsorpsiyon, koagölasyon ve iyon değıştirme methodlarıdır. Bu arıtma yöntemleri arasında adsorpsiyon ise; düşük maliyeti, işletme kolaylığı, giderim veriminin yüksekliği, rejenere olma kapasitesi ve geniş adsorpsiyon aralığı ile en fazla tercih edilen yöntemler arasındadır.

Bu çalışmada, Methilen mavisi (MB) katyonik bazlı tekstil boyası seçilmiştir. Yüksek adsorplanma kapasitesi sebebiyle methilen mavisi bu çalışmada tercih edilmiştir. Katyonik bazlı Lewatit CNP 80 isimli reçine ise bu çalışmada adsorbent madde olarak kullanılmıştır. MB boyasının giderim verimleri üzerinde pH, adsorbent madde miktarı, temas süresi, karıştırma hızı, boya konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametrelerin etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca hidroklorik asit ve sıvı klor ile rejenerasyon çalışmaları yapılarak reçinenin rejenere edilip edilmediği, ayrıca rejenerasyon işleminden sonra ise adsorpsiyon kapasitesinin rejenerasyondan etkilenip etkilenmediği incelenmiştir.

Ayrıca bu çalışmada reçinenin adsorpsiyon süreçlerindeki etkisi ve adsorpsiyon koşullarının, adsorplama mekanizmasına ve kinetiğine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm modellerine uygulanmış ve bu izoterm modellerinden hangisini temsil ettiği araştırılmıştır. Elden edilen deneysel veriler ile adsorpsiyon sürecinin kinetiği araştırılmış ve bu veriler pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden kinetik denklemlerine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar ile adsorpsiyon sürecinin hangi kinetik modele uygun olduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen bulgulara göre reçine ile methilen mavi boyasının giderimi 2.derece pseudo denklemine uygunluğu kabul edilebilir seviyelerde olduğu anlaşılmıştır.

Ayrıca bu çalışmada Arrhenius denklemi kullanılarak Aktivasyon enerjisi (E_0) belirlenmiştir. Elde edilen veriler ile methilen mavi boyasının gideriminde etkili olan adsorpsiyon mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 BOYAR MADDELER VE SINIFLANDIRILMALARI

Bir yüzeyi dış etkilere karşı korumak için koruyucu ve renkli bir tabaka ile kaplamaya boyama denir. Bu işlem için kullanılan maddelere boya ve pigment adı verilir. Boyaların büyük bir kısmı renkli organik ve inorganik bileşiklerden hazırlanır. Boya yapılan yüzey sadece renkli bir tabaka ile kaplanmış olup, yüzeyin kimyasal yapısı değişmez [6]. Herhangi bir renkli bileşik bir boya veya boyarmadde değildir. Bir boya, görünür bölgede kuvvetli bir şekilde ışığı emen ve boya grubu ile muamele edildikleri materyal arasındaki kimyasal ve fiziksel bağlanma sayesinde boyanacak yüzeye sıkıca yapışan renkli bir organik bileşiktir. Ticari öneme sahip olmak için, boya ışık, sürtünme ve suya karşı hızlı olmalıdır [51]. Kumaş boyaması için kullanılan bileşiklere ise boyar madde denir. Kumaşın boyanması pigmentlerle olan boyama esasına dayanmaz. Kumaşın boyarmadde ile daima ve dayanaklı bir şekilde birleşmesiyle, elyafın yüzeyi yapı bakımından değişir [6]. Genel olarak boyarmaddeler cismin yüzeyi ile kimyasal ve fiziko-kimyasal olarak etkileşim içerisine girer. Boyanan yüzey fiziksel işlemlerle uygulanarak tekrardan başlangıçtaki renksiz durumuna geri dönemez.

Maddenin kimyasal yapısı ile rengi arasındaki ilişki, sentetik boyarmaddenin bulunmasıyla birlikte araştırılmaya başlanmıştır. Renk, gözün retinasına çarpan ışığın dalga boyu ile ilişkili fizyolojik bir durumdur. Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde bir dalga boyuna sahip ışık gözün retinasına çarptığında renk hissi üretilir. Spektrumun görünür bölgesi dalga boyunda 4000 ile 7500 Å arasındadır [51]. Görünür dalga boyuna göre renklerin sınıflandırılması çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Görünür Dalga Boylarına Göre Renklerin Sınıflandırılması.

Adsorblanan Dalga Boyu	Adsorblanan renk	Görünür Renk
4000-4350	Violet	Yellow Green
4350-4800	Blue	Yellow
4800-4900	Green Blue	Orange
4900-5000	Blue Green	Red
5000-5600	Green	Purple
5600-5800	Yellow Green	Violet
5800-5950	Yellow	Blue
5950-6050	Orange	Green blue
6050-7500	Red	Blue green

1869 yılında Graebe ve Lieberman organik maddenin renginin yapısındaki doymamış grupların bir sonucu olduğunu ifade etmişlerdir. Bugün de renkliliğin en çok doymamışlıkla ilişkisi olduğu kabul edilmektedir. 1876'da Witt, nitro, azo, karbonil, etilen, tiyokarbonil gibi grupların maddeye renklilik sağladığını ileri sürmüş ve gruplara renk verici anlamına gelen kromofor adını vermiştir. Kromofor gruplar, doymamış karakterde olup belli dalga boylarındaki ışıkları absorplayan fonksiyonel gruplardır. Yapısında kromofor grup bulunan bileşiklere kromojen denir. Witt bir maddenin boyarmadde niteliğini kazanabilmesi için molekülünde, yalnızca kromofor grupların bulunmasının yeterli olmadığını, ayrıca oksokrom adını verdiği hidroksil, metoksi, amino, süstitüe amino gibi grupların da bulunması gerektiğini belirtmiştir. Oksokrom gruplar yalnızca renk oluşumunda kromofor gruplara yardımcı olmakla kalmazlar aynı zamanda molekülün suda çözünmesini ve life bağlanma yeteneğinin artmasını da sağlarlar [7]. Bazı belli başlı kromofor grupları aşağıdaki şekilde 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2: Kromofor Grupları

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	- NO (veya = N- OH)
Nitro Grubu	- NO ₂
Azo Grubu	- N=N-
Etilen Grubu	=C=C=
Karboksil Grubu	=C=O
Karbon- Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S-

Molekölde kromoforlarla birlikte bazı elektron verici grupların bulunması rengin şiddetini ya da miktarını artırır. Renklenmeye yardımcı olan böyle gruplara oksokromlar denir. Oksokromlar kromoforlarla konjuge, rezonans sistemleri veren, çoğu zaman asidik ya da bazik gruplardır. Örneğin, hidroksil grubu birçok organik birleşikte oksokrom görür. Diğer belli başlı oksokromlar -OR, -NH₂- NHR, -NR₂'dir. Boya molekülünde kromofor ve oksokroma ilaveten üçüncü bir grupta, tuz teşkil ederek suda çözünmeyi sağlamaktadır. Bu iş için daha sülfonik ve karboksilik asit tuzları kullanılır [6].

2.2. BOYAR MADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Boyarmaddeler genellikle kimyasal yapılarına ya da uygulama yöntemleri olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Üreticiler sınıflandırmayı kimyasal yapılarına göre, boyar madde kullanıcıları ise uygulama yöntemlerine göre sınıflandırmayı tercih ederler. Boyarmaddeler ilk olarak renk indeksi (Colour Index)'de sınıflandırılmıştır. Bu kaynak 1925 yılında İngiltere'deki SDC ve Amerika'daki AATCC tarafından birlikte yayınlanan ve daha sonraki yıllarda revize edilerek geçerliliğini koruyan uluslararası referans olarak kabul edilen bir dergidir. Renk indeksinde boyarmaddelerin yapısı, haslık özellikleri, üreticisi ve uygulamaları ile ilgili bilgiler verilmektedir. Renk indeksinde ilk olarak boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmıştır. Bunun dışında daha değişik sınıflandırma yöntemleri de mevcuttur.

Renk indeksinin sınıflandırmasına göre belirlenen tekstil boyar maddelerin kullanım yüzdeleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir. Bu çizelgeye göre tekstil endüstrisinde hangi kimyasal sınıfına ait tekstil boyalarının daha yoğun olarak kullanıldığı belirlenmiştir. Bu çizelgeye göre asit bazlı boyaların tekstil endüstrisinde en fazla kullanılan boyar madde türü olduğu anlaşılmaktadır [6]. Bu boyarmadde türlerinin kullanımı tekstil endüstrisindeki üretim proseslerine, kullanılan malzemeye, yapılan işlemlere göre değişiklik gösterebilirler.

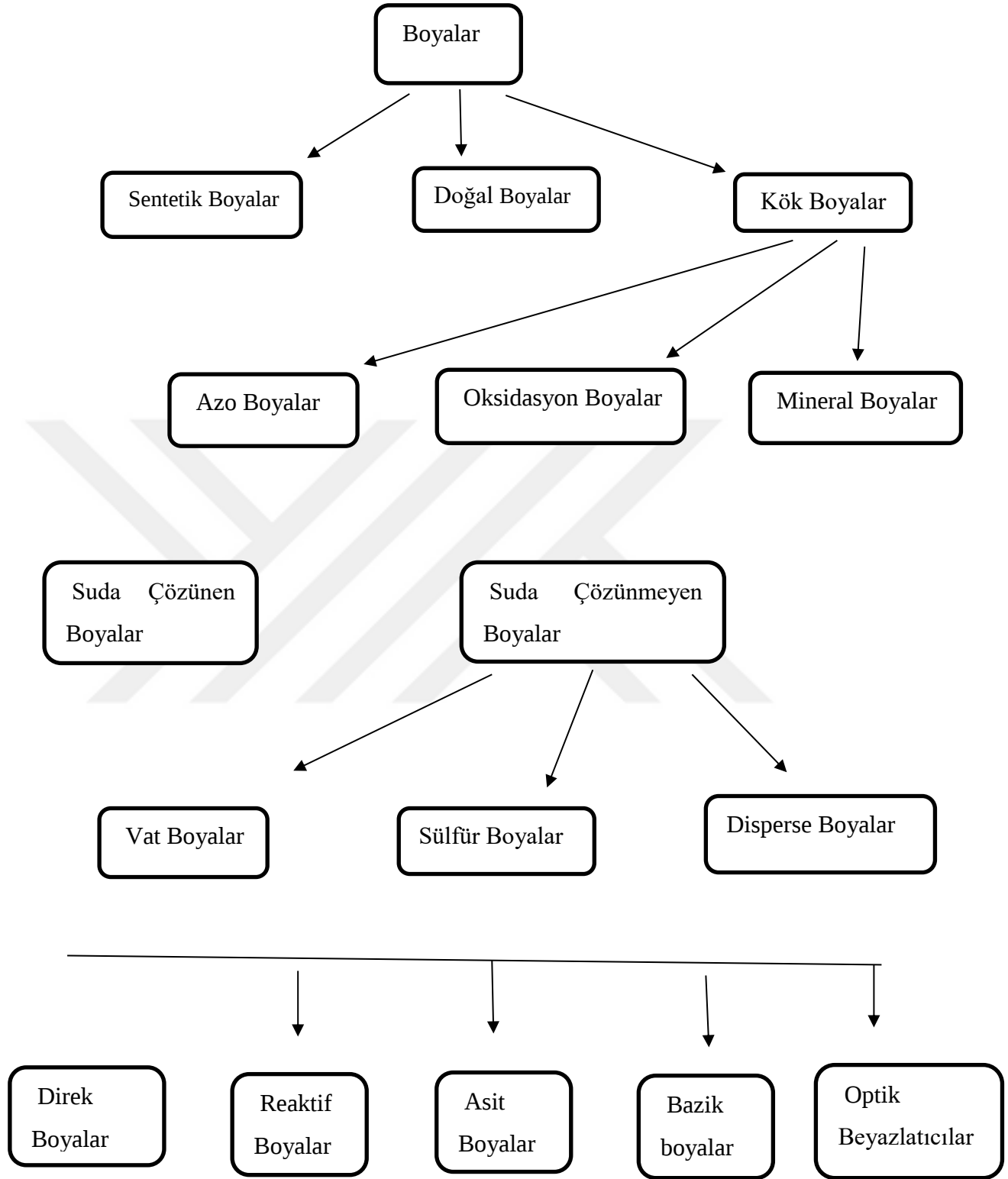
Tablo 2.3: Renk indeksinde tekstil boyarmaddelerinin dağılımı

BOYAR MADDE TÜRÜ	KULLANIM YÜZDESİ (%)
ASİT BAZLI BOYALAR	24,00
DİREK BOYALAR	17,00
DİSPERS BOYALAR	14,50
REAKTİF BOYALAR	10,40
SOLVENT BOYALAR	9,90
PİGMENT BOYALAR	9,60
BAZİK BAZLI BOYALAR	7,30
KÜP BAZLI BOYALAR	4,80
KÜKÜRT BOYALAR	2,50
TOPLAM	100

Ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan renklere göre boyaların dağılımı aşağıda tablo 2.4 de verilmiştir. Çizelgeye göre tekstil endüstrisinde en fazla kullanılan boyar madde renginin kırmızı olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 2.4: Reaktif Boyarmaddelerin Renk Kullanım Yüzdeleri

RENK	KULLANIM YÜZDESİ (%)
KIRMIZI	28,50
MAVİ	28,00
TURUNCU	14,00
SARI	11,00
SİYAH	5,10
YEŞİL	3,40
MENEKŞE	5,00
KAHVERENGİ	5,00
TOPLAM	100



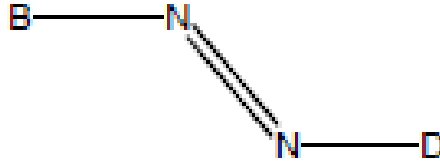
Şekil 2.1: Boyar maddelerin sınıflandırılması

2.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Kimyasal sınıflandırma boyaların sınıflandırılmasında en kolay ve anlaşılır yöntemdir. Boyar maddenin yapısı ve karakteristik özelliği hemen anlaşılabilir. Kimyasal yapılarına göre boyaların sınıflandırılması şu şekildedir;

2.2.1.1. Azo Boyar Maddeleri

Azo grubu en önemli kromofor yani en fazla renk veren grup olarak bilinmektedir. Azo boyaları geniş renk gamları maliyetlerinin ucuz olması ve güçlü renk verme kabiliyetleri sebebiyle tercih edilirler. Tüm boyarmaddelerin yaklaşık yarısına yakını azo grubunda bulunmaktadır. B ve D aromatik halkaları temsil etmek üzere azo boyarmaddesinin gösterimi aşağıdaki şekil 2.3 'de verilmiştir.



Şekil 2.2: Azo Boyar maddesinin basit gösterimi

Boyarmadde yapısında bir azo grup varsa monoazo boyası, iki azo grup varsa disazo boyası, üç azo grup varsa triazo boyası olarak isimlendirilmektedir. Ticari olarak üretilen azo boyarmaddelerinin büyük çoğunluğu mono azo boyarmaddeleri oluşturmaktadır. Mono azo boyar maddesinin şematik gösterimi şekil 2.4'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.3: Mono azo boyarmaddesinin şematik olarak gösterimi

2.2.1.2 Antrakinon Boyalar

Azo boyalardan sonra kromofor grubundaki en önemli ikinci grup Antrakinon Boyalardır. Azo boyalara kıyasla renk verme kabiliyetleri daha düşüktür. 9,10 antrakinon ve çeşitleri ticari olarak önemli ve renksizdir. Antrakinon boyalar azo boyalara göre daha maliyetlidir. Yüksek yıkama ve ışık haslıklarına sahiptirler. Mavi ve kırmızı renklerde kullanılırlar fakat yüksek maliyetlere sahip olduklarından tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde genellikle açık renkler tercih edilir.

2.2.1.3 İndigoid Boyalar

İndigoid boyarmaddeler bilinen en eski boyarmadde olarak kabul edilmektedir. Yüzyıllar boyunca yün, pamuk ve doğal bir selülozik lif olan linen boyamasında kullanılmaktadır. Günümüzde indigoid boyarmaddelerin en önemli üyesi indigodur. Özellikle pantolon kumaş boyasında yaygın olarak kullanılır. Bu boyarmaddeler suyu sevmezler ve suda çözünmezler.

2.2.1.4 Metal Kompleks Boyalar

Metal kompleks boyarmaddeleri tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde, derinin renk sağlamasında, haslık özelliklerinin yüksek olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmıştır. Başlıca yün ve poliamit olmak üzere selülozik lifler, ipek, deri, kağıt polipropilen gibi birçok malzeme bu boyarmadde çeşidi ile boyanabilir ve baskı işlemi yapılabilir.

2.2.1.5 Kükürt Boyaları

Kükürt boyarmaddeleri; üretimi, uygulaması ve kimyasal yapısı bakımından özel bir boyarmadde sınıfıdır. Aromatik ve heterosiklik yapıların, kükürt ve kükürt açığa çıkaran maddeler ile ısıtılması ile elde edilir. Boyarmadde maliyetleri düşük olduğundan dolayı siyah, lacivert, yeşil ve kahverengi gibi koyu renklerde tercih edilirler. Suyu sevmezler ve bu sebepten dolayı suda çözünmezler. Kükürt boyarmaddelerin en önemli dezavantajı atık boya banyosunda bulunan kükürt içeriğinden dolayı çevre kirliliği yaratmasıdır. İçerdiği kükürt sebebiyle ekstra kirlilik içerdiğinden tekstil endüstrisinde çokça tercih edilmez.

2.2.1.6 Aril Karbonyum Boyalar

Aril karbonyum boyarmaddeleri, elde edilen ilk sentetik boyarmaddeleridir. Aril karbonyum kromofor grubun önemi günden güne azalmaktadır fakat bazik boyar maddeler sınıfında kullanılmaya devam edilmektedir.

2.2.1.7 Ftalosiyenin Boyalar

Ftalosiyenin kromofor grubu 20. yüzyılda keşfedilen en önemli kromofor grup olarak kabul edilmektedir. Hem boyarmaddelerde hem de pigmentlerde önemlidir ve keskin renk verme kabiliyetleri vardır. Ticari olarak kullanılan ftalosiyeninler mavi ve yeşil renklerde önem kazanmıştır. Metal ftalosiyeninlerde maksimum absorpsiyon noktası kompleks oluşturduğu metal atomuna bağlı olarak değişmektedir.

2.2.1.8 Nitro Boyalar

Nitro boyalar oldukça basit bir kromofor gruptur ve ticari olarak çok önemli bir boya grubu değildir. Tipik olarak iki ya da daha fazla nitro grubu içeren aromatik halkadan meydana gelir. Pikrik asit ilk olarak kullanılan nitro boyarmaddesidir. İpek lif boyamasında pikrik asit parlak ve sarı renk elde etmek için kullanılır.

2.2.1.9 Diğer Kromofor Gruplar

Yukarıda sınıflandırılan boyarmaddelerin dışında başka kromofor gruplar da vardır. Ticari olarak çok büyük önem taşımadıkları için direkt olarak dikkate alınmazlar. Bu gruplara örnek olarak stilben, formazanlar, kumarinler ve naftolaktamlar verilebilir [6].

2.2.2 Uygulama Şekillerine Göre Sınıflandırılmaları

Uygulama şekillerine göre sınıflandırmada en önemli olan boyanın uygulandığı lif çeşididir. Bu sınıflandırma metodunda genellikle yüksek üretim hacmine sahip boyalar kullanılmıştır. Bunlardan başka düşük üretim hacmine sahip boyalarda bu sınıflandırma metodunda kullanılmıştır.

2.2.2.1. Reaktif Boyalar

Bu form boyalar az olarak yün ve naylon ile kullanılmasına rağmen genellikle iplik ve pamuk ile kovalent bağ oluştururlar. İlk olarak bu sınıf boyalar ticari olarak 1956 yılında ICI tarafından tanımlanmıştır ve yüksek yıkama özelliği ile bu boya en basit boyama yöntemi olmayı başarmıştır. Bu boya sınıfının diğer avantajları ise; basit kimyasal yapıları, adsorpsiyon spectralarının dar adsorbsiyon aralığına sahip olması ve boyaların açık renge sahip olması. Reaktif boyaların kimyasal yapıları azo, triphendioxazine, phthalocyanine, formazan ve anthraquinone'dir. Yüksek saflıkta ki boyalar kartuşlarda, tekstil endüstrisinde, özellikle pamukta kullanılır. Boyar maddelerin kullanıldığı endüstriler, uygulama metodları ve bağlı oldukları kromofor gruplarına ait bilgiler tablo 2.5'de gösterilmiştir.

Tablo 2.5: Boyar Maddelerin Kullanıldığı Endüstriler

Boyar Madde	Uygulandığı Lif	Uygulama Metodu	Kromofor Grup
Asit	Yün, ipek, kağıt, deri, mürekkep	Nötr ya da asidik boya banyosunda	Azo, Antrokinon, metal, kompleks
Bazik	Kağıt, akrilik ve mürekkep	Asidik boya banyosu	Siyanin, hemisiyanin, azo, azin oksazin
Direk	Pamuk, kağıt, rayon ve deri	Nötr ya da hafif bazik tuzlu banyo	Azo, stilben, ftalosiyanin
Dispers	Polyester, akrilik, asetat, plastik	Yüksek sıcaklıkta dispersyon olarak	Azo, antrakinon, benzodifuran
Küp	Pamuk, rayon, yün	Bazik ortamda indirgeyerek	Antrakinon ve indigoid
Reaktif	Pamuk, yün, ipek, poliamit	Bazik ortamda tuz kullanarak	Azo, antrakinon, ftalosiyanin
Solvent	Plastik, petrol ürünleri, vernik	Madde içinde çözünerek	Azo, antrakinon, trifenilmetan
Kükürt	Pamuk ve rayon	Bazik ortamda indirgenerek	Ara madde yapıları
Optik Beyazlatıcı	Sabun, deterjan, tüm liflerde	Çözültiden ya da dispersiyondan	Stiben, kumarin, piyrazol
Gıda ve İlaç Boyarmaddeleri	Gıda ve ilaçlarda		Azo, antrakinon, karoten

2.2.2.2. Dispers Boyalar

Bu boyalar esasen sulu ortamda çözünmeyen ve non-iyonik olan dispers boyarmaddeler suyu sevmeyen lifleri boyama amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde polyester lifini boyamak için yaygın olarak tercih edilir ve ayrıca naylon, selüloz, selüloz asetat ve akrilik ipliklerde de kullanılır. Boyar madde üretildikten sonra iyi bir şekilde öğütülerek çok ince toz haline getirilir.

2.2.2.3 Direk Boyalar

Bu tür boyalar sulu ortamda çözünebilen anyonik boyarmaddelerdir. Genel kullanımları yün boyaması ve selüloz yenilemesinde, kağıt, deri ve küçük bir grup naylonda kullanılır. Bu sınıfta ki boyalar polyazo bileşikleri, bazı stilbene, phthalocyanines ve oxazinelerdir. Son işlemde yıkama dayanıklılığını arttırmak için sıklıkla metal tuzları kullanılır ve iyileştirme için ise formaldehit ya da katyonik boya kompleks reçine ile yapılır.

2.2.2.4 K p Boyalar

K p boyarmaddeler sulu ortamlarda  z nmezler ve bu boyarmaddeler en fazla selülozik elyaf maddesinin boyanmasında kullanılır. Boyama işleminin gerçekleşmesi için bu boyarmadde türünün bazik ortamda indirgenerek, bu boyar maddenin tekrar suda  z nmez hale getirilmesi gerekir. Oksidasyon işlemi uygulanarak boyarmadde tekrar suda  z nmez hale getirilir. Boyama haslıklarını artırmak için liflere mekanik olarak tutunmuş olan boyarmaddeler yıkama ile uzaklaştırılır. Bu boyaların kimyasal yapıları antrakinon ve indigoiddir.

2.2.2.5. Asit Boyalar

Sulu ortamlarda  z neabilen boyarmaddeler olup başlıca y n, ipek poliamit ve modifiye akrilik liflerinin boyanmasında ayrıca bazı kağıt, deri, kartu , yemek ve kozmetik sektöründe kullanılmaktadır. Boyama ortamı asidik olduğundan dolayı bu boyalar asit boya adını alırlar.

2.2.2.6 Solvent Boyalar

Solvent boyar maddeler sulu ortamlarda  z nmezler ve yapılarında sülfonik asit, karboksilik asit gibi grupları barındırırlar. Bu boyarmaddeler suyun dışında başka organik  z c lerde  z n rl r. Bu boyarmadde genellikle plastikler, petrol ürünleri, ya lar, kozmetik ürünlerin renklendirilmesinde kullanılır. Bu boyalar azo ve antrakinondır ama phthalokanın ve triarymethan ayrıca kullanılabilir.

2.2.2.7 Sülfür Boyalar

Bu boyalar pratikte sodyum s lf t ile pamu un alkaline indirgenme prosesinde kullanılır. Numerik olarak boya sınıfının en küçük grubudur. Düşük i letim maliyeti ve iyi yıkama dayanıklılığı göstermesi bu boya sınıfını önemli kılmıştır ancak çevresel açıdan bazı sıkıntılar yaratmaktadır [8].

2.2.2.8. Bazik (Katyonik) Boyalar

 lk temel bazik boya 1856'da Perkins tarafından geliştirildi ve kısa bir süre sonra fuchsine, metil violet, anilin mavisi ve diğer klasik bazik boyalar geliştirildi. Bazik boyar maddeler, organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzlarından meydana gelir. Renkli kısımları katyon halinde olduklarından bu boyar maddeler, katyonik boyar madde olarak tanımlanırlar. Pozitif y   taşıyıcısı olarak N ve S atomlarını bünyelerinde barındırırlar. Sulu   zeltide, boyar maddenin katyon kısmı ile elyafın anyonik grubu bir araya gelerek elyaf boyar madde tuzunu oluştururlar. Bu boyar maddelerin en belirgin özelliği parlaklığı ve renkleridir. Genellikle asetik asit ve

tannik asit yardımıyla zayıf asidik ortamda boyama yapılır. Bazik boyalar ile akrilik, modakrilik, modifiye naylon ve polyester gibi sentetik elyaflar boyanmaktadır. Bazik boyar maddeler su ortamında yüksek düzeyde toksik etki göstermeleriyle oldukça tehlike yaratmaktadır. Ancak uygun şekillerde yapılan boyamada, boyanın %100'e yakın kısmı boyanacak ürüne geçmektedir. Yıllarca bu boyalar esas olarak mordanla muamele edilmiş ipek ve selülozik elyaflar üzerindeki parlak tonları boyamak için kullanıldı. Daha sonra katyonik boyaların kullanımı çok zayıf yıkama ve ışığa dayanıklılık nedeniyle çok tercih edilmemiştir. Boyarmadde molekülü pozitif yüklü olduğundan, bu boyalar bazı durumlarda katyonik boyarmaddeler olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal yapıları diazahemicyanine, triarylmethane, cyanine, hemicyanine, thiazine, oxazine ve acridindir. Katyonik boyalar şu anda akriliklerin (Orlon, Acrilan, Creslan, Zefran) ve modifiye akriliklerin (Verel) boyanması için büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Bazı boyarmaddeler biyolojik aktivite gösterdiği için tıbbi uygulanma alanları da vardır [51][52].

2.3 BOYAR MADDELERİN GİDERİMİNDE KULLANILAN KİMYASAL YÖNTEMLER

2.3.1 Koagülasyon ve Flokülasyon

Koagülasyon işlemi askıda veya kolloidal formdaki atık maddeleri gidermek amacıyla uygulanır. Kolloidler 1nm ve 0.1 mm partikül boyutu arasında olurlar. Partikülün floklaşmasını sağlamak için partikül yükü azaltılmalı ya da yükün oluşturabileceği etki ortadan kaldırılmalıdır. Atık içinde kolloidler hidrofobik veya hidrofilik olabilirler. Hidrofobik kolloidler (kil vs.) sıvı ortama meyilli olmayan kolloidlerdir. Bu tür kolloidler kolaylıkla koagülasyonda kullanılırlar, koagülasyona daima hazırdırlar. Hidrofilik kolloidler ise (örneğin, proteinler), suyu seven kolloidlerdir, suya eğimlidirler. Absorbe edilmiş sular flokülasyonu geciktirirler ve genellikle etkili bir koagülasyona ulaşabilmek için özel artıma gerektirirler [9].

Bu yöntem genellikle tekstil atık su arıtımında ve renk gideriminde, kullanılmaktadır. Bu yöntem atık su arıtma tesislerinde deşarjdan önce yapılan son artıma da KOİ azaltılması ve kısmen renk giderimin de kullanılan bir yöntemdir. Tekstil atık sularında bu yöntem çok efektif olarak kullanılamamaktadır. Örneğin; koagülasyon prosesinde ya alum ya da ferro-sülfat ile sarı azo aktif boyası giderimin de sadece %50 giderim verimine ulaşılmıştır. Bu proseste ki en büyük problem kalan atık çamurdur. Bu sebepten dolayı bu proses diğer arıtma prosesleri ile

kombine edilerek kullanılmıştır. Örneğin; biyolojik prosesler. Böylelikle giderim veriminin artırılması amaçlanmıştır [10].

2.3.2 Klorlama Prosesi

Klor en fazla kullanılan bir dezenfeksiyon kimyasalıdır. Klor suya katıldığı zaman hipokloröz asit ve hidroklorik asit karışımından oluşan bir çözelti meydana gelir ve bu sayede arıtma sağlanır [55]. Klor ya da sodyum hipoklorit tekstil, tabakhane ve boya endüstrilerinde atıklardan renk giderimin de bu kimyasallara kolaylıkla ulaşılabilirdiği için kullanılan bir yöntemdir. Klorlama prosesi biyolojik olarak dirençli bileşiklerin biyoparçalanabilirliğini arttırabilir. Bu kimyasalların kullanım verimliliği kimyasalın miktarına, boyanın ve çözeltinin pH'ına bağlıdır. Örneğin düşük pH basit boyalar için yüksek verimle çalışır. Ayrıca klorlama prosesi disperse boyaların giderimin de verimliliği düşüktür [10]. Klor suda birçok organik madde ile reaksiyona girer ve reaksiyona girdiği birçok organik madde sebebiyle dezenfeksiyon yan ürünlerini oluşturur. Dezenfeksiyon yan ürünleri su sıcaklığı, ilave edilen klor miktarı gibi birçok farklı parametreye bağlı olarak değişim gösterebilir. Bu sebeplerden ötürü boya ihtiva eden tekstil atık sularının giderilmesinde klorlama prosesi çok tercih edilmemektedir [56].

2.3.3 İleri Oksidasyon Prosesleri

Birçok ileri oksidasyon prosesi, örneğin Fenton reaktifi (H_2O_2 ve $Fe(II)$) UV ile katalizörlü yada katalizörsüz (TiO_2), H_2O ve O_3 atıksulardan boya giderimi için kullanılmıştır. Bu prosesler temel olarak yüksek hidroksil radikal türlerinin, özellikle hidroksil radikali (OH), boya molekülleri ile reaksiyona girmesi prensibine dayanır. H_2O_2 'nin yalnız başına kullanımı boya giderim veriminde etkili değildir. Geniş pH aralığında (3-9) özellikle azo boyaları ile hiç reaksiyona girmez. UV ışığı methodu ile giderim yönteminde ise farklı dalga boylarında UV dalgaları kullanılabilir fakat bilindiği gibi yüksek yoğunluklu boya içeren atıksularda tek başına UV ışığının kullanılması uygulanabilir değildir. H_2O_2 'nin UV ışığı ile kullanılması bazı boyaların giderim veriminde başarılıdır. Örneğin bazı disperse ve fıçı boyalarda kısmen giderim verimine ulaşılmasına rağmen reaktif, bazik, asidik ve direk boyalarda pH'da 5 de %95'den fazla giderim verimine ulaştığı saptanmıştır. Fotokimyasal reaksiyonları etkileyen temel faktörler pH, ışık yoğunluğu, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, boyanın kimyasal yapısı ve H_2O_2 'dir.

Demir ve H_2O_2 'in kombinasyonunda iki fonksiyon önemlidir. Bunlar, boya moleküllerinin hidroksil radikalleri tarafından okside edilmesi ve demir iyonları tarafından koagülasyon edilmesidir. Kimyasal dozaj büyük oranda pH'a ve atığın dayanıklılığına bağlıdır. Ayrıca renk giderimi ve KOİ'nin giderim veriminin artırılması için bu prosesten sonra koagülasyon takip edilmelidir.

Diğer bir ileri oksidasyon yöntemi ise Fe^{3+} ile UV'nin kombine edilmesidir. Oksalat ve sitrik asidin eklenmesi boya giderim verimini arttırdığı saptanmıştır. Bu yöntemlere ek olarak radikal türler, örneğin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip O_3 gibi, yüksek boya giderim verimine sahiptir. Ozon prosesine ek olarak H_2O_2 ve UV katalizörleri eklendiğinde daha fazla OH radikalleri meydana getirdiklerinden, boya giderim veriminde artış saptanmıştır. Ozonun yalnız başına bazı boyaları giderim verimliliği diğer katalizörlere (H_2O_2 ve UV) göre biraz daha iyidir. Ozon ile boya giderim prosesinin dezavantajları ise; yüksek dayanıma sahip boyaların giderimde düşük verimliliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca ozonlama prosesi geniş ölçüde biyobozunur bakteriler üretebilir yada bakterilerin biyolojik olarak bozulmasına ortam sağlayabilir. Bu proses %100'e yakın olarak boya giderim verimine sahiptir fakat tam olarak güvenilir değildir. Çünkü yüksek oksidasyon kapasitesi sebebiyle, birçok yeni tür bakteriyi okside edebilir.

Bu ileri oksidasyon proseslerine ek olarak TiO_2 'nin katalizör olarak kullanıldığı proseslerde boya giderim verimlerinin arttığı saptanmıştır. Özellikle son zamanlarda UV/ TiO_2 oksidasyonu dikkatleri çekmiştir. Reactive Black 5 boyar maddesi ile yapılan çalışmalarda UV/ TiO_2 prosesinin uygulanabilir olduğu fakat prosesin sonunda oluşan atıkların toksik madde ihtiva etmesi sebebiyle güvenilirliği tartışma konusu olmaya devam etmiştir [10].

2.4 BİYOLOJİK YÖNTEMLER

Biyolojik arıtma yöntemleri atıksuların arıtılmasında sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemler diğer arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında herhangi bir çevresel etkiye sahip olmamaları ve kimyasal maddeye ihtiyaç duymamaları ya da az ihtiyaç duymaları ve enerji ihtiyaçlarının az olması sebebiyle tercih edilir. Bakterilen büyümeleri ile ilgili olan karbon ve diğer mineralleri transfer etme yeteneğine ve enerji kaynağı olarak kullanmalarına dayalı bir prosestir. Biyolojik arıtma bugünlerde yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Azo boyalarını indirgeyebilen mikroorganizmalar tekstil atıksularının arıtılmasında gereklidirler. Bu

mikroorganizmalar azoreductase ve oksidaz gibi enzimlere ihtiyaçları vardır. İlk enzim azo boyanın bağlarını daha kolay bağlara indirger. Oksidazlar ise ilk enzimin indirgediği bağları kırar fakat bu tip organizmaları bulmak oldukça zordur. Tekstil atıksularının arıtılmasında biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Biyolojik yöntemler birkaç başlık altında toplanabilir. Bunlar aşağıda açıklanmaktadır.

2.4.1 Anerobik ve Aerobik Prosesleri

Aerobik ve anerobik mikroorganizmaların ikiside tekstil atıksularında kullanılabilir. Azoreductase aktivisine sahip enzimler, bakteri, mantar ve yosun dahil olmak üzere birçok mantar, alg, ve bakteride bulunmuştur. En ilginç oksidazlar aerobik koşullar altında yaşayan mikroorganizmalarda tanımlanmıştır [11].

Etkin madde olarak mikroorganizmaları (anerobik çamur veya biyofilm) kullanan anerobik prosesler tekstil atık suyu arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu prosesler organik atık içeriğinin azaltılmasında ve ayrıca azo bağlarının indirginmesi ile boyanın giderilmesinde etkilidir. Aerobik proseslerle karşılaştırıldığında avantajları ise daha yüksek organik madde kullanmaları, havalandırmaya ihtiyaç duymamaları ve daha az çamur üretmeleridir.

Yapılan birçok araştırmaya göre aktif çamur sistemine dayalı aerobik arıtma sistemlerinin boyaları indirgemede kullanılabileceği görülmüştür. Aerobik mikroorganizmalar boya giderim prosesinde aromatik amin gruplarını indirgeyen oksidatif enzimlere sahiptir. İndirginme ürünlerinin kimyasal yapılarına bağlı olarak, aerobik indirgenme prosesi, toksik organik moleküller içeren bazı durumlarda başarılı olamayabilir [11].

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyar maddeler aerobik şartlarda mikrobiyal olarak parçalanmaya dirençlidir. Bunun sebebi, kimyasal ve ışık kaynaklı etkileşimler sonunda renklerinin solmamasını için boyar maddelerin bu nedenlere uygun şekilde üretilmeleridir. Boyar maddelerin aerobik artımını zorlaştıran diğer bir durum ise hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Molekül ağırlıklarının fazla olması, bu boyar maddelerin hücre zarından geçişlerini zorlaştırır. Bu nedenlerden ötürü bazı boya türleri ile yapılan renk giderim çalışmalarında renk giderim veriminin yetersiz kaldığı gözlemlenmiştir [5].

Yapılan bir çalışmada ise Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renklerinin giderildiği, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağlı olarak

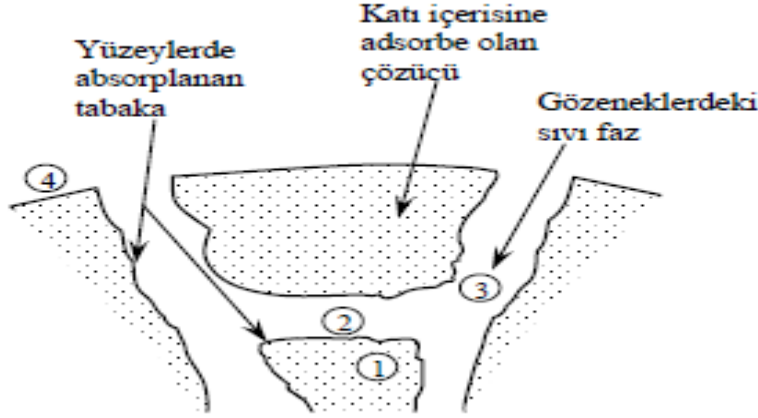
%23-%78 arasında değişen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir. Renginin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. Bunun dışında biyolojik giderim sırasında meydana gelen bazı ara ürünler sebebiyle KOİ tam olarak giderilememiştir. Çünkü meydana gelen bu ara ürünler biyolojik aktivasyon tarafından tam olarak paralanamamıştır [11].

2.4.2 Aktif amur Sistemi

Aktif amur sistemi çeşitli boya ve renk içeren atıksuların giderilmesinde tek başına kullanılmaktadır fakat bu sistemlerde KOİ ve renk giderme oranları istenilen seviyelere henüz ulaşamamışlardır fakat aktif çamur sistemi diğer tekniklerle kombine edildiği zaman birçok yerde renk standardını yakalamaktadır. aktif karbon ile aktif çamur sistemi kombine edildiği zaman iyi sonuçlar elde edildiği grlmştir. Aktif karbon ve aktif çamurun beraber kullnıldığı bir sistemde 20 mg/l Acid Orange 7 boyasının giderildiği grlmştir. Bu sistemlerde yüksek kütle konsantrasyonları ve aktif çamurun yaşı giderim verimini etkileyen en önemli parametrelerdir. Pilot bir çalışma olarak yapılan bu sistemden gerekli çalışmalar yapılarak ileride daha iyi sonuçlar alınabilir. [10].

2.5 ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

Adsorpsiyon mekanizması, maddenin yüzeyinde bulunan mollekler kuvvetlerin (adsorpsiyon ve desorpsiyon) birbirine eşit olması sonucunda gerçekleşir. Bir katının ya da bir sıvının, sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon adı verilmektedir. Bir katının ya da sıvının, sınır yüzeyindeki derişimin değişmesi sonucu adsorpsiyon gerçekleşir. Adsorpsiyon özetle bir maddenin başka maddeleri yüzeyine bağlanarak tutunması olayıdır. [9]. şekil bir gaz veya sıvının katı tanecik tarafından adsorpsiyon mekanizmasını göstermektedir [12].



Şekil 2.4: Adsorbent şeması

Adsorpsiyon açıkça geniş bir yüzey etkileşim olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon süreçlerinde adsorpsiyon alanlarının yoğunluğu, sayısı, adsorpsiyon kuvveti, adsorpsiyon kuvvetinin türleri, adsorbent materyali bütün adsorpsiyon proseslerinde ve ayrıca rejenerasyon proseslerinde oldukça önemli parametrelerdir [16]. Adsorpsiyon mekanizmasının esası fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllere etkileşimler sonucu dengelenmesi esasına dayanır. Böylelikle ortamdaki moleküller yüzeye tutunma sağlarlar [13]. Moleküllerin yüzeye tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı(adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (çözünen) denir [14].

Adsorpsiyon mekanizması dört aşamada gerçekleşir. Adsorpsiyon işleminin ilk adımı olarak sıvı yüzeyden katı yüzeye doğru meydana gelen difüzyondur. Meydana gelen bu difüzyona bulk (kütle-madde) difüzyonu adı verilir. Bu adım adsorpsiyon işleminin ilk adımıdır. İkinci aşamada ise sıvı – katı ara yüzeyine gelen adsorbent molekülleri yüzeydeki bu kısımlardan ilerleyerek adsorpsiyon işleminin meydana gelmesi amacıyla adsorbent gözeneklerine doğru ilerlerler. Bu işlem film kütle yada sınır tabaka difüzyonu teorileri ile meydana gelir [13]. Gözenek difüzyonu olarak tanımlanan üçüncü aşamada ise adsorplanacak maddelerin farklı boyutlardaki gözeneklerde taşınımı söz konusudur. Son olarak dördüncü aşamada ise gözeneklere hareket eden adsorbat moleküllerinin uygun boyuttaki gözeneklerde tutunması işlemi gerçekleşir [13].

Adsorpsiyon olayı esnasında açığa çıkan adsorpsiyon ısısı, adsorban yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucudur. Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleşir ve bu sebepten dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi negatif işaretlidir. Gaz ve sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı entropi değişimi negatiftir. Atom veya moleküller katı bir cisim içerisinde kuvvetli iyonik bağlara göre daha zayıf olan van der waals kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetler etkisi altında bir arada dururlar. Çekim kuvvetleri her açıdan dengelenmiş durumda bulunmaktadır. Bu kuvvetler tek başına hareket etmeyip, aynı zamanda sıvı moleküllerin de çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, oluşan çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddetinin oluşmasına sebep olurlar. Bu durum daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekülün diğerine nazaran daha fazla tutulacağına gösterir. Çözültiden bir katıya adsorbsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki özelliğin sonucu olarak görülebilir.

1. Çözücüye göre çözünenin suyu sevmeme özelliğine sahip olması
2. Adsorbent için çözünenin yüksek ilgiye sahip olması.

Adsorpsiyona mekanizmasını etkileyen bu iki neden, adsorpsiyon süreçlerini çeşitli derecelerde etkilemektedir. Çözücü sistemi daha çok seven bir madde, adsorbe olacağı yüzeye doğru hareketlerinde daha az etkilidir. Organik kirleticilerin çoğunun, hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplar içeren moleküler yapıları vardır. Bu sebepten molekülün hidrofobik kısmı etkin olmaya ve adsorpsiyona eğilim gösterirken, hidrofilik kısmı mümkün olduğu kadar çözelti fazında kalmaya eğilim gösterir. Adsorpsiyonda ikincil en önemli durum katı maddenin çözüne karşı ilgisinden meydana gelir [14].

Adsorbsiyon sistemi boya giderimin işletim kolaylığı, düşük maliyeti ile çokça tercih edilen bir yöntemdir. Avantajlarının yanında dezavantajlara da sahip bir yöntemdir. Adsorbentin rejenerasyonu zor ve pahalıdır ayrıca yüksek boya moleküllerinin desorpsiyonu, adsorbent ve boya moleküllerinin birbiri arasında yüksek kimyasal bağları sebebiyle oldukça zordur [10].

Genellikle asit içerikli boyalar (anyonik) tersinir prosesler ile adsorblanırken baz içerikli boyalar(katyonik) iyon değiştirme prosesi ile giderilir. Bu proseslerde adsorpsiyon proseslerinin etkileyen en temel parametreler adsorbentin yüzeyinin yüklenmesini ve boya iyonizasyonunu etkileyen pH'dır. Ayrıca iç kütle transferi ve katı yayılımı boya adsorpsiyonun

da önemli bir rol oynar. Belirli tipteki adsorbentler sadece belirli boyaların giderilmesinde kullanılır. Örneğin negatif yüklü adsorbentler, katyonik boyalar için yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahiptir. Bu yüzden karmaşık tekstil atıksularında tek adsorbent ile arıtmak oldukça zordur. Kullanılan adsorbentlerin ortadan kaldırılması diğer bir problem olarak gözükmemektedir. Renk giderim verimini arttırmak için İngiltere’de birkaç tekstil fabrikasında adsorbent madde koagülasyon prosesine eklenerek verimin artışı sağlanmıştır [10].

Konvensiyonel adsorpsiyon proseslerinde geniş adsorpsiyon yüzeylerine sahip olan adsorbentlerin adsorpsiyon proseslerinde performansları daha iyi olarak kabul edilir. Bununla birlikte, atıksu arıtma uygulamaları için yüzeyin en önemli olan kirletici türlere olan yakınlığıdır. Bu sebeplerden ötürü belirli kirleticilerin giderilme kapasitesi adsorbent seçimi için önemli bir seçim kriteridir. Adsorbanlar, granüller, küreler, silindirik küreler, pullar ya da tozlar gibi farklı şekillerde olabilir. Bu adsorbantlar 50 mm ile 1,2 cm ve 30-85 boyutlarındaki porozitede ki değişimlere ve 10-200 A aralığında ortalama gözenek çaplarına sahiptir. Ayrıca adsorbent seçiminde, adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon ömrü (adsorpsiyon ve desorpsiyon sırasında adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir ciddi kayıp olmaması durumu) uygulama açısından önemli pratik düşüncelerdir [16].

19. yüzyıl boyunca heterojen katalizörlerin aksiyonunun açıklanması girişimi 1 yada 2 genel teoreme dayalıdır. Birleşik ara teorisi (Ashmor 1963) toplu katı ve sıvı arasında gerçekleştiğini varsayımıştır. Bu teorem ana reaksiyonun ürününü vermek ve katalizörü yeniden oluşturmak için gerekli herhangi bir reaktanla ayrışır yada reaksiyona girer. Bu teorem ara bileşikler toplu bileşikler olarak kabul edildiği sürece uygulanabilir olarak kalmıştır.

Diğer teori ise 1834 yılında Faraday tarafından ortaya atılmıştır. Faraday bu teoreminde katı ile sıvı arasında bir etkileşme durumu olduğunu ileri sürmüştür fakat birçok kanıt bu teoremin yetersiz olduğunu ortaya koymuştur. Bu fikrin yetersiz olduğunu ortaya koymuştur. Bu özel etkileşim Langmuir adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyon üzerine olan çalışmalarından sonra açıkça ortaya koymuştur. Langmuir’in çalışması göstermiştir ki basınç arttıkça adsorpsiyon maksimum değere ulaşmıştır [38].

Adsorbent parçacıkları organik çözünen içeren bir çözeltiye konduğunda ve karışım, uygun teması sağlayacak şekilde karıştırıldığında, çözünenin soğurulması gerçekleşir. Çözünen derişimi, deney sırasında yeterli temas süresi sağlanırsa bir başlangıç derişiminden (Co) bir

denge değerine (C_e) düşecektir. Genelde dengeye 1-4 saat içerisinde ulaşılır. Bir seri deney yapılarak, birim kütle (m) başına soğurulan madde miktarı (x) ve denge derişimleri (C_e) arasında ilişki kurulabilir (10).

$$\frac{x}{m} = X = KC^{1/n}_e \quad (2.1)$$

x = tutulan çözünen kütlesi

m = Soğurucunun kütlesi

X = katı evresi kütle oranı, soğurucunun kütlesi başına soğurulan çözünenin kütlesi

C_e = Çözünenin denge derişimi, kütle/hacim

K, n = Deneysel sabitler

Yukarıdaki eşitliğin incelenmesiyle soğurulma için eş sıcaklık eğrisinin, bir logaritmik grafik kağıdında, x ekseninde katı evresi derişimini (x/m), y eksenini sıvı evresi derişimini, (C_e) gösterdiğinde, bir doğru olacağı görülebilir. Doğrunun eğimi $1/n$ olur ve $1/n$ 'den K hesaplanabilir. Freudlich eş sıcaklık denkleğinin karbonda soğurmaya uygulanabilirliğine ilişkin en önemli yönlerinden biri, n 'in sayısal değeri ve $C_e = C_o$ olduğunda x/m değeridir. N değeri denge derişimi için kullanılan birimlere bağlı olmaksızın aynıdır. K sabiti ise, denge derişimi için kullanılan farklı birimlerden etkilenir. N ve ($C = C_o$ olduğunda) x/m değerleri ne kadar büyükse karbonda soğurmanın kullanımı o kadar ekonomik olur.

Bir diğer eş sıcaklık ilişkisi Langmuir eşitliğidir ve aşağıda gösterildiğı gibi ifade edilir.

$$X/M = X = a \cdot K \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e) \quad (2.2)$$

a = Birim soğurucu kütlesinin tamamen doyması için gerekli soğurulan çözünen kütlesi

K = Deneysel sabit

Langmuir eşitliğı; Soğurma için kullanılan sınırlı bir alan vardır. Yüzeyde tutulan çözünen madde yalnızca bir molekül kalınlığıdır. Soğurma tersinirdir ve bir denge koşuluna ulaşılır kabulleri ile geliştirilmiştir. Soğurucu bir çözeltiye konduğunda, çözünen soğurulur ve aynı zamanda geri bırakma (desorbsiyon) da gerçekleşir, fakat soğurma hızı bırakma hızından

büyüktür. Sonuçta, soğurma hızının bırakma hızına eşit olduğu bir denge koşuluna ulaşılır. Eşitlik, Freudlich eş sıcaklık eşitliğinde olduğu gibi, sadece sınırlı bir çözünen derişim aralığı için geçerlidir. Soğurma hızı, geçerli olan çeşitli kütle aktarım mekanizmalardan biriyle sınırlanır. Bunlar çözünenin çözelti içinden soğurucu katıyı çevreleyen çok ince sıvı katmanı ya da sınır tabakasına hareketi çözünenin, çok ince sıvı katmanından geçmesi, çözünenin soğurucu katı içindeki çok ince kanallar ya da gözenekler yoluyla iç kısımlara emilimi çözünenin, çok ince kanalların duvarlarına ya da yüzeylerine tutunmasıdır.

Sıvı katmanına geçme (film difüzyonu), 3. Basamak da gözeneğe geçme (gözenek difüzyonu)'ye karşı gelir. Weber (1972), su ya da atık su arıtımında kullanılan hızlarda işletilen bir sürekli akışlı ya da karıştırmalı kesikli işlemde, soğurma hızının film difüzyonu ya da bazı durumlarda gözenek difüzyonu ile sınırlandığını bulmuştur [15]. Adsorpsiyon kinetiklerini anlamak için; partikül yüzeyine film taşımını, gözenek difüzyonu, yüzeyin adsorbsiyonunun iyice anlaşılması gerekir. Ayrıca gözenek difüzyonu birçok adsorbsiyon prosesinde bir kontrol adımıdır [16].

2.5.1 Adsorpsiyon Tipleri

Adsorplanan mekanizmasına bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon modeli bulunmaktadır fakat bazı adsorpsiyon mekanizmaları spesifikler. Bu sistemler genellikle farklı karakteristik özellikler sergilerler ve kimyasal adsorpsiyon ile ilişkilendirilir. Bu adsorpsiyon çeşitleri aşağıda verilmiştir.

2.5.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını gerçekleştiren kuvvetler van der waals kuvvetlerini içerirler. Ayrıca bu elektrostatik etkileşimler, polarizasyon, dipole ve quadropole bağlarını da içerirler. Buna sebep olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına sebep olan kuvvetler ile aynı tiptedir. Bu adsorpsiyon çeşidi genellikle düşük sıcaklıkta meydana gelir [14]. Bu süreçte adsorbant adsorbanın yüzeyinde birikir ve bu tutunma kuvvetleri gevşek olduğundan yüzeyde zayıf şekilde tutunurlar. Bu adsorpsiyon genellikle tersinirdir olduğu kabul edilir [17]. Çünkü katı moleküllerin üzerinde gevşek bir tabaka oluşturan adsorbent molekülleri hareketli kaldıklarından dolayı bu adsorpsiyon çeşidi tersinir olarak adlandırılır [13]. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Buharlaşma ısısında 2 veya 3 defa daha düşüktür. Spesifik değildir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon genellikle azalır. Bu süreçte

adsorplanmış tek tabakada gerçekleşir yada birden fazla tabaka da olabilir. Çok düşük sıcaklıklarda hariç adsorbe edilmiş türlerde ayrışma görülmez ayrıca bu adsorpsiyon süreci çok hızlı gelişir ve adsorpsiyon mekanizması genellikle tersinirdir. Polarizasyon gerçekleşmesine rağmen elektron transferi yoktur [18] [38]. Fiziksel adsorpsiyon sürecinde proses kendiliğinden geliştiği için dışarıdan herhangi bir enerji verilmesine ihtiyaç yoktur.

2.5.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Çözünen ve adsorban arasında kimyasal bir bağ oluşması sebebiyle bu süreç kimyasal adsorbsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyon sürecinde fiziksel adsorpsiyonun aksine moleküller yüzeye iyonik yada kovalent bağ ile bağlanırlar. Bu süreçte kimyasal olarak adsorbe edilmiş moleküllerin ara yüzey içinde serbest olarak hareket edemeyeceği düşünülmektedir. Bu adsorpsiyon süreci fiziksel adsorpsiyona göre yüksek enerjili bir süreçtir. Bu proseste çözünen madde çözünen arasında kuvvetli derecede bağlar oluşturur. Bu bağ sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı fiziksel adsorpsiyondan fazladır [14]. Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşir [17]. Buharlaşma ısısından 2 veya 3 defa daha fazladır. Bu tip adsorpsiyon yüksek spesifikliğe sahiptir. Kimyasal adsorpsiyon sürecinde adsorplanan tabaka monomoleküler bir tabaka şeklinde meydana gelmektedir. Adsorpsiyon mekanizması daha yavaş gerçekleşebilir ve bu sistem tersinmez olarak kabul edilir. Sorbant ve yüzeyi arasında bağ formasyonuna dayalı elektron transferi gerçekleşir. Çoğu proseslerde adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondan ziyade fiziksel adsorpsiyona dayalıdır. Adsorpsiyon mekanizmasının ısısı direkt olarak sorbent ve yüzey arasındaki bağın kuvvetinin ölçülmesini temin ederler [38]. Kimyasal adsorbsiyon, genellikle gaz ile katı arasında bir etkileşimde kendini göstermektedir [12]. Gaz fazındaki fiziksel adsorpsiyon genellikle ekzotermiktir. Gaz fazındaki fiziksel adsorpsiyon genellikle ekzotermiktir. Adsorpsiyonun entropisi değişimi genellikle negatiftir. Bunlar ayrıca sıvı formlar içinde geçerlidir.

2.5.1.3 Yerdeğiştirme Adsorpsiyonu

Yer değiştirme adsorpsiyonu, yüzeyde yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik karakterdeki çözünmüş maddelerin çekilmesi olayıdır. Eşit yüklü iyonlar için, moleküler büyüklük adsorpsiyonun tercih şeklini belirler, genellikle daha küçük iyon tercih edilir [14].

Bu proseste önemli olan adsorbanla adsorbant arasında moleküllerinin iyon yükleri ve adsorban molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbanla zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü

fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorblanırlar [13]. Adsorpsiyon işlemini bazı durumlarda spesifik davranır. Birçok adsorpsiyon örneğinde birden fazla adsorpsiyon mekanizması gerçekleşebilir. Bu nedenle bazen bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu anlamak zor olabilir [19].

2.6 ADSORPSİYON PROSESİNE ETKİ EDEN PARAMETRELER

Adsorpsiyon prosesi gerçekleşirken birden fazla parametre bu süreci etkilemektedir. Bu parametreler yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri, yabancı çözünenlerin etkisi, ortam pH'sı, sıcaklık ve adsorban cinsi gibi faktörlerdir.

2.6.1 Yüzey alanı

Adsorpsiyon olayı açıkça bir yüzey olayı olarak açıklanabilir. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır. Konvansiyonel adsorbsiyon proseslerinde geniş adsorbent yüzeylere sahip olan adsorbentlerin performansları daha iyi olduğu gözlenmiştir [16]. Ayrıca yüzeyde bulunan bazı fonksiyonel gruplar da adsorplama kapasitesini etkileyen faktörlerdendir [18].

2.6.2 Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Sıvılarda çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon süreçleri için oldukça önemli bir parametredir. Genellikle, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvıdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki olduğu kabul edilir. Suda çözünebilen(suyu seven) bir madde,suda az çözünen (suyu sevmeyen) maddeye göre daha az adsorplanır. Molekülün boyutu, büyüklüğü, küçüklüğü adsorpsiyon mekanizmasını etkilemektedir. Adsorplayıcının gözenek büyüklüğü de adsorpsiyon prosesini etkilemektedir. Adsorplayıcının gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorplanır [18]. Adsorplanan madde molekülleri, adsorbanın gözenek yapısı büyük ise, bazı gözenekleri tıkayabilir ve bu gözeneklerdeki adsorpsiyonu sağlayacak bölgeleri işlemez hale getirebilir. Bunun sonucunda adsorpsiyon kapasitesi düşmeye başlar. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar. Bu sebeple, genellikle maddeler nötral olduğu pH aralıklarında adsorplama kapasitesinin artacağı söylenebilir [12]. Bir maddenin adsorplanan miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında Lundelius kuralı olarak bilinen ters bir ilişki

vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorban çözelti arasındaki etkileşim o kadar kuvvetli ve adsorplanan miktar da o kadar düşüktür [18].

Bir adsorbanın tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon prosesinin hızını etkiler. Yani adsorplama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorplama hızı ve adsorplama oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbanın dozajı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacaktır ve dolayısıyla ile adsorplanan miktar artacaktır [18].

2.6.3 Ortamın pH'ı

Adsorpsiyonun prosesinin gerçekleştiği çözeltinin pH değeri adsorpsiyon prosesini etkiler. Çünkü hidrojen ve hidronyum iyonları, çok kuvvetli adsorplanırlar [14]. Herhangi bir adsorpsiyon iyonu belirli bir pH aralığında maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşır. Aynı iyonun farklı bir adsorban üzerinde adsorbe olması durumunda pH değeri genellikle değişmektedir [12]. Genellikle, maddelerin nötral olduğu pH değerinde adsorpsiyon hızının arttığı gözlenmiştir.

2.6.4 Sıcaklık

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi değişik şekillerde olabilir. Ancak genellikle adsorpsiyon mekanizmasının sıcaklık ile azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklık makro-moleküllerin zincir esnekliği etkilemekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Sıcaklık parametresi adsorpsiyon mekanizmasının endotermik ya da ekzotermik olma durumuna bağlıdır [20]. Adsorpsiyon mekanizması ekzotermik olduğunda sıcaklıktaki artış adsorplanan madde miktarını azaltır. Eğer bu süreç endotermik olursa sıcaklık artışıyla adsorplanan madde miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde, adsorpsiyon ısının büyüklüğü, oluşan bağlar fiziksel olduğu zaman ısı sorbent yoğunluğundan biraz daha fazladır ve genellikle 1,5 kat olarak kabul edilir fakat kimyasal adsorpsiyonda ise bu değer 10 kat daha büyük olabilir. Sıcaklığın artışıyla adsorplanan madde miktarının artması, adsorplanan türünün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişimlere, adsorplanan partiküler arası difüzyon hızının artmasına ve çözeltinin türüne bağlıdır [14].

2.6.5 Yabancı Çözünenlerin Etkisi

Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu, ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalmaya başladığı verimin düştüğü kabul edilir. Bu durumun tersinin olduğu durumlarda gözlemlenmiştir [14].

2.6.6 Adsorban Cinsi

Adsorbanın cinsinin fizikokimyasal yapısı adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon kapasitesi adsorpsiyon mekanizmasını etkilemektedir [14]. Ayrıca adsorbent seçiminde, adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon ömrü (adsorpsiyon ve desorpsiyon dönüşümlerde adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir ciddi kayıp olmaması durumu) uygulama açısından önemli pratik düşüncelerdir. Adsorbent seçiminin belirlenmesinde dikkat edilmesi gereken kriterler bulunmaktadır. Bu kriterler adsorbentin yüksek kirlilik giderim sağlanması, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kimyasalın yapısının adsorpsiyona uygun olması, kimyasal ve termal stabilitenin olması, ezilme, erozyon gibi fiziksel kayıpların önlenmesi, taşıma kolaylığı, tıkanma sorunları için yüksek dayanıklılık göstermesi adsorbent seçiminde önemli parametrelerdir [16].

2.6.7 Temas süresi

Temas süresi adsorpsiyon mekanizmasını en fazla etkileyen parametrelerden biridir. Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta aktif ve adsorplamaya uygun yüzey alanları, adsorplama miktarını artırır. Süre ilerledikçe adsorpsiyonun etkisi ile azalan yüzey alanları adsorplama oranını düşürmeye başlar. Doygunluk kapasitesine ulaşıldığında adsorplama mekanizması adsorbanın dış yüzeyinde değil adsorbanın gözeneklerinde gerçekleşmeye başlar ve iç yüzey alanının daha az olması sebebiyle artan temas süresi adsorplamayı azaltır. Gözenek yoğunluğu az olan adsorbanların denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbanlar denge noktasına ulaşma süreleri daha fazladır. [18].

2.7. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER

Adsorpsiyon mekanizmasının temel prensipleri bilinmektedir. Adsorpsiyon, çözeltide kalan, çözünen derişimi yüzeyde tutunan çözünen derişimi ile dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Bu denge durumunda katı ve sıvı fazlarında belirgin bir dağılım söz konusudur. Bu

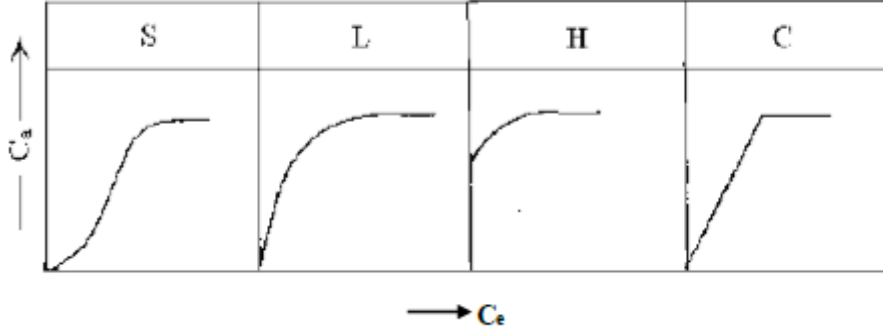
dağılım, adsorpsiyon süreçlerinde denge süreçlerinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir [14]. Atıksu arıtımında adsorpsiyon işleminin tasarımında, ticari olarak uygulanabilirliği diğer yönlerden ayrı olarak adsorbsiyon dengesi ve kinetiğin anlaşılması önemlidir. Adsorpsiyon mekanizmasında denge kapasitesi elde edilecek maksimum teorik kapasiteyi verdiği kabul edilir [16].

Adsorbsiyon dengesini hesaplamak için sabit sıcaklıkta dengede kalan çözeltideki çözünen konsantrasyonuna karşı adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçilerek “adsorpsiyon izotermi” eğrileri elde edilir. Bu izoterm modelleri adsorpsiyon mekanizmalarının anlaşılmasında önemli rol oynamaktadır [21]. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin anlaşılmasında çok önemli bir rol oynar. Adsorpsiyon izotermi, basit anlamda, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak adsorban üzerine denge adsorbent yüklemesinin matematiksel bir ifade olarak tanımlanır. Belli bir şarttaki izoterm bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır [17].

Zaman içerisinde birçok farklı araştırmacı tarafından genel bir formülden yola çıkarak farklı izoterm modelleri ortaya atılmıştır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp ve bu veriler ile grafikler çizilir. Elde edilen grafikler ışığında hangi izotermin adsorpsiyon prosesine uygun olduğu tespit edilebilir [14].

Atıksu arıtımında yüksek verimli izoterm genellikle tercih edilmez çünkü bu durum rejenerasyon proseslerini kötü etkiler. Bununla birlikte tek kullanımlık adsorbanda yani rejenerasyon şansı olmayan adsorbanda geri dönüşümsüz izoterm hususu bu durumlardan farklıdır. Adsorpsiyon izotermi sorpsiyon eğrisinin bağlı olarak Tip 1 ya da Tip 2 olarak 2 çeşit olarak sınıflandırılabilir. Bu izoterm arasında en fazla bilinen, en fazla anlaşılan ve model olarak anlaşılan model Langmuir Teoremidir. Bu denklem orjinalde teorik olarak bir miktar gazın bir miktar adsorbent üzerine adsorblanmasıyla ilişkili bir denge teorisidir. Bu teorem Langmuir adsorpsiyon izoterm varsayımına göre adsorbe edilmiş moleküller arasında komşu adsorpsiyon alanları arasında etkileşim olmadığı varsayımına dayanır [16].

Giles ve ark (1974) çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelenmiş ve dört grupta toplamıştır. Bunlar S-L-H-C tipleri olarak şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5: İzoterm Grafikleri

S- Tipi: Bu tip izoterm, apsis eksenine doğru dışbükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli molekül arası etkileşme durumunda ve adsorplayıcının mono-fonksiyonel olması durumunda meydana gelir.

L-Tipi: Langmuir tipi izoterm olup apsis eksenine doğru içbükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir etkileşimin söz konusu olmadığı durumlarda bu grafik türü görülür. Bu tipte, başlangıç eğimi çözeltideki madde derişiminin değışimi ile artmadığı görülmüştür.

H-Tipi: Çok seyreltik çözeltide bile adsorplayıcı ile adsorplanan arasında oldukça fazla etkileşimi vardır. Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C- Tipi: Orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımın sabit olarak kaldığı düşünülmektedir. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır [21].

2.7.1 Langmuir izotermi

Langmuir izoterm teoremi kinetik bakış açısına dayanan bir teoremdir. Langmuir düz bir düzeye uyumlu bir adsorpsiyon teorisini öneren ilk kişiydi. Yüzeyde moleküllerin sürekli uygun adsorpsiyon alanlarına nüfuz ederek ve buna karşılık gelen moleküllerin yüzeyden buharlaşarak (desorpsiyon) dengeye geldiği bir süreçtir. Tek tabaka olarak adsorpsiyon için en basit model olarak kabul edilmiştir. Langmuir modeli orijinal olarak farklı adsorpsiyon alanlarında lokalize olmuş kimyasal adsorpsiyonu temsil ettiği varsayılır. Langmuir izoterm eşitliği, Denklem 2.3'de verilmiştir [21] [40].

$$q_e = (K_L \cdot q_{\max} \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (2.3)$$

Bu denklemin lineer hali

$$C_e / q_{\max} = (1 / (K_L \cdot q_m)) + (1 / q_m) \cdot C_e$$

C_e : dengedeki adsorbant konsantrasyonu (mg/L)

Q_e : dengedeki g adsorban başına düşen adsorbe edilmiş adsorbat miktarı (mg/g)

$q_{\max}$: adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg/g)

K_L : adsorpsiyon enerjisiyle bağlantılı olan Langmuir sabiti

Yukarıda açıklanan Langmuir izoterminin varsayımları:

1. Yüzey homojendir ve bu sebepten ötürü bütün adsorpsiyon alanlarında adsorpsiyon alanlarının sabit olarak kaldığını gösterir.
2. Her adsorpsiyon alanının bir molekül ya da atom biriktirdiği kabul edilir.
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir.
4. Adsorplanmış moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler [19].
5. Yüzeyde adsorpsiyon lokalize, yani adsorbe edilmiş atomlar veya moleküller belirli lokalize, yani adsorbe edilmiş atomlar veya moleküller belirli lokalize bölgelerde adsorbe olurlar [40].

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması, adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu gösterir. R_L sabitine ilişkin denklem aşağıda verilmiştir.

$$R_L = 1 / (1 + b + C_0) \quad (2.4)$$

Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki tablo 2.6'te verilmiştir.

Tablo 2.6: Langmuir Teoremi RL değerleri

R_L Değerleri	Adsorpsiyon
$R_L > 1$	ELVERİŞLİ OLMAYAN
$R=1$	LİNEER
$0 < R_L < 1$	ELVERİŞLİ
$R_L = 0$	TERSİNMEZ

2.7.2 Freundlich Modeli

Freundlich denklemi denge sistemini açıklamak için kullanılmış en erken ampirik denklemlerdir. Çoğunlukla Freundlich (1932) tarafından kullanıldığı için ismini oradan almaktadır. Daha sonra başka araştırmacılar tarafından da kullanılmıştır.

$$C = KP^{1/n} \quad (2.5)$$

Yukarıda gösterilen denklemde C_μ değeri adsorpsiyon türlerinin konsantrasyonunu K ve n değerleri denklem sabitini gösterir ve genellikle sıcaklığa bağlıdır. Bu değerler içinden n değerinin büyük olması adsorpsiyon izotermine doğrusal olmayan bir davranışa doğru saptırma eğilimi gösterir ve Lineer izoterm formundan uzaklaştırır. Bu davranışı anlamak için adsorbent miktarına karşı basınç ya da konsantrasyon eğrisi çizilir. Grafikten anlaşıldığı üzere n değeri adsorpsiyon izotermine lineer ya da non-lineer olduğunu belirler ve n değeri 10'dan büyük olduğu durumlarda adsorpsiyon rectengular yani tersinmez olarak adlandırılır. Bu denklemle uygunluk gösteren adsorpsiyon sistemlerinde adsorbanın yüzey enerji dağılımı heterojendir. Başka bir ifade ile adsorban yüzeyinde adsorplama işlevini yerine getiren bölgelerin her biri farklı farklı adsorplama potansiyeline sahip olup, her bir alanın kendi içerisinde homojen yapıda olduğu kabul edilir. Bu denklemde ilk olarak kuvvetli bağlayıcı bağlar olabilir ve bu bağlar adsorpsiyon mekanizmasının derecesine göre azalabilir. Bu teorem yüzeyin heterojen olması esasına dayanır ve bu sebeple 1/n değeri heterojen yüzeylerde sıfıra yaklaşır. Birkaç kirlilik örneklerinde (nitrobenzen, streylene, kloroform gibi) 1/n değeri

0,12-0,98 değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Benzer sonuçlar literatürden elde edilmiştir. Freundlich denklemi aşağıda gösterilmiştir [21][16].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

Bu denklemin lineer hali ise aşağıda verilmiştir.

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + (1/n) \text{ log } C_e$$

q_e : denge anında adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : denge anında çözeltide bulunan madde konsantrasyonu (mg/L)

K_f : deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi

$1/n$: adsorpsiyon şiddeti [21].

2.7.3 Temkin izotermi

Bu izotermde adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimler göz önüne alınmaktadır. Çözelti içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermine ait eşitlik aşağıda verilmiştir [21].

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (2.7)$$

B : adsorpsiyon ısısıyla ilgili sabittir ve $B = RT/b_t$ şeklinde ifade edilir. (J/mol)

B_t : Temkin izotermi

K_t : denge bağlanma sabiti (L/g)

T : mutlak sıcaklık (K)

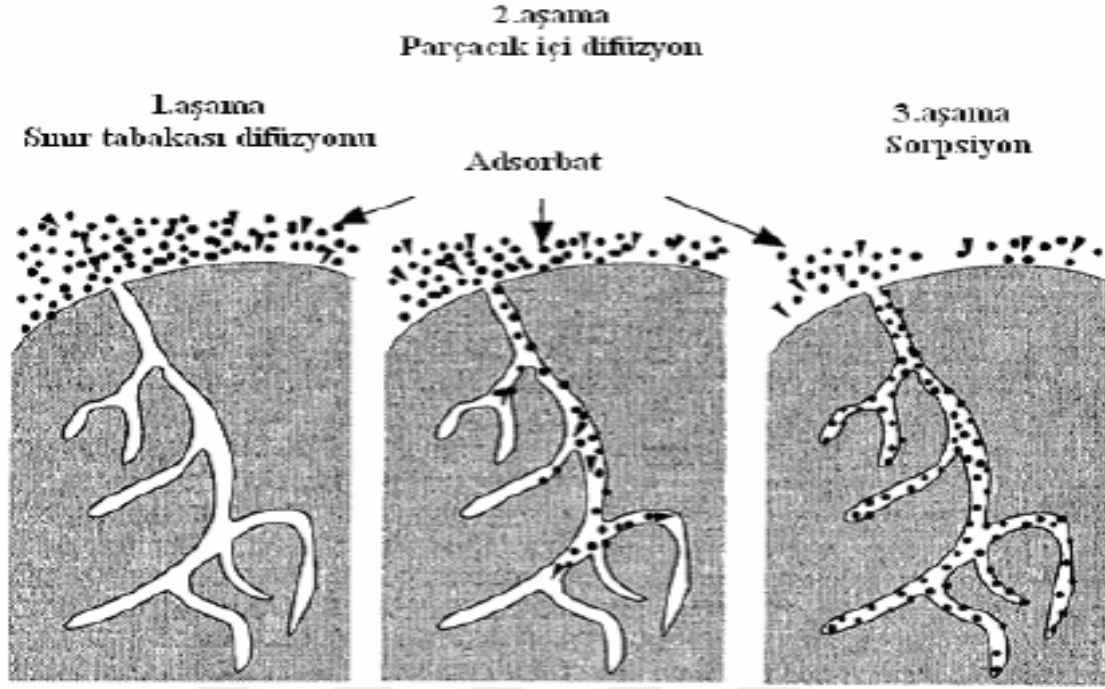
R : ideal gaz sabitidir. (8.314 J/K mol)

2.8. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon kinetiğinin, adsorbent malzemenin fiziksel veya kimyasal özelliklerine ve ayrıca sistem hidrodinamiğine bağlı olarak film veya gözenek difüzyonu veya her ikisinin bir

kombinasyonu olabilen adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen önemli bir bağımlılık göstermesi beklenir [22]. Adsorpsiyon mekanizmasının iyi anlaşılmasında adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması ve belirlenmesi oldukça önemlidir [21]. Adsorpsiyon kinetiği ile, adsorpsiyon işleminin hızının adsorpsiyonun hangi basamağında gerçekleştiği anlaşılabilir. Adsorpsiyon dört ana kademeden oluşur [12].

1. İlk kademede gaz veya sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru hareket ederler. Adsorpsiyonun meydana geldiği ortam genellikle karıştırıldığından bu kademe genellikle hızlıdır ve bu kademede hız belirleyici değildir. Ancak eğer adsorban hareketsiz ise, bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon mekanizmasının hızını belirleyen basamak olabilir.
2. Film yüzeyine ulaşan adsorplanacak madde, buradaki sabit kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Bu ilerleme durumu, film kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak isimlendirilir.
3. Adsorplanan madde adsorbanın gözenek boşluklarına doğru ilerleyerek adsorpsiyon olayının meydana geleceği yüzeye doğru hareket eder. Bu olay gözenek difüzyonu olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon hızına çoğunlukla sınır tabaka ve gözenek difüzyonu kademeleri etki eder.
4. En son olarak adsorplanan madde, adsorbanın gözenek yüzeyinde fiziksel veya kimyasal olarak adsorplanır. Adsorpsiyon işleminin en son basamağı olarak adlandırılan bu kısım adsorpsiyonun en hızlı kademesidir [12].



Şekil 2.6: Adsorpsiyon mekanizması (Aeresol &Particulate Research Lab)

Eğer adsorbent haraketsiz bir fazda ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir [21]. Denge verileri maksimum kapasiteyi bilmek ve böylece malzemenin seçiminde yardımcı olmak pratik uygulama için faydalı olmakla beraber, zamana göre konsantrasyon değişikliğini bilmek oldukça önemlidir. Bunun anlaşılması için çeşitli kütle transfer adımlarının hesaplanması transfer katsayılarının belirlenmesi gerekir. Adsorpsiyon kinetiği için en önemli 3 temel adım: parçacık film taşınımı, gözenek difüzyonu, yüzeye adsorpsiyondur. Desorpsiyon proseslerinde ise bu sistemin tersi gerçekleşir. Genellikle gözenek difüzyonu çoğu adsorpsiyon proseslerinde kontrol edici bir adım olarak kabul edilir. Büyük bir yüzeye sahip adsorbentler için adsorpsiyona maksimum katkı, mikroporlarda (<2nm), daha fazla olarak kabul edilir. Bununla birlikte, bu zayıf kinetik olarak gerçekleşir. Kinetikler adsorbanların tipik olarak spesifik orta derece kapasiteye sahip olduğu mezoporitede (2-50nm) veya daha az kapasiteye sahip yüzey alanına sahip fakat daha iyi kinetiğe sahip olan malzemeler (50 nm) kullanılarak kinetik araştırmaları geliştirmek için kullanılabilir [16]. Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için araştırmacılar tarafından geliştirilen kinetik modeller aşağıdaki gibi iki grup altında verilmiştir.

2.8.1 Pseudo Birinci merteben Tepkime Hız eşitliği

Lagergren tarafından geliştirilen birinci derece mertebe kinetik modele göre katı sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir.

$$\frac{dq}{dt} = k. (q_e - q_t) \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte q_e ve q_t (mg/g) denge durumunda ve herhangi bir t zamanında birim miktar adsorban tarafından adsorblanan adsorbant miktarı, k ise adsorbsiyon mekanizmasının hız sabitidir. Yukarıda ki denklemde $t=0$ için $q_t= 0$ ve $t =t$ için $q_t=q_t$ için sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} * t \quad (2.9)$$

Bu denkleme göre zamana karşı (t) $\log(q_e - q_t)$ değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayımından sırasıyla k ve q_e değerleri bulunur.

2.8.2 Pseudo İkinci Mertebeden Tepkime Hız Eşitliği

Ho ve Mckay tarafından geliştirilen ikinci mertebe kinetik denklemine göre adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir.

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.10)$$

Bu eşitlikte k adsorpsiyon mekanizmasının hız sabitidir. Bu denklemde $t=0$ $q_t=0$ $t=t$ $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda ve denklemin lineerleştirilip düzenlenmesi ise

$$t/q_t = (1/k_2.q_t) + (1/q_e).t \quad (2.11)$$

Bu denkleme göre zamana karşı (t) t/q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayımından q_e ve k_2 değerleri hesaplanır.

2.8.3 Aktivasyon Enerjisi

Genellikle sıcaklık artışıyla kimyasal reaksiyon oranı artmaktadır ve sıcaklık kimyasal reaksiyonlarda sonuçları değiştirmektedir. Methilen mavisinin reçine üzerine adsorplanma mekanizmasının aktivasyon enerjisi Arrhenius denklemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu

denklem sıcaklık ile sabit oranın arasındaki ilişkiyi gösterir. Arrhenius denkleminin ait formül aşağıda verilmiştir. [23].

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (2.12)$$

Arrhenius denkleminin logaritmik versiyonu aşağıda gösterilmiştir.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2.13)$$

Bu denklemde k: adsorpsiyonun deney sabitini (g/mg min), k_0 : Arrhenius denklemini sabitini (g/mg min), E_a : Aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R gaz sabiti (8,314 J/mol K) ve t ise herhangi bir zamandaki sıcaklığı Kelvin cinsinden gösterimidir.

Bu denklemden k_2 değerinin $1/T$ değerine karşılık çizilen denklemden elde edilen eğimden E_a/R değeri elde edilir. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığının belirlenmesinde önemli bir fikir verir (24).

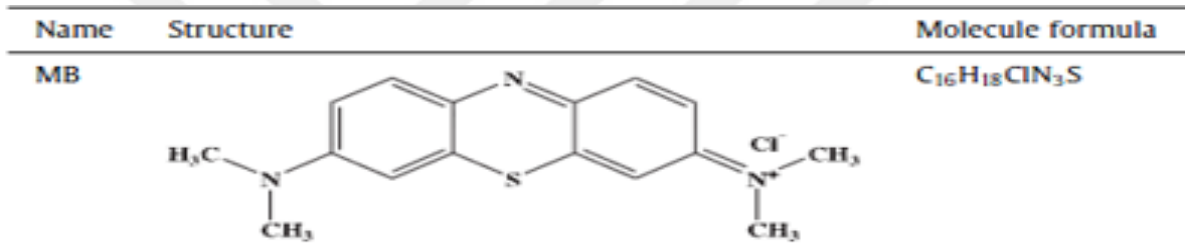
Literatürde belirtilen değerlere göre düşük aktivasyon enerjisine sahip (5-40 kJ/mol) proseslerinin fiziksel adsorpsiyon, daha yüksek aktivasyon enerjilerine sahip (40-800 kJ/mol) olan adsorpsiyon proseslerinin ise kimyasal adsorpsiyon davranımı gösterdiği ifade edilmektedir. [22] [12] [24] [25].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MALZEMELERİN TANITILMASI

3.1.1 Boyar Maddenin Özellikleri

Bu deneysel çalışmada methilen mavi boyası boyar madde olarak seçilmiştir. Methilen mavi boyası $C_{16}H_{18}ClN_3S$ genel kimyasal formülüne sahip olup açık kimyasal formülü şekil 1.5 de gösterilmiştir. Methilen mavi boyası suda, etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu renkli bir boyadır. Tekstil, akrilik, kağıt ve diğer endüstrilerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sektörlerde yaygın olarak kullanıldığından atık sularda sıkça karşılaşılan bir boyar maddesidir.



Şekil 3.1: Methilen Mavi boyasının kimyasal formülü

MB (katyonik bazlı) boyar maddesi EDPA KİMYA A.Ş.'den temin edilmiştir. EDPA KİMYA'dan elde edilen verilere göre metilen mavi boyasının moleküler ağırlığı 319.95 gr'dır. Methilen mavi boyar maddesine ait fiziksel özellikler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.1: Methilen Mavi boyar maddesine ait fiziksel özellikler.

Suda Çözünürlük	%3,55
Alkolde çözünürlük	%1,48
Dalga boyu	605 nm
Molekül ağırlığı	319,95 g/ mol
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

Yaygın kullanım alanı olduğundan ve atıksularda sıkça karşılaşıldığından dolayı bu deneysel çalışmada methilen mavi boyası adsorbant madde olarak seçilmiştir.

3.1.2 Adsorbent (Reçine) Maddenin Özellikleri

Bu deneysel çalışmada adsorbent madde olarak ise katyonik bazlı Lewatit CNP 80 isimli reçine seçilmiştir. Model olarak alınan bu reçine, karboksilik asit fonksiyonel grubuna ait ve makro gözeneklere sahip bir reçine olup piyasadan temin edilmiştir. Adsorbsiyon deneyleri öncesinde reçine metanol, 1M HCL ile yıkanmış ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuştur. Her deney öncesi bu işlemler tekrarlanmıştır. Adsorbent madde ile ilgili genel özellikler tablo 3.2’de verilmiştir

Tablo 3.2: Reçinenin genel özellikleri

Parametreler	Değerler
Görünüş	Sarı / beyaz, opak
İyonik Form	H ⁺
Fonksiyonel Grup	carboxylic acid
Matrix	crosslinked polyacrylate
Yapısı	macroporous
Uniformity Coefficient	1.80 max
Tane genişliği in mm	0.315 – 1.60
Effektif Tane genişliği in mm	0.48(+/- 0.05)
Kütle Yoğunluğu in g/L	750 (+/- %5)
Yoğunluk in g/ml	yaklaşık. 1.19
pH aralığı	0 – 14

3.1.3 Kullanılan diğer kimyasallar

Methilen mavi boyası ise yapılan deneylerden önce boya çözeltisinin pH’ını ayarlamak için HCl ya da NaOH kimyasalları kullanılmıştır. Deney süresince yapılan bütün işlemlerde günlük hazırlanmış distile su kullanılmıştır. Deney süresi boyunca çözeltinin pH’ının ayarlanması pH elektrodu ile kombine edilmiş pH metre ile yapılmıştır ve bu cihazın kalibrasyon ayarları her

deney öncesinde tampon çözeltilerle standardize edilmiştir. Deneyler sırasında kullanılan HCl kimyasalına ait genel özellikler aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.3: HCl'nin genel özellikleri

İçerik (%)	30-32
Görünüm	Sıvı
Renk	Renksiz, Açık sarı
pH (0,1M Çözelti)	1,0
Kaynama noktası (°C)	80
Molekül ağırlığı (g/mol)	36,47
Suda Çözünürlüğü (g/l) 20°C	Suda tamamen çözünür

Rejenerasyon deneyleri sırasında kullanılan HCl ve NaOH piyasadan temin edilmiştir. NaOH kimyasalına ait genel özellikler tablo 3.4'de verilmiştir

Tablo 3.4: NaOH'nin genel özellikleri

İçerik (%)	30 – 50
Görünüm (Atmosfer Sıcaklığı)	Sıvı
Renk	Renksiz
pH (1M çözelti, 20°C)	14
Kaynama noktası (°C) (%30-50)	120-147
Viskozite 350 °C	4
Buharlaşma Basıncı @100 °C (%40)	250

Ayrıca rejenerasyon maddesi olarak kullanılan sıvı klor kimyasalı ise AKKİM KİMYA A.Ş'den temin edilmiştir. Bu kimyasala ait genel özellikler aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.5: Sıvı klorun genel özellikleri

Görünüm (atmosfer sıcaklığı)	Sıvı
Renk	Berrak Yeşilimsi sarı
Koku	Kuvvetli klor kokusu
pH (1M çözelti, 20°C)	> 12
Nispi Yoğunluk kg/m ³	1200
Buharlaştırma Basıncı @ 100°C (%40 w/w)	250
İçerik (%)	15-19

Adsorbsiyon deneylerinden önce reçinenin yıkanması için metanol kullanılmıştır. Kullanılan methanole ait özellikler aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.6: Methanolün genel özellikleri

Görünüm (atmosfer sıcaklığı)	Sıvı
Renk	Renksiz
Koku	Alkol gibi
Erime Noktası / donma noktası	- 97,8 °C
Kaynama noktası	64,7 °C 1,013 hPa
Parlama Noktası	9,7 °C 1,013 hPa
Yoğunluk	0,79 g/ cm ³

3.1.4 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Adsorbsiyon deneyi süresince kullanılan methilen mavi boyası gerekli miktarda alınıp saf su içerisinde çözülerek 1000 ppm stok çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu stok çözeltisinden distile su ile gerekli seyreltmeler yapılarak 10, 25, 50, 75, 100 ppm (mg/L) çözeltiler hazırlandı.

3.1.5 Kullanılan Cihazlar

Spektofotometre; Perkin Elmer marka, Lambda 12 model UV spektofotometre boyar maddenin maksimum dalga boyundaki adsorbansını okumak için kullanıldı.

Hassas Terazi; Precisa marka XB serisi hassas terazi boyar maddenin ve adsorbansın hassas bir şekilde tartılması için kullanıldı.

pH metre; pH elektrodu ile kombine edilmiş pH metre ile boya çözeltisinin deney öncesinde pH'ı ayarlandı. pH metrenin kalibrasyonu için tampon çözeltiler kullanıldı.

Filtre Kağıdı; 0.45 µm filtre kağıdı adsorbentin süzülme işlemi sırasında kullanıldı.

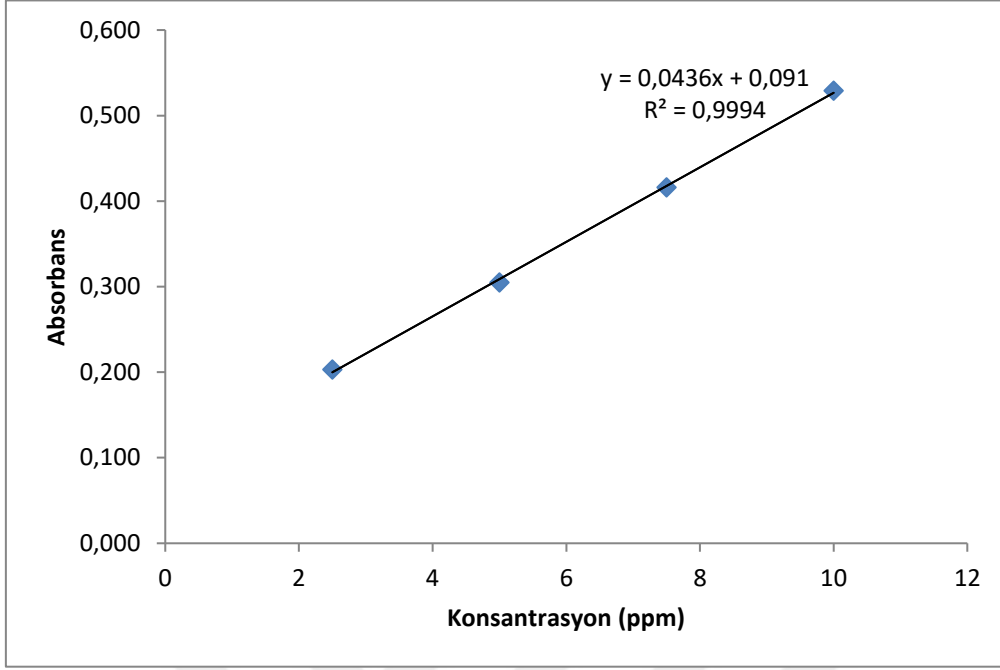
Sıcaklık ve Devir Kontrollü Karıştırıcı; Adsorbsiyon deneyleri sırasında karıştırma işlemi için kullanıldı.

Cam Malzemeler; Aynı marka ve model erlen, pipet, beher, mezür deneyler süresi boyunca kullanıldı.

3.2 YÖNTEM

3.2.1 Methilen mavi boyasının kolorometrik analizine ait eğrinin oluşturulması

Deneylere başlamadan önce stok çözeltiden 1-10 mg/l arasında farklı konsantrasyonlarda metilen mavi çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler stok çözeltiden belirli oranda seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. Yapılan bu seyreltmelerde günlük distile su kullanılmıştır. Adsorbsiyon deneylerinde çift kuvetli Perkin Elmer Lambda 12 marka UV-spektofotometre kullanılmıştır. Methilen mavi boyası UV- spektofotometrede görünebilir maksimum dalga boyu aralıklarında maksimum adsorbans gösterdiği 605 nm dalga boyundaki adsorbans değeri spektofotometreden okunmuştur. 605 nm dalga boyunda elde edilen değerler ile kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve kalibrasyon denklemi oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisi aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.2: Methilen mavi boyasının kolorometrik analizine ait kalibrasyon eğrisi.

Deney süresinde elde edilen örnekler UV spektrofotometrede 3 defa analiz edilmiştir. Boyar maddeden stok çözelti hazırlamak için alınan numuneler hassas terazide tartılmıştır. Deneylere başlamadan önce kalibrasyon eğrisi belirlenmiştir.

3.2.2 Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada katyonik bazlı (Lewatit CNP 80) reçinesi, methilen mavi boyasının giderim veriminin üzerine olan etkilerini incelemek amacı ile birkaç farklı parametre altında incelenmiştir. 25°C oda sıcaklığında, 50 mg/L methilen mavisi konsantrasyonunda, değişken pH aralıklarında, methilen mavi boyasının giderim veriminin pH ile olan etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca yine aynı deney koşulları altında, farklı adsorbent dozajlarında, farklı sıcaklıklarda, farklı çalkalama hızlarında methilen mavi boyasının giderim verimi üzerine olan etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Deneysel parametreler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.7: Adsorpsiyon deneyi ile ilgili parametreler

Parametreler	Çalışma Aralığı
Boya Konsantrasyonu (ppm)	10 – 25 – 50 – 75 – 100
Reçine dozajı (g /100 ml)	0,1 – 0,25 – 0,50 – 0,75 – 1,00
pH	3 – 5 – 6 – 8 – 10
Sıcaklık (°C)	25 – 30 – 40 – 50
Karıştırma aralığı (dk)	3 – 5 – 10 – 15 – 30 – 45 – 60 – 90
Karıştırma hızı (rpm)	150 – 200 – 250 – 300

Deneylere başlanmadan önce kalibrasyon eğrisi belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisine ait denklem kullanılarak bütün hesaplamalar yapılmıştır.

3.2.3 Adsorbsiyon Deneyi

Başlangıçta methilen mavi boyasından istenilen miktarda alınan boya numunesi saf su içerisinde çözülerek stok boya çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneyler sırasında inkübatörlü karıştırıcı kullanılmıştır. Her test için stok çözeltisinden otomatik ayarlı pipet yardımıyla alınan 100 mL stok boya çözeltisi, deneyin güvenilirliği açısından aynı model, aynı markaya sahip olan, içinde istenilen miktarda adsorbent madde bulunan 250 mL'lik erlenlere alınmıştır. Erlenlere alınan boya örnekleri; inkübatörün sıcaklığı (25-30-40-50°C), devir hızı (150-200-250-300 rpm), pH (3-5-6-8-10), boya konsantrasyonu (10-25-50-75-100 ppm), adsorbent madde miktarı (0,1-0,25-0,50-0,75-1,00 gr) gibi istenilen parametreler sağlandığında üzerlerine 100 ml boya çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra bu numuneler inkübatörlü karıştırıcıya koyularak karıştırma işlemine başlanılmıştır. Karıştırma sırasında çalkalama hızı 3 dakika ile 90 dakika arasında sabit tutulmuştur. Sıcaklıklar ise $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ hata payları ile ayarlanmıştır. pH'ın ayarlanması ise pH elektrodu ile kombine edilmiş pH metre ile yapılmıştır. Deneylerden önce pH elektrodu pH tampon çözeltileri ile standardize edilmiştir. Karıştırma işlemi bittiğinde adsorbent madde 0.45 μm 'lik filtre kağıdından süzölmüş ve kalan boya solüsyonu UV spektrofotometre yardımı ile Standart methods 2120C yöntemine göre 605 nm dalga boyunda

ölçülmüştür. Boyadan süzülen adsorbentler ise muhafaza edilmiştir. Muhafaza edilen reçineler daha sonra rejenerasyon çalışmaları için kullanılmıştır.

Rejenerasyon çalışmaları 1M HCl ile yapılmıştır. Daha önceki deneylerde kullanılan reçinelerden 0,5 gr alınıp aynı model ve markaya sahip 250 ml'lik erlenlere koyulmuştur ve üzerlerine 100 ml boya eklenmiştir. Rejenerasyon deneyi boyunca sıcaklık (25°C), pH başlangıç pH'ı olan (5,00) ve karıştırma hızı (200 rpm) sabit olarak alınmıştır. Daha sonra hazırlanan bu erlenler inkübatörlü karıştırıcıya konularak 30 dakika boyunca çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi bittikten sonra numuneler 0,45µm'lik filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntünün üst tarafından alınan örnekler ise UV spektrofotometrede ölçölerek değler not edilmiştir. Kullanılan reçineler ise distile su ile yıkanarak 24 saatlik kurumaya bırakılmıştır. Bu rejenerasyon deneyi HCl ile 5 kere tekrar edilmiştir.

Bu deneyde bir diğerejenerant olarak sıvı klor kullanılmıştır. Daha önceki deneylerde kullanılan reçinelerden 0,5 gr alınıp aynı model ve markaya sahip 250 ml'lik erlenlere koyulmuştur ve üzerlerine 100 ml boya eklenmiştir. Rejenerasyon deneyi boyunca sıcaklık (25°C), pH başlangıç pH'ı olan (5,00) ve karıştırma hızı (200 rpm) sabit olarak alınmıştır. Daha sonra hazırlanan bu erlenler inkübatörlü karıştırıcıya konularak 30 dakika boyunca çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi bittikten sonra numuneler 0,45µm'lik filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntünün üst tarafından alınan örnekler ise UV spektrofotometrede ölçölerek değler not edilmiştir. Kullanılan reçineler ise distile su ile yıkanarak 24 saatlik kurumaya bırakılmıştır. Bu rejenerasyon deneyi sıvı klor ile 5 kere tekrar edilmiştir. Deneyin güvenilirliği açısından UV spektrofotometrede ölçömler 3 kere yapılmış ve ortalamaları alınarak not edilmiştir. Deneye ait akım şeması aşağıdaki çizelge de gösterilmiştir.

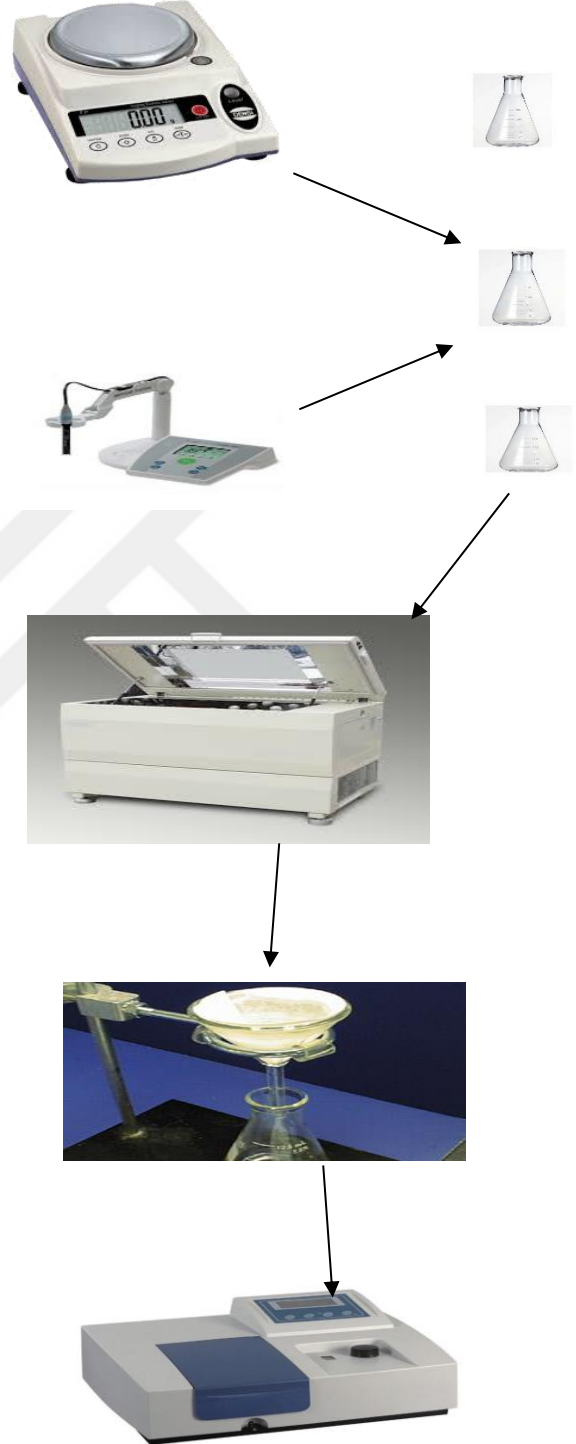
İstenilen miktarlarda alınan reçineler hassas terazide tartılarak 250 ml'lik erlenlere koyuldu.

Erlenlere alınan reçine numuneleri istenilen pH ve konsantrasyon değerlerine sahip boya çözeltileri ile 100 ml'ye tamamlandı.

Hazırlanan boya çözeltileri sıcaklığı ve hızı ayarlı karıştırıcıya yerleştirildi ve karıştırma işlemi başlatıldı.

Süzme işlemi tamamlandıktan sonra geriye kalan reçineler rejenerasyonda kullanılmak üzere biriktirildi..

Karıştırma işlemi bittikten sonra alınan numuneler filtre kağıdından süzüldü ve geriye kalan çözelti UV Spektrofotometrede ölçüldü.



Şekil 3.3: Deneye ait akım şeması

3.2.4 Reçine Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Reçine miktarının adsorpsiyona olan etkisini araştırmak için, 1000 mg/l olarak hazırlanan stok çözeltisinden distile su ile seyreltilerek 50 mg/l konsantrasyonunda çözelti hazırlanmıştır. Boya konsantrasyonu deney süresince sabit tutulmuştur. Aynı marka ve aynı model olarak alınan 8 adet 250 ml'lik erlenlerin içine 0,1-0,25-0,50-0,75-1,00 gr reçineler hassas terazide tartılarak koyulmuştur ve üzerleri 100 ml boya çözeltisi ile tamamlanmıştır. Bu çalışma sırasında pH 5,00, sıcaklık 25°C ve çalkalama hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur. Hazırlanan boya çözeltileri karıştırıcıya koyularak 3-5-10-15-30-45-60-90 dk karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi bittikten sonra numune filtre kağıdından süzölmüştür ve geriye kalan çözeltiden numuneler alınarak UV spektroda ölçümleri yapılmıştır. Deneyin güvenliği açısından UV spektrofotometrede yapılan tüm ölçümler 3 defa tekrarlanmıştır.

3.2.5 Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Boya konsantrasyonunun adsorpsiyona olan etkisini araştırmak için, 1000 mg/l olarak hazırlanan stok çözeltisinden distile su ile seyreltilerek 10-25-50-75-100 mg/l konsantrasyonunda çözeltiler hazırlanmıştır. Aynı marka ve aynı model olarak alınan 8 adet 250 ml'lik erlenlerin içine 0,50 gr reçine hassas terazide tartılarak koyulmuştur ve üzerleri 100 ml boya çözeltisi ile tamamlanmıştır. Deney süresi boyunca reçine miktarı sabit tutulmuştur. Ayrıca deney süresi boyunca sırasında pH 5,00, sıcaklık 25°C ve çalkalama hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur. Hazırlanan boya çözeltileri karıştırıcıya koyularak 3-5-10-15-30-45-60-90 dk karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi bittikten sonra numune filtre kağıdından süzölmüştür ve geriye kalan çözeltiden numuneler alınarak UV spektro ölçümleri yapılmıştır. Deneyin güvenliği açısından UV spektrofotometrede yapılan tüm ölçümler 3 defa tekrarlanmıştır.

3.2.6 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

Boya konsantrasyonunun adsorpsiyona olan etkisini araştırmak için, 1000 mg/l olarak hazırlanan stok çözeltisinden distile su ile seyreltilerek 50 mg/l konsantrasyonunda çözelti hazırlanmıştır. Boya konsantrasyonu deney süresince sabit tutulmuştur. Ayrıca deney süresi boyunca sıcaklık 25°C ve çalkalama hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur. Aynı marka ve aynı model olarak alınan 8 adet 250 ml'lik erlenlerin içine 0,50 gr reçine hassas terazide tartılarak koyulmuştur ve üzerleri 100 ml boya çözeltisi ile tamamlanmıştır. Deney süresi boyunca reçine miktarı sabit tutulmuştur. Daha sonra erlenlere alınan bu boya çözeltilerinin pH'ları sırasıyla 3-

5-6-8-10 olarak ayarlanmıştır ve her bir pH değerinde çalkalama işlemi ayrı ayrı olacak şekilde toplamda 6 set halinde yapılmıştır. Hazırlanan boya çözeltileri karıştırıcıya koyularak 3-5-10-15-30-45-60-90 dk karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi bittikten sonra numune filtre kağıdından süzölmüştür ve geriye kalan çözeltilerden numuneler alınarak UV specktroda ölçömleri yapılmıştır. Deneyin güvenliğı açısından UV specktrofotometrede yapılan tüm ölçömler 3 defa tekrarlanmıştır.

3.2.7 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Boya konsantrasyonunun adsorpsiyona olan etkisini araştırmak için, 1000 mg/l olarak hazırlanan stok çözeltilisinden distile su ile seyreltilerek 50 mg/l konsantrasyonunda çözeltili hazırlanmıştır. Boya konsantrasyonu deney süresi boyunca sabit tutulmuştur. Aynı marka ve aynı model olarak alınan 8 adet 250 ml'lik erlenlerin içine 0,50 gr reçine hassas terazide tartılarak koyulmuştur ve üzerleri 100 ml boya çözeltilisi ile tamamlanmıştır. Deney süresi boyunca reçine miktarı çalkalama hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur. Daha sonra erlenlere alınan bu boya çözeltilerinin sıcaklıkları sırasıyla 25°C-30°C-40°C-50°C olarak ayarlanmıştır ve her bir sıcaklık değerinde çalkalama işlemi ayrı ayrı olacak şekilde toplamda 4 set halinde yapılmıştır. Hazırlanan boya çözeltileri karıştırıcıya koyularak 3-5-10-15-30-45-60-90 dk karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi bittikten sonra numune filtre kağıdından süzölmüştür ve geriye kalan çözeltilerden numuneler alınarak UV specktroda ölçömleri yapılmıştır. Deneyin güvenliğı açısından UV specktrofotometrede yapılan tüm ölçömler 3 defa tekrarlanmıştır.

3.2.8 Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi

Boya konsantrasyonunun adsorpsiyona olan etkisini araştırmak için, 1000 mg/l olarak hazırlanan stok çözeltilisinden distile su ile seyreltilerek 50 mg/l konsantrasyonunda çözeltili hazırlanmıştır. Boya konsantrasyonu deney süresi boyunca sabit tutulmuştur. Deney süresi boyunca pH 5,00, reçine miktarı 0,5 gr, sıcaklık 25°C sabit tutulmuştur. Aynı marka ve aynı model olarak alınan 8 adet 250 ml'lik erlenlerin içine 0,50 gr reçine hassas terazide tartılarak koyulmuştur ve üzerleri 100 ml boya çözeltilisi ile tamamlanmıştır. Daha sonra erlenlere alınan bu boya çözeltilerinin karıştırma hızları sırasıyla 150-200-250-300 rpm olarak ayarlanmıştır ve her bir karıştırma hızı değerinde çalkalama işlemi ayrı ayrı olacak şekilde toplamda 4 set halinde yapılmıştır. Hazırlanan boya çözeltileri karıştırıcıya koyularak 3-5-10-15-30-45-60-90 dk karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi bittikten sonra numune filtre kağıdından süzölmüştür ve

geriye kalan çözeltiden numuneler alınarak UV spektroda ölçümleri yapılmıştır. Deneyin güvenliği açısından UV spektrofotometrede yapılan tüm ölçümler 3 defa tekrarlanmıştır.

3.2.9 Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Boya konsantrasyonunun adsorpsiyona olan etkisini araştırmak için, 1000 mg/l olarak hazırlanan stok çözeltisinden distile su ile seyreltilerek 50 mg/l konsantrasyonunda çözelti hazırlanmıştır. Boya konsantrasyonu deney süresi boyunca sabit tutulmuştur. Deney süresi boyunca pH 5,00, reçine miktarı 0,5 gr, sıcaklık 25°C ve çalkalama hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur. Aynı marka ve aynı model olarak alınan 8 adet 250 ml'lik erlenlerin içine 0,50 gr reçine hassas terazide tartılarak koyulmuştur ve üzerleri 100 ml boya çözeltisi ile tamamlanmıştır. Daha sonra erlenlere alınan bu boya çözeltilerinin temas süreleri sırasıyla 3-5-10-15-30-45-60-90 dk olarak ayarlanarak karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra numune filtre kağıdından süzölmüştür ve geriye kalan çözeltiden numuneler alınarak UV spektroda ölçümleri yapılmıştır. Deneyin güvenliği açısından UV spektrofotometrede yapılan tüm ölçümler 3 defa tekrarlanmıştır.

3.2.10 Rejenerasyon Deneyi

Bu deney çalışmasında reçinenin rejenere edilip edilmediği ve rejenerasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesinin rejenerasyon etkilenip etkilenmediği belirlenmeye çalışılmıştır. Rejenerasyon çalışmaları 1M HCl ve 1 M sıvı klor ile yapılmıştır. Diğer deneylerden elde edilen reçineler 24 saat süre ile kurutulmaya bırakılmıştır.

HCl ile yapılan rejenerasyon deneyinde 0,5 gr daha önceden kullanılmış reçine hassas terazide tartılarak erlene koyulmuştur ve üzerinde 100 ml boya eklenmiştir. Bu deney süresince sıcaklık 25°C devir sayısı 200 rpm ve boya çözeltisinin pH'ı 5,00 değerlerinde sabit tutulmuştur. Daha sonra 0,5 gr reçine ve 100 ml boya çözeltisi içeren erlenler karıştırıcıya koyularak 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra reçineler filtre kağıdından süzölmüş ve geriye kalan çözeltiden numuneler alınarak UV spektroda ölçümleri yapılmıştır. Süzölen numuneler tekrar kurutularak rejenerasyon deneyine devam edilmiştir. Bu işlem 5 defa tekrarlanmıştır.

Diğer bir rejenerant maddesi olarak sıvı klor kullanılmıştır. Sıvı klor ile yapılan rejenerasyon deneyinde 0,5 gr daha önceden kullanılmış reçine hassas terazide tartılarak erlene koyulmuş ve üzeri 100 ml boyar madde ile tamamlanmıştır. Bu deney süresi boyunca sıcaklık 25°C, devir

sayısı 200 rpm ve boya çözeltisinin pH'ı 5,00 değerlerinde sabit tutulmuştur. Daha sonra 0,5 gr reçine ve 100 ml boya çözeltisi içeren erlenler karıştırıcıya koyularak 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra reçineler filtre kağıdından süzölmüş ve geriye kalan çözeltiden numuneler alınarak UV spektroda ölçümleri yapılmıştır. Süzölen numuneler tekrar kurutularak rejenerasyon deneyine devam edilmiştir. Bu işlem 5 defa tekrarlanmıştır. Deneyin güvenliği açısından UV spektrofotometrede yapılan tüm ölçümler 3 defa tekrarlanmıştır.

3.2.11 Hesaplamalar

UV spektrofotometrede ölçölen değler kalibrasyon eğrisinde yerlerine koyularak, adsorplanan madde miktarı hesaplanır. Kalibrasyon grafiğine ait denklem aşağıda verilmiştir.

$$Y = a \cdot x + b \quad (3.1)$$

Y=Ölçölen absorbans değeri

X= Konsantrasyon (mg/L)

Elde edilen sonuçlar ile reçinenin boyayı giderim verimi üzerinde çalışılmıştır. Aşağıda belirtilen formöller yardımı ile boyanın adsorbsiyonu ve giderim verimi hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (3.2)$$

Bu denklemde C_o ve C_e ilk ve karışım sonrası konsantrasyonu (mgL^{-1}), V ise boya solösyonun hacmini (L) ve m ise kullanılan reçinenin miktarını (g) gösterir. Boya giderim verimi yüzde olarak aşağıdaki formölden hesaplanmıştır.

$$\eta = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100 \quad (3.3)$$

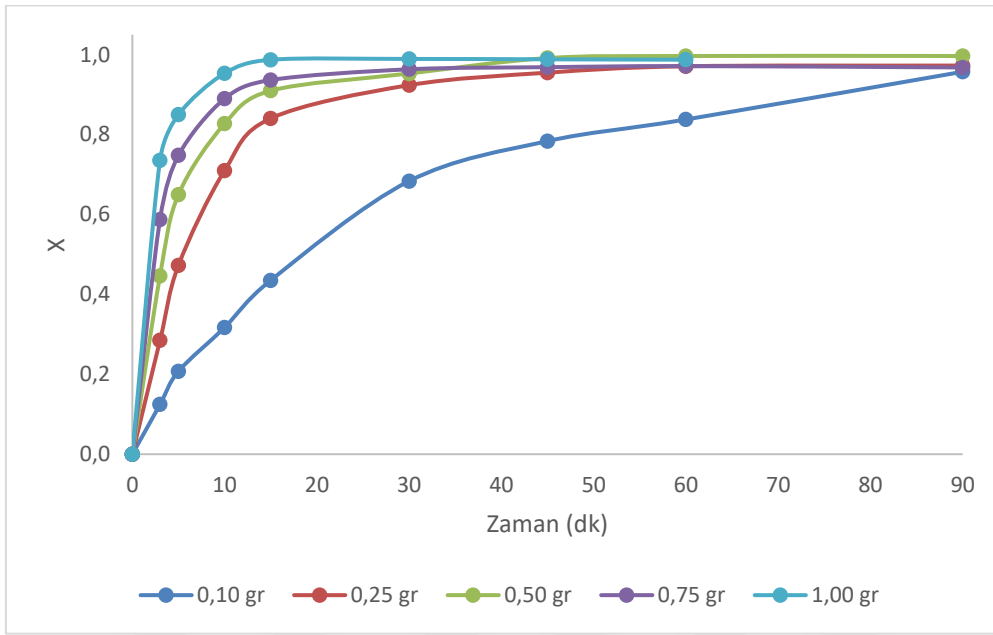
Yapılan tüm hesaplamalar yukarıdaki denklemler kullanılarak yapılmıştır.

4. BULGULAR

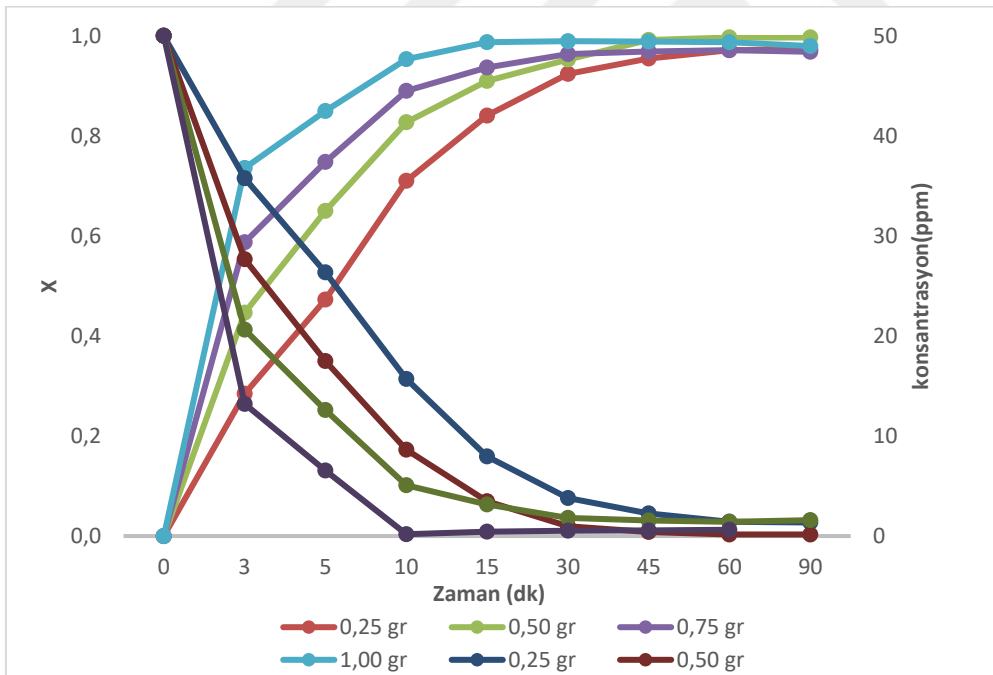
4.1 ADSORBENT DOZAJININ ETKİSİ

Bu çalışmada farklı miktarda reçine dozajlarının methilen mavi boyasının giderim veriminin üzerine olan etkileri incelenmiştir. Farklı adsorbsiyon dozajlarında (0,10, 0,25,0,50,0,75,1,00 gr) ve farklı sürelerde (3-5-10-15-30-45-60-90 dk) reçinenin boya giderim veriminin araştırılması amaçlanmıştır. Bu deney süresi boyunca boya konsantrasyonu 50 ppm (mg/L), pH 5,00 çalkalama hızı 200 rpm, sıcaklık 25° C olarak sabit tutulmuştur. Yapılan bu deneylerde methilen mavi boyasının giderim verimi artan reçine miktarı ile arttığı gözlemlenmiştir. 0,50 gr adsorbent miktarı kullanılarak ilk 15 dakika içerisinde giderim veriminin %91,00'lere ulaştığı görülmüştür. Adsorbent miktarı 0,75 gr alınarak yapılan çalışmada ise, yine ilk 15 dakika içerisinde giderim veriminin %93,00'lere ulaştığı ve aynı deney koşulları altında adsorbent miktarının 1,00 gr alınması ile yapılan çalışmada giderim veriminin %98,75'lere ulaştığı gözlemlenmiştir. İlk 15 dakikalık süreden sonra ise 0,75 ve 1,00 gr adsorbent miktarlarında giderim veriminde herhangi önemli bir artış gözlemlenmemiştir. 0,75 ve 1,00 gr adsorbent miktarlarında ise ilk 15 dakika içerisinde reçinenin maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşması sebebiyle bu dakikadan sonra boya giderim veriminde herhangi bir artış olmadığı düşünülmüştür. 15 dakikadan sonra, 1,00 gr reçine içeren deneylerde, methilen boya maddesinin giderim veriminde çok az oranda azalma olduğu gözlemlenmiştir. İlk 15 dakikadan sonra 0,75 gr adsorbent dozajlarında ise giderim veriminin sabit olarak kaldığı ya da giderim veriminde ciddi bir artış olmadığı gözlemlenmiştir. Düşük adsorbent dozajlarında ise (0,1 gr) 90 dakikanın sonunda %95,73'lik giderim verimine ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

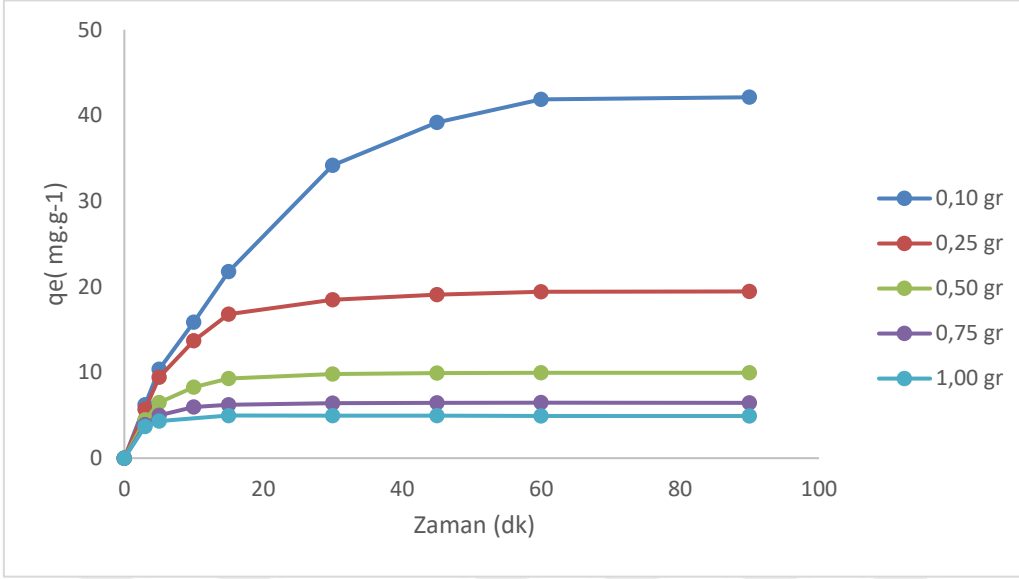
Bu sonuçlara göre artan adsorbent dozajı ile methilen mavi boyasını adsorplayacak uygun adsorplama alanlarının arttığından giderim veriminin arttığı düşünülmüştür. Yapılan deney çalışmaları göstermiştir ki; artan adsorbent dozajları sebebiyle reçine yüzeyindeki uygun adsorblama yüzeylerinin artması methilen mavi boyasının giderim verimini artırmıştır. Bunun sebebi ise doymamış uygun adsorbsiyon alanlarının artması ile giderim veriminin artmış olabileceği olarak düşünülmüştür. Böylelikle methilen mavi boyasının adsorbent dozajının artması ile, daha fazla tutunabileceği yüzeyler olduğundan, methilen mavi boyasının giderim veriminde artış olmuş olabileceği düşünülmüştür. Deneylere ait grafikler şekil 4.1 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir. Benzer sonuçlar literatürden alınmıştır [26] [27] [28].



Şekil 4.1: Reçine dozajının boya giderim verimi üzerine etkisi. (50 ppm boya konsantrasyonu 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama hızı, pH 5.00 değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.2: Reçine dozajının boya giderim verimi üzerine etkisi. (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama hızı, pH 5.00 değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

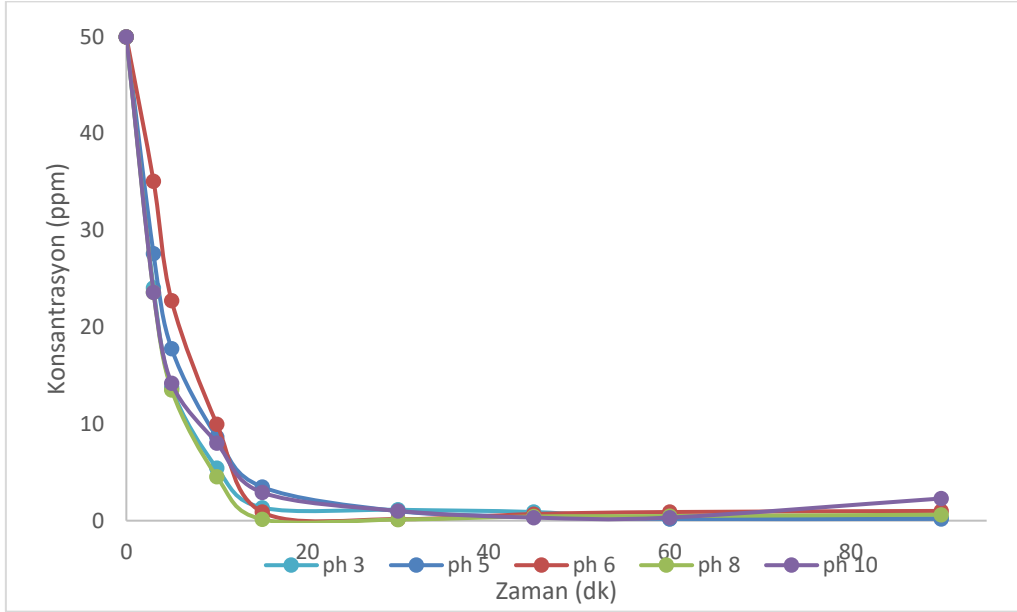


Şekil 4.3: Reçine dozajının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi. (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama hızı, pH 5.00 değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

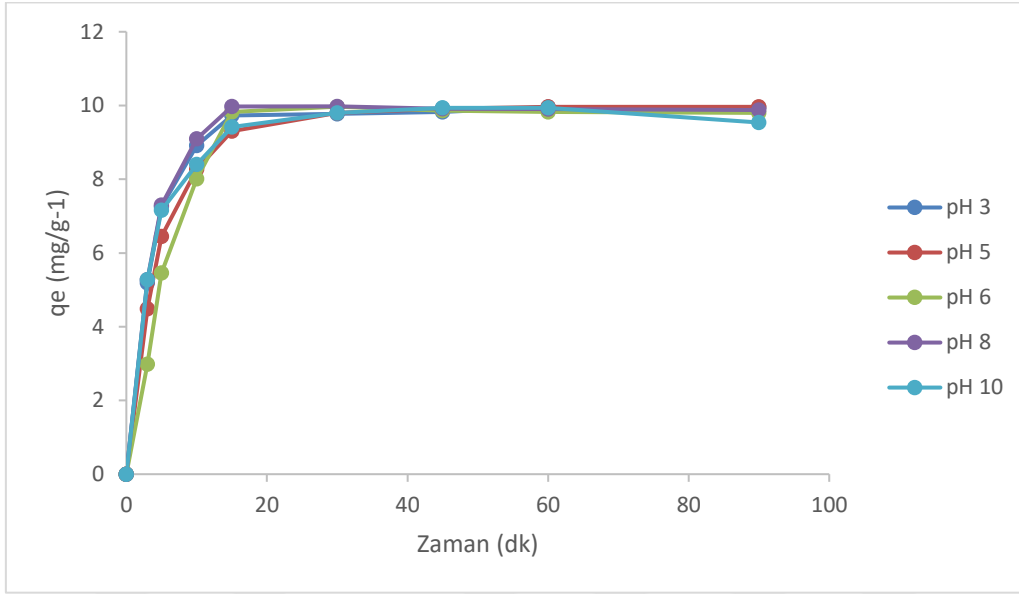
4.2 PH'IN ETKİSİ

Bu çalışmada farklı pH'ların methilen mavi boyasının giderim verimi üzerine olan etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Adsorbsiyon çalışmalarında pH çok önemli bir rol oynar çünkü pH bu süreçlerde adsorbsiyon kimyası, adsorbent yüzeyi, adsorbent performansını etkilemektedir. Ayrıca pH sulu çözelti kimyasını, adsorbentin tutunma yüzeylerine bağlanmasını ve yüzey fonksiyonel gruplarının yapısını etkilemektedir. Bu sebepten dolayı pH adsorbsiyon çalışmalarında oldukça önemli bir parametredir. Bu çalışmada pH'ın metilen mavi boyası üzerinde farklı pH aralıklarında (3-5-6-8-10), 0,5 gr reçine dozajı, 200 rpm karıştırma hızı ve 50 ppm (mg/l) konsantrasyon sabit tutularak giderim verimi incelenmiştir. Yapılan deney sonuçlarına göre ilk 15 dakikanın sonunda pH 8 değerinde giderim veriminin %99,72'lere ulaştığı gözlemlenmiştir. 15 dakikadan sonra ise giderim veriminde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Deney sonuçlarına göre giderim verimlerinde, farklı pH'larda çok ciddi artışlar gözlemlenmemiştir. Bu çalışma ile pH'ın değişmesiyle giderim veriminde herhangi bir artış olmadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma için diğer bir önemli nokta ise desorpsiyon olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi özellikle pH 8 ve 10 değerlerinde maksimum seviyelere ulaştığı zaman desorpsiyonun başladığı gözlemlenmiştir. pH 8 ve 10 değerlerinde maksimum seviyeye ulaşan reçinenin H⁺ iyonlarını suya bırakması sebebiyle methylene mavi boyası solüsyonun pH değeri orijinal pH seviyesi olan 5,00-5,10 seviyelerine düştüğü

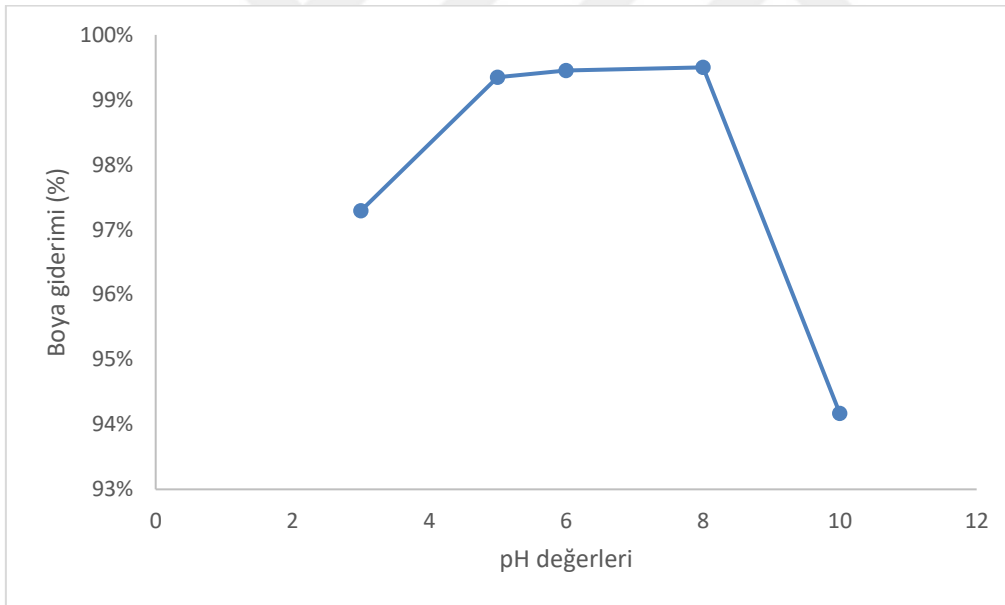
gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda pH 8 ve 10 değerlerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşan reçinede desorpsiyon mekanizmasının çalıştığı gözlemlenmiştir. Metilen mavi boyasının giderim kapasitesinin %44,82 ile başlayarak maksimum seviyesine (%99,77) pH 8’de ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar doğrultusunda methilen mavi boyasının giderim veriminde pH 5 ile 8 aralığının en uygun çalışma aralığı olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda pH 5 ve 8 değerlerinde reçine yüzeyinin yüksek geniş alanlara sahip olması ve metilen mavi boyasının kimyası sebebiyle bu yüksek giderim verimlerine ulaşılmış olabileceği düşünülmüştür. Benzer sonuçlar literatürden elde edilmiştir. Sonuçlara ilişkin grafikler şekil 4.4, 4.5, 4.6’da gösterilmiştir [29].



Şekil 4.4: Methilen mavi boyasının gideriminde pH'ın etkisi. (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama hızı, 0.5 gr reçine dozajı değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.5: pH'nin adsorbsiyon kapasitesine etkisi. (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200rpm çalkalama hızı, 0.5 gr reçine dozajı değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

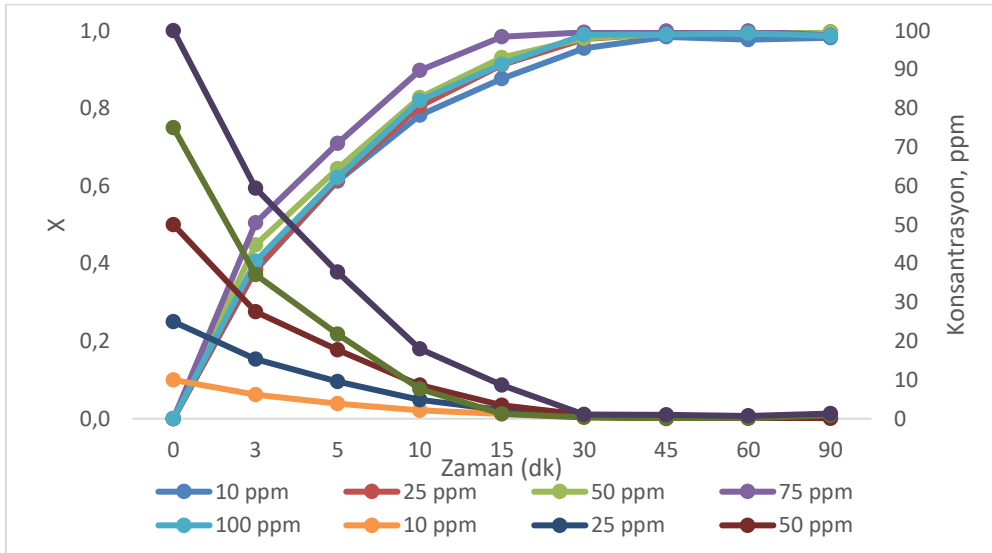


Şekil 4.6: pH'nin methilen mavi gideriminde uygun çalışma aralığı. (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama hızı, 0.5 gr reçine dozajı değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

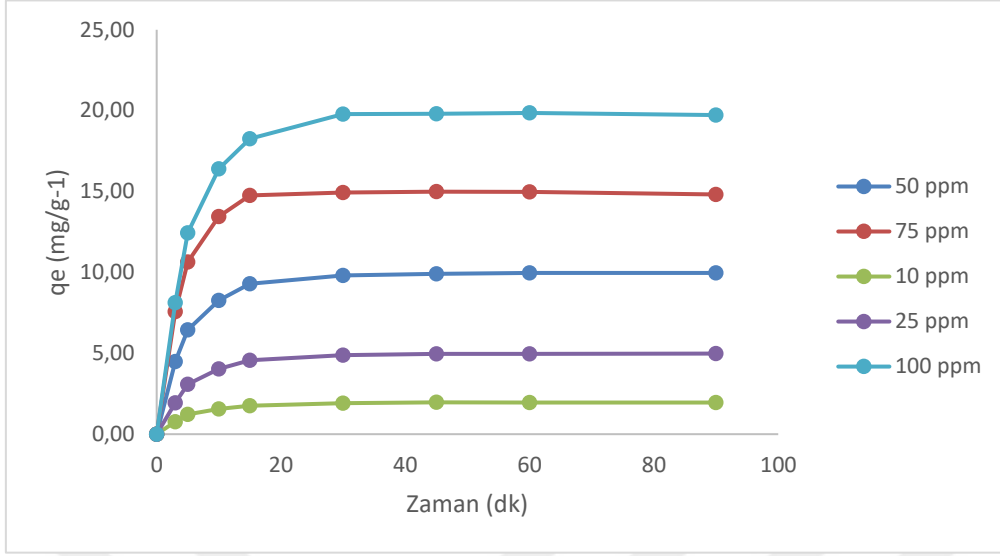
4.3 BOYA (METHİLEN MAVİ) KONSANTRASYONUNUN ETKİSİ

Bu çalışma farklı boya konsantrasyonlarının methilen mavi boyasının giderim verimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada 10-25-50-75-100 mg/L methylene mavi konsantrasyonları boyanın orijinal pH değeri (5,00), 0,5 gr reçine miktarı, 25°C ortam sıcaklığı

ve 200 rpm çalkalama hızı deney koşulları altında incelenmiştir. Bu deney koşulları altında ilk 15 dakika sonucunda 10 -25 -50-75-100 mg/L konsantrasyon değerlerinde %87,61, %91,09, %93,03, %98,38 ve %91,35 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Bu çalışmada temas süresi 3 ile 90 dakika arasında sabit tutulmuştur. 90 dakikanın sonunda %98,17, %99,63, %99,68, %98,75, %98,67 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar göstermiştir ki methilen mavi boyasının giderim veriminin artan konsantrasyon değerleri ile azaldığı gözlemlenmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda uygun adsorbent yüzey alanlarının azalması sebebiyle giderim verimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda artan methilen mavi boya konsantrasyonlarında giderim veriminin azalmasının sebebi, reçine dozajının deney süresi boyunca sabit kaldığında artan boya konsantrasyonlarında yeterli adsorblama yüzeylerine ulaşamaması sebebiyle giderim verimlerinde azalma olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ilk 15 dakikada yüksek giderim verimlerine ulaşıldığı gözlemlenmiştir. İlk 15 dakikada yüksek giderim seviyelerine ulaşılması reçine yüzeylerinde daha fazla uygun adsorblama yüzeylerine ulaşılmasından dolayı yüksek verimlere ulaşıldığı şekilde yorumlanmıştır. Ayrıca ilk 15 dakika içerisinde methilen mavi boyası sıvı ve katı fazlar arasındaki transfer direncini kırmak için daha fazla kuvvet uygulamış olabileceği şeklinde de yorumlanabilir. 15 dakikadan sonra ise giderim verimlerinde herhangi bir ciddi artış olmadığı gözlenmemiştir. Benzer sonuçlar literatürden alınmıştır. [30] [31] [32].



Şekil 4.7: Konsantrasyonun methilen mavi boyası giderimi üzerine etkisi (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama hızı, 0.5 gr reçine dozajı değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

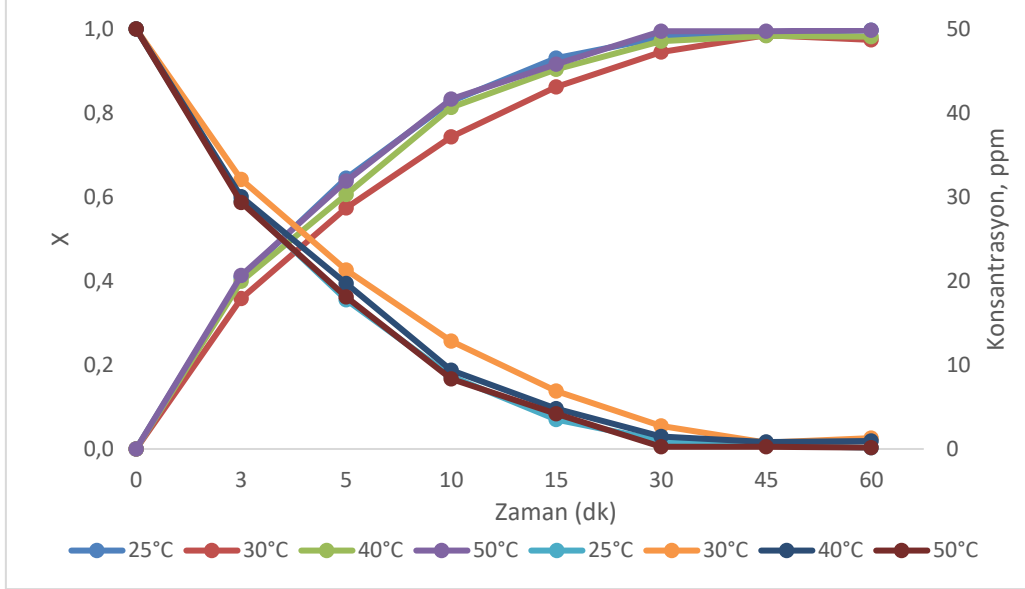


Şekil 4.8: Konsantrasyonun methilen mavi adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi. (25°C sıcaklık, 200 rpm çalkalama hızı, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.00 değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

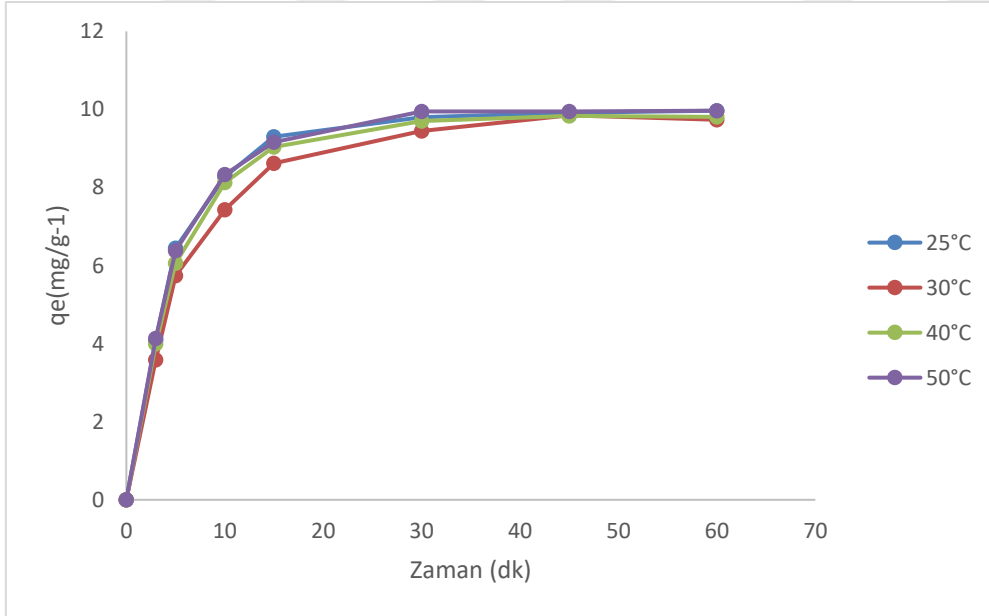
4.4 SICAKLIĞIN ETKİSİ

Bu çalışmada sıcaklığın methilen mavi boyasının giderim verimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma sırasında dört farklı sıcaklık ile çalışılmıştır. Bu sıcaklıklar 25°C-30°C-40°C-50°C olarak seçilmiştir. Sıcaklık ile ilgili yapılan çalışmalarda pH 5,00, reçine dozajı 0,5 gr, devir sayısı 200 rpm, konsantrasyon ise 50 ppm (mg/l) olarak sabit tutulmuştur. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre sıcaklığın 25°C'den 50°C'ye çıkarılması ile methilen mavi boyasının giderim veriminin %99,40'lara kadar ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada methilen mavi boyasının giderim veriminin sıcaklık ile artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Burada sıcaklığın ana etkisi; adsorpsiyon, çözelti viskozitesinin azalmasının yanı sıra boya moleküllerinin sıcaklığının artması ve hareketliliğin azalması ile sınır tabakası boyunca methilen mavi boyasının difüzyon oranının artması ile ilgili olabilir. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon boyanın giderim verimini etkilemiş olabilir ve sıcaklıkla adsorpsiyondaki artış ya adsorban üzerinde adsorpsiyon için mevcut aktif yüzey bölgelerinin sayısındaki artışa ya da çevreleyen sınır tabakasının kalınlığındaki azalmaya bağlanabilir. Methilen mavisi gideriminde ki bu artış, sadece sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkisi olmadığını, aynı zamanda metilen mavisinin reçine yüzeyi üzerinde adsorpsiyonunun bir ekzotermik süreç olduğunu gösterir. Moleküllerin hareketliliği genel olarak sıcaklığın artması ile artar ve böylelikle yüzey mono tabakalarının oluşumunu kolaylaştırır. Bu çalışma göstermiştir ki sıcaklığın bu methilen mavi boyasının giderim verimini arttırdığını fakat methilen mavi boyasının giderim verimi

üzerinde çok ciddi bir artış sağlamadığı gözlemlenmiştir. Sıcaklığın methilen mavi boyası üzerine giderim verimine ait grafikler şekil 4.9 ve 4.10'da gösterilmiştir. [31] [26].



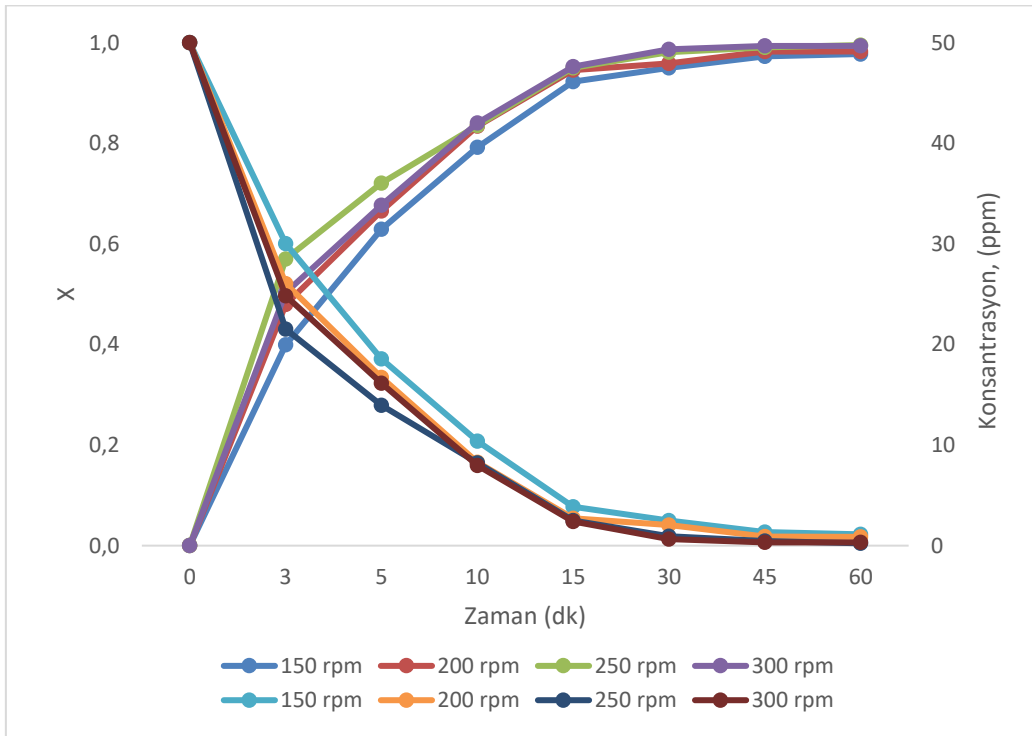
Şekil 4.9: Sıcaklığın methilen mavi boyası giderim verimi üzerine etkisi. (50 ppm boyası konsantrasyonu, 200 rpm çalkalama hızı, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0 değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



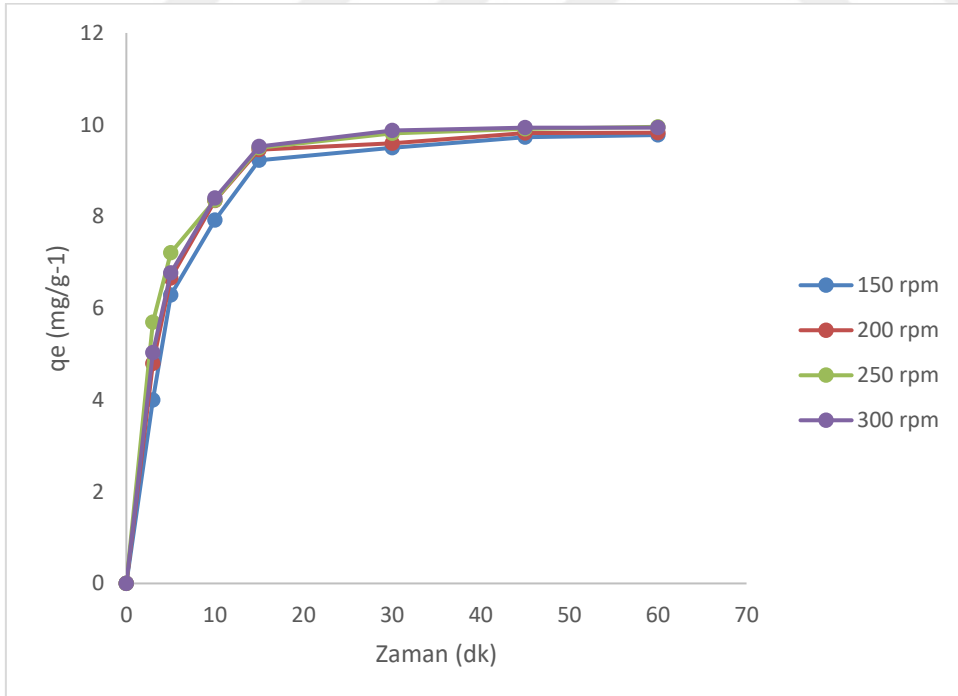
Şekil 4.10: Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi. (50 ppm boyası konsantrasyonu, 200 rpm çalkalama deviri, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0 değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

4.5 TEMAS SÜRESİ VE ÇALKALAMA HIZI

Bu çalışmada temas süresinin ve çalkalama hızının methilen mavi boyasının giderim veriminin üzerine olan etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada 4 farklı çalkalama hızı (150-200-250-300) rpm ile çalışılmıştır. Bu deney süresince boya konsantrasyonu 50 ppm, sıcaklık 25°C, reçine dozajı 0,5 gr ve pH 5,00 olarak sabit tutulmuştur. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre temas süresi ve çalkalama hızının artması ile giderim veriminde artış olduğu gözlemlenmiş fakat bu artışın çok ciddi oranlarda olmadığı saptanmıştır. Elde edilen bulgulara göre devir sayısının 150 rpm'den 300 rpm'ye yükseltildiğinde giderim veriminde artış olduğu saptanmıştır. İlk 15 dakika sonunda 300 rpm devir sayısında methilen mavi boyasının giderim veriminin %95.23 'lere ulaştığı gözlemlenmiştir. Başlangıç devir sayısı olan 150 rpm'de ise ilk 15 dakika sonunda giderim veriminin % 92.25'lerde kaldığı gözlemlenmiştir. 250 rpm'de 60 dakika sonunda methilen mavi boyasının giderim veriminin en yüksek giderim kapasitesi olan %99.54'lere ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu bulgular doğrultusunda giderim veriminin temas süresi ve çalkalama hızı ile çok azda olsa artan bir ilişkisi olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak, giderim veriminin eğrisi tek ve sürekli'dir. Bunun sebebi methilen mavi boyasının adsorbent'in yüzeyini kaplaması ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. Ek olarak sıvı film kalınlığının artan karıştırma hızı ile azaldığı sonucuna varılabilir. Ayrıca reçine ve boyanın kimyasal yapısı sebebiyle çözelti tam süspansiyon bir çözelti olmuştur. Bu sebepten dolayı düşük karıştırma hızlarında dahil tam homojen bir yapı oluşturulamadığından karıştırma hızı giderim verimini çok az etkilediği kanaati oluşmuştur. Sonuçlara ilişkin grafikler aşağıda verilmiştir. Benzer sonuçlar literatürden rapor edilmiştir. [33] [30] [31]



Şekil 4.11: Karıştırma devrinin giderim verimi üzerine etkisi. (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0 değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.12: Karıştırma devrinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi. (50 ppm boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0 değerleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

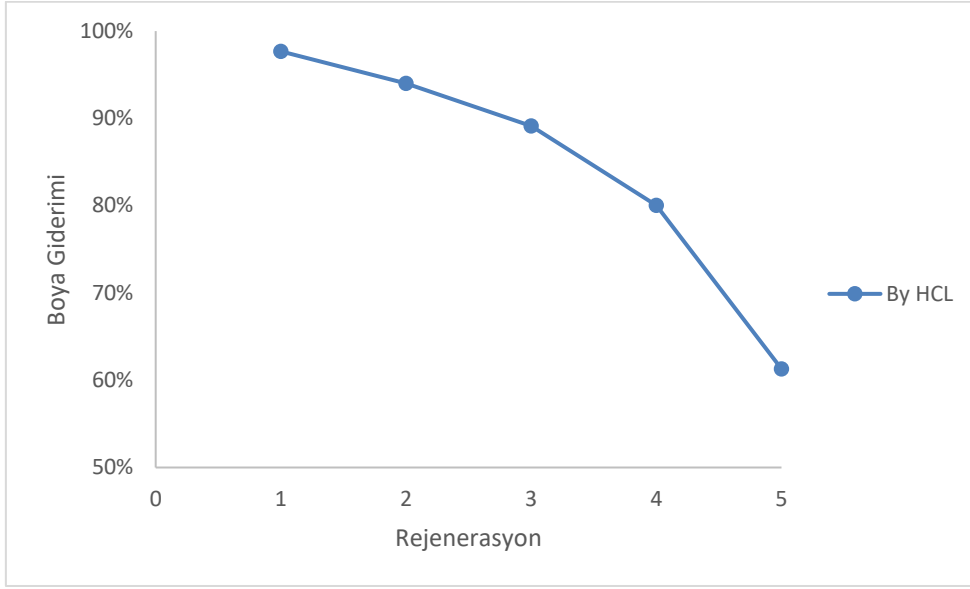
4.6 REÇİKENİN REJENERASYONU

Rejenerasyon prosesi adsorpsiyon süreçlerinde önemli bir prosesidir. Bu çalışmada katyonik bazlı reçinenin HCl ve NaClO ile rejenere edilip edilmediği ve rejenerasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesinin rejenerasyondan etkilenip etkilenmediği belirlenmeye çalışılmıştır. Genellikle HCl çok yaygın olarak kullanılan bir rejenerasyon maddesidir. HCl yüksek verimliliği ve kolay ulaşılabilmesi sebebiyle tercih edilmektedir. Bu çalışmada HCl'nın yanısıra NaClO (sıvı klor) kullanılarak reçinenin rejenere edilebilme kapasitesi araştırılmıştır. Ayrıca deney süreçleri boyunca reçinenin kimyasal yapısının sıvı klordan etkilenip etkilenmediği incelenmiştir. Bu deney çalışmaları boyunca sıcaklık 25°C çalkalama hızı 200 rpm, reçine dozajı 0,5 gr ve pH 5,00 olarak deney süresince sabit tutulmuştur. Rejenerasyon deneyleri 5 defa tekrarlanmış ve her rejenerasyondan sonra reçine 24 saat boyunca kurutulmuştur. Bu deneyler süresince 1M HCl kullanılmıştır. Deneyler sonuçlarına göre 1M HCl ile yapılan ilk rejenerasyon çalışması sonucunda reçinenin giderim veriminin %97.67'lere kadar ulaştığı gözlenmiştir. 5. Rejenerasyondan sonra ise giderim veriminin %61,30'a gerilediği gözlemlenmiştir. NaClO ile yapılan rejenerasyon çalışmalarında ise 1M NaOCl kullanılmıştır. İlk rejenerasyon çalışması sonucunda giderim veriminin %96.23'lere ulaştığı gözlemlenmiştir. NaClO ile yapılan 2. rejenerasyonda ise giderim veriminin % 95.53 lere düştüğü, 5. rejenerasyon çalışmasının sonucunda ise giderim veriminin % 53.00'lere düştüğü gözlemlenmiştir. İki kimyasal ile yapılan rejenerasyon çalışmalarında giderim verimlerinin oldukça iyi olduğu gözlenmiştir fakat sıvı klor ile yapılan rejenerasyon çalışmalarında HCl'ye istinaden giderim verimlerinde daha büyük düşüşler gözlenmiştir. NaOCl ile yapılan rejenerasyon çalışmalarının sonunda ise reçine yüzeyinde bozulmanın olduğu çıplak gözle fark edilmiştir. Kullanılan sıvı klorun, çalkalama hızının ve sıvı klorun kimyasal yapısının reçinenin matrixini parçaladığı ve kimyasal yapısında deformasyona sebep olduğu düşünülmüştür. Aşağıdaki denklemde sodyum hipokloritin denge ilişkisi gösterilmiştir.

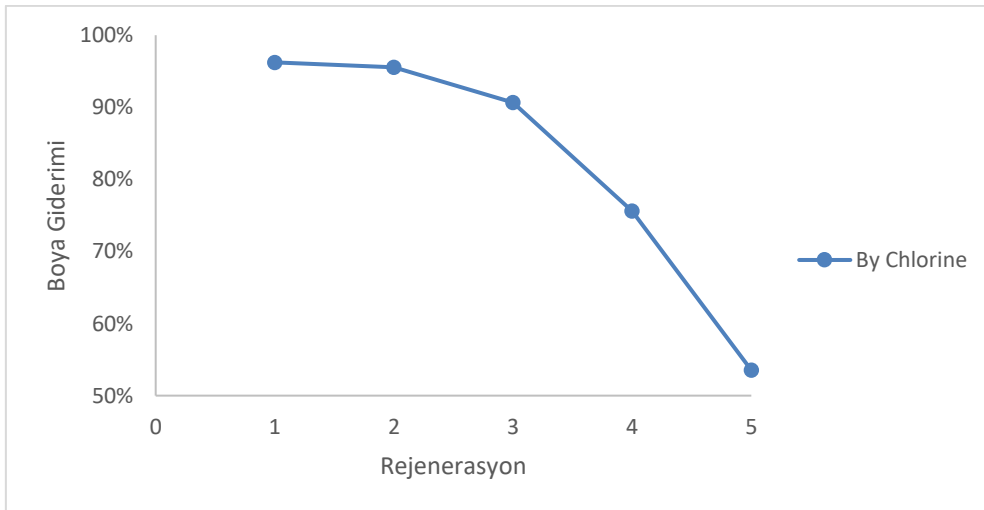


Oluşan hipokloröz asit (OCl^-) zayıf bir asittir ve pH 6 civarlarında çok az çözünür. Sodyum hipokloritin kimyasal yapısında bulunan hipokloröz reçinenin matrix yapısına zarar verdiği onu kimyasal olarak parçaladığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple bu oksidasyon sebebiyle reçinenin yüzeyinde deformasyon olduğu düşünülmüştür. Rejenerasyon ile ilgili yapılan diğer çalışmalara bakıldığında birçok farklı kimyasalın denendiği görülmüştür. En iyi verimin 1M

HCl, CH₃OH ve KSCN ile elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Yapılan bu çalışmalarda ayrıca rejenerasyon sırasınca 1 M HCl, methanol, KSCN'nin eklenmesi rejenerasyon çalışmalarında verimi arttırdığını gözlemlemişlerdir [53]. Diğer bir çalışmada ise rejenerant olarak HCl, sülfirik asit, sodyum hidroksit ve amonyak kullanılmıştır. Bu kimyasallar ile yapılan rejenerasyon çalışmalarında yüksek sonuçlara ulaşmışlardır [53]. Sonuçlara ilişkin grafikler şekil 4.13 ve şekil 4.14'de gösterilmiştir [34] [35].



Şekil 4.13. Rejenerasyonun methilen mavi boyasının üzerine etkisi (25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, 200 rpm çalkalama hızı parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.14: Rejenerasyonun methilen mavi boyasının üzerine etkisi (25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, 200 rpm çalkalama hızı parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

4.7 ADSORPSİYON İZOTERMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada farklı sıcaklıklarda ve konsantrasyonlardaki çözeltiler için denge durumunda elde edilen deney sonuçlarının önceki bölümlerde açıklanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden hangisine uyduğu araştırılmıştır. Bu sebeple verilen izoterm grafikler aşağıda açıklanan şekilde çizilmiş ve karşılaştırılmıştır. Freundlich izoterm eşitliğindeki sabitlerin (k_f ve n) hesaplanamsı için farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin denge durumu için adsorplanan madde miktarlarının (q_e) logaritmaları y eksenine ve adsorbat çözeltisi içindeki methilen mavi boyası derişimleri (C_e) logaritmaları ise x eksenine yerleştirilerek izoterm doğruları çizilmiştir. Çizilen grafikler sonucunda çizilen grafiğin eğimi $1/n$ değerini, ordinatı kestiği nokta ise k_f değerini vermekte ve buradan k_f ve n değerlerini hesaplanmaktadır.

Langmuir izoterm eşitliği için adsorbsiyon deneylerinin denge durumundaki q_e değerlerinin tersi alınarak y eksenine ve C_e tersi alınarak x eksenine yerleştirilerek izoterm doğruları çizilmiştir. $1/q_e$ ile $1/C_e$ arasında çizilen doğrunun ordinatı kestiği nokta $1/Q_0$ değerini vermektedir. Bu değerler kullanılarak istenilen b değeri hesaplanmaktadır.

Temkin izoterm eşitliği için, adsorbsiyon deneylerinin denge durumundaki q_e değerleri y eksenine ve $\ln C_e$ değerleri x eksenine yerleştirilerek izoterm doğruları çizilmiştir. Çizilen bu doğrunun ordinatı kestiği nokta ise B değerini vermektedir. Bu değer kullanılarak A ve b değerleri hesaplanmaktadır [37]

Çalışılan tüm reçine numuneleri için benzer izotermeler çizilmiş ve izoterm modelleri ile uyumu, görsel olarak ya da R^2 yüksekliğine bakılarak karar verilmeye çalışılmıştır. Bu aşamada üç izoterm modeli için bazı durumlarda R^2 değerleri birbirlerine çok yakın olduğu için modelin belirlenmesinde sıkıntılar yaşanmıştır. Katyonik bazlı reçine ile methylene mavi boyasının adsorpsiyonu için izoterm doğrularının R^2 değerleri incelendiğinde adsorpsiyon sürecinin Freundlich, Temkin ve Langmuir izotermine de ($R^2 > 0,95$) uygunluk gösterdiği gözlemlenmiştir. Deneysel q_e verileri incelendiğinde Langmuir izotermine daha fazla uyduğu gözlemlenmiştir.

Deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uyumluluğu incelendiğinde R^2 değerlerine baktığımızda Langmuir izotermine en büyük değere sahip olduğu gözlenmiştir. Freundlich eşitliği, yüzeyin heterojenliğini ve aktif kısımların

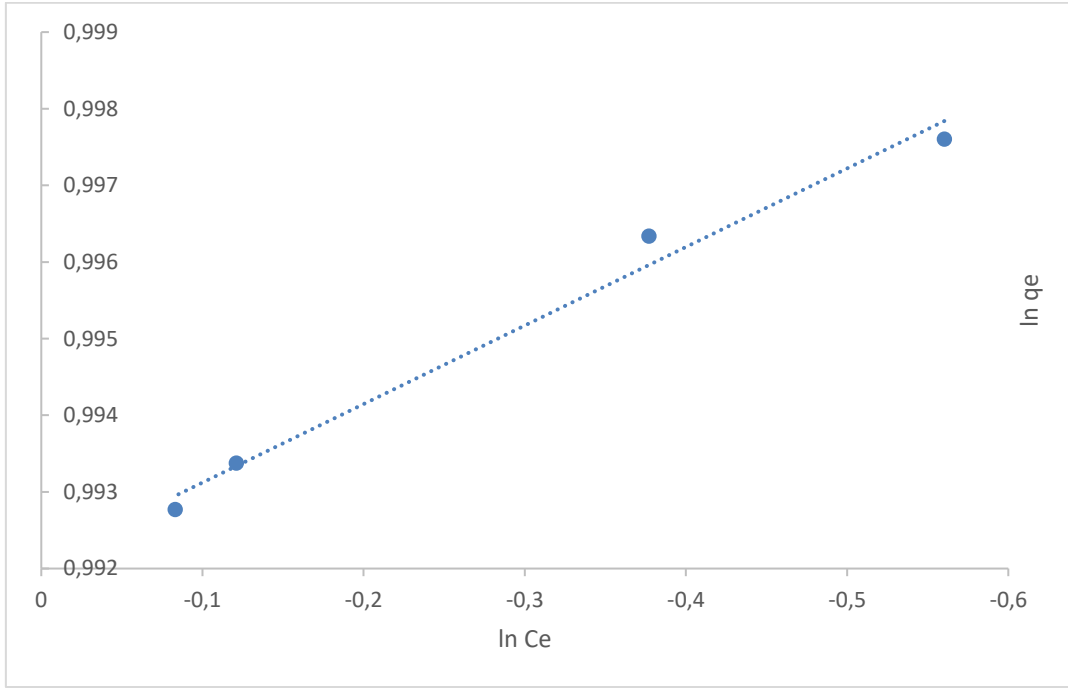
eksponansiyel dağılımını ve enerjilerini içeren deneysel bir ifade olarak kabul edilir. Freundlich izotermi incelediğimizde R^2 değeri yüksek olmasına rağmen $1/n$ değerinin 0 ile 1 aralığında olmadığı görülmüştür. Freundlich eşitliğine göre $1/n$ değeri 0.1 ve 1 değerleri arasında ise adsorpsiyonun uygun bir şekilde gelişim gösterdiği ifade edilmektedir. $1/n$ değerleri, 0 ile 1 aralığında değişir ve bu değer ne kadar sıfır değerine ne kadar yaklaşırsa yüzey heterojenitesinin arttığı kabul edilmektedir. Freundlich izotermine ait sabitler ve katsayılar çizelge 4.1 'de verilmiştir. Tüm bu sonuçlar incelendiğinde adsorpsiyon prosesinin açıklanması sürecinde freundlich izoterm prosesinin yetersizliği görülmüştür.

Langmuir izoterm modellerine uygunluk incelendiğinde R^2 değerinin 0,9986 olduğu görülmüştür. Bu sonuçtan hareketle adsorpsiyon için langmuir izotermi uygun olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon süreçlerinde methilen mavi boyasının tek tabakada fizikokimyasal kuvvetlerde tutulduğu söylenebilir. Adsorpsiyonun adsorbat moleküllerinin homojen katı yüzeyli adsorbanın tek tabakasında dağıldığını ve her molekülün eşit aktivasyon enerjisine sahip olduğunu ve adsorplanan moleküller arası etkileşimin ihmal edilebildiğini göstermektedir. Bu deneyin adsorpsiyon izotermine uyum göstermesi adsorban yüzeyindeki aktif alanların homojen dağılımından dolayı olabilir çünkü bu teorem yüzeyin homojen olması varsayımını içerir. Bu modele göre adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır ve bu merkezlerin hepsi aynı düzeydir ve bu bileşenler adsorban yüzeyinde tek tabaka oluştururlar. Bu teoreme göre yüzeyde tutulan moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler.

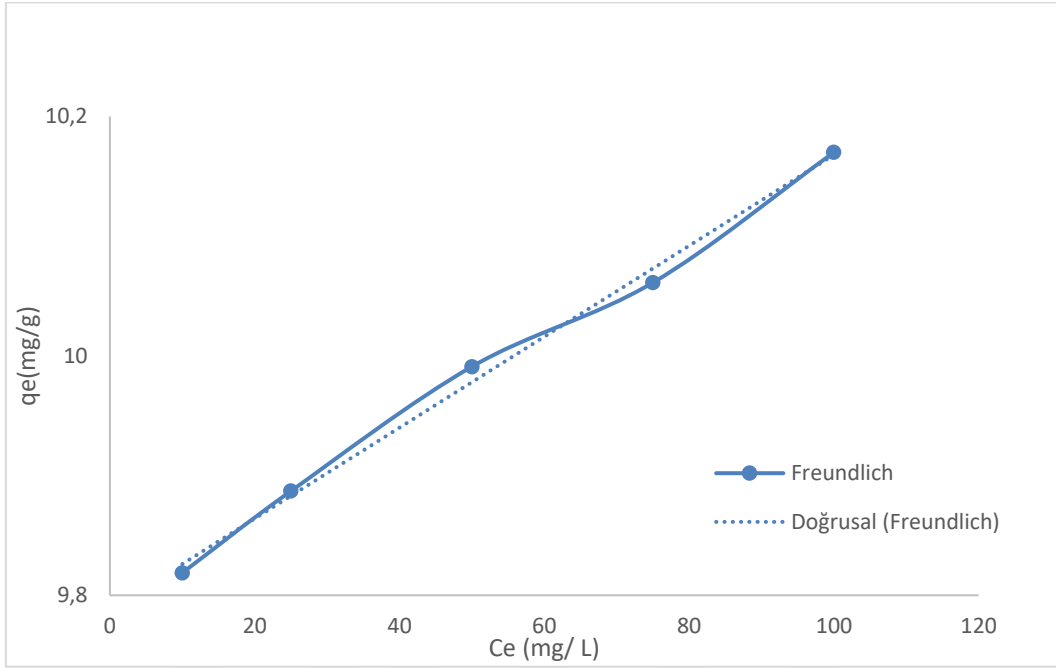
Langmuir izoterm modelinde b Langmuir sabitini ve C_0 derişimi gösterir. Bu denklemden elde edilen sonuçlar ile izotermi şekli ve tipi hakkında bilgilere ulaşabiliriz. R değerinin 1 den büyük olması adsorpsiyon elverişsiz olarak nitelenmektedir. R değeri 1'e eşitse elde edilen izoterm doğrusal olarak düşünülebilir. R değerinin 0' a eşit olması durumunda ise adsorpsiyon sürecinin tersinmez olduğu kabul edilir. Adsorpsiyon sürecinin tavsiye edilebilirliği sistemin tersinmez olması ile ilgilidir. Bu değer in sıfıra yaklaşması ideal bir adsorpsiyon tersinmezliği olarak kabul edilebilir. Sonuçlar incelendiğinde R_L değeri 0 ile 1 arasında olduğundan adsorpsiyonun elverişli olduğu gözlemlenmiştir.

Bu deneyde adsorban için Temkin izotermi de uygun olup olmadığıda gözlemlenmiştir. Temkin izotermi R^2 değerinin 0,9859 olduğu gözlemlenmiştir. Temkin izotermi tüm moleküllerin adsorpsiyon ısılarının yüzeyi tam olarak kapladığı varsayılmaktadır. Bu izoterm modelinde adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal

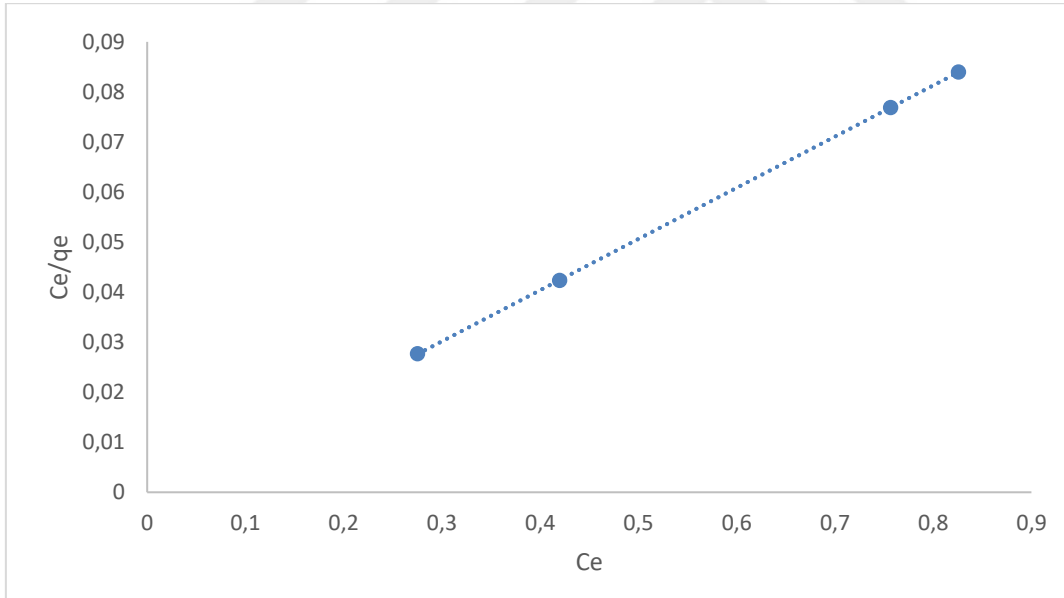
olarak azaldığı kabul edilir. Adsorpsiyon sürecinin bu izoterme uyması boyar maddenin adsorban yüzeyinde adsorpsiyon ısısının azalmasına işaret olarak kabul edilir ve yüzey boyar maddeler ile kaplandıkça adsorpsiyon ısında azalma görülür. R^2 değerinin 1'e yakın çıkmasına rağmen eğimin eksi çıkması sebebiyle temkin izoterminin bu süreçte uygun olmadığı gözlemlenmiştir [38] [39] [40]



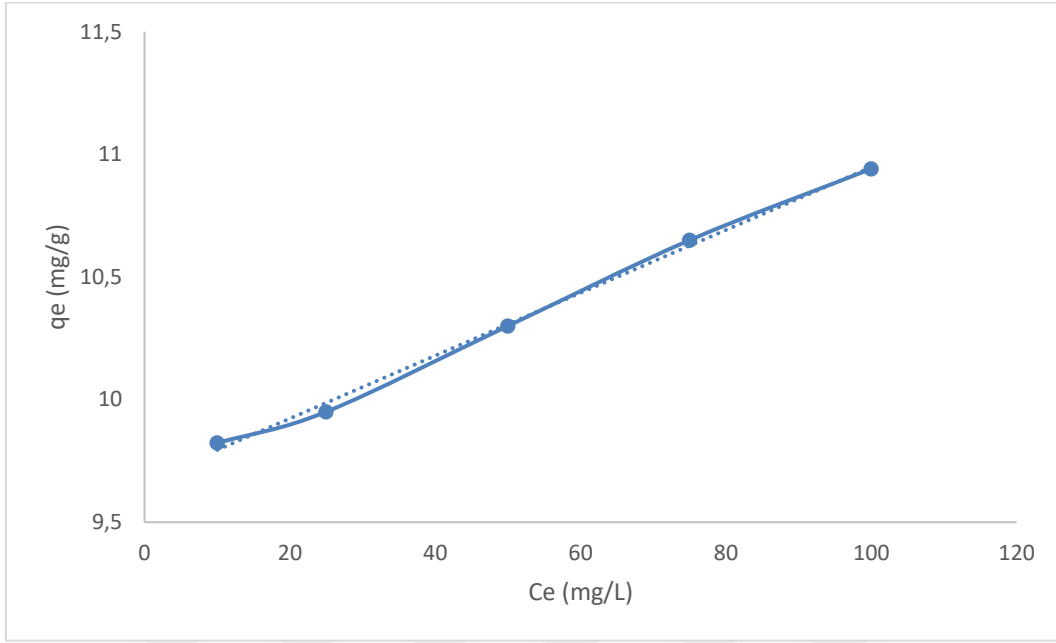
Şekil 4.15: Freundlich izoterm grafiği (25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, temas süresi 45 dk parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



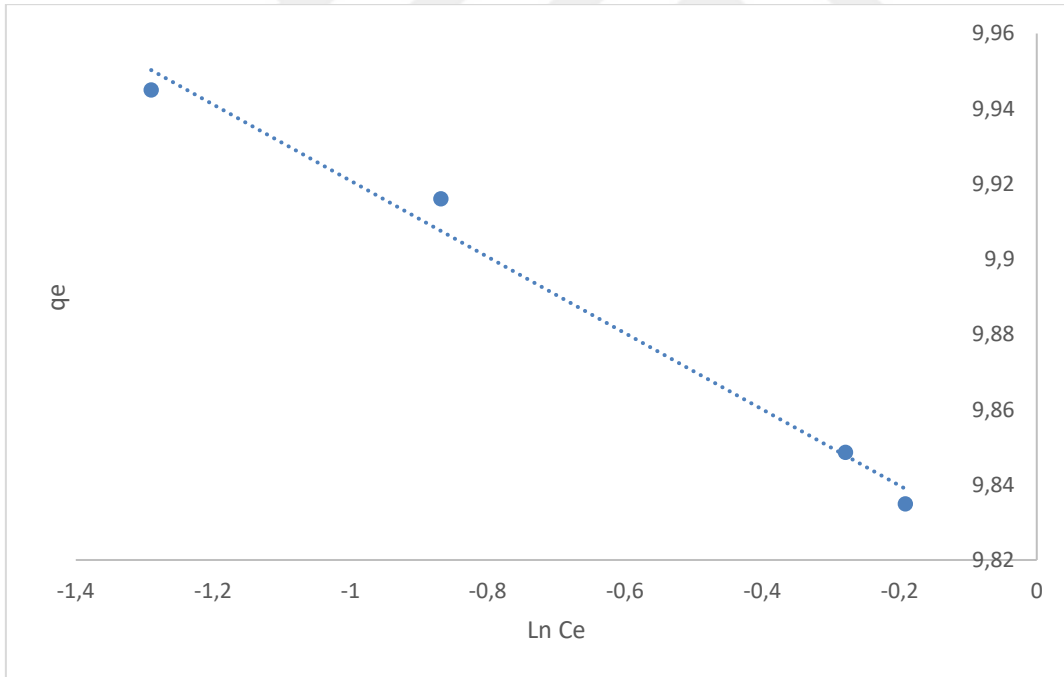
Şekil 4.16: Freundlich izoterminin q_e (mg/g) grafiği (25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, temas süresi 45 dk parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



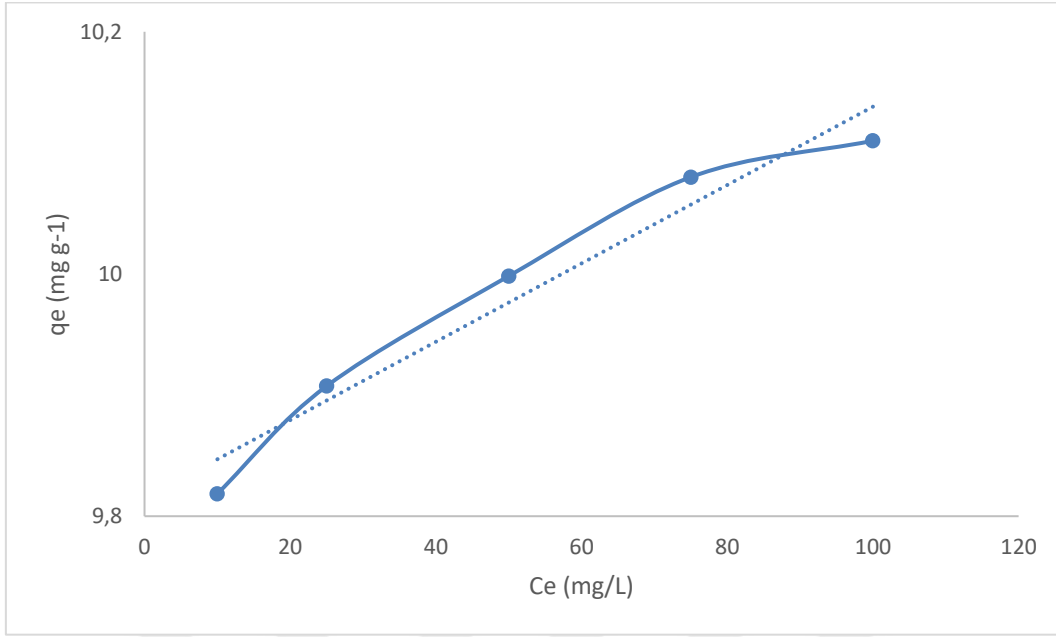
Şekil 4.17: Langmuir izoterm grafiği (25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, temas süresi 45 dk parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.18: Langmuir izoterminin grafiği q_e (mg/g) (25°C sıcaklık, 0,5 gr reçine dozajı, pH 5,0, temas süresi 45 dk parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.19: Temkin izoterm grafiği (25°C sıcaklık, 0,5 gr reçine dozajı, pH 5,0, temas süresi 45 dk parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.20: Temkin izoterminin q_e (mg/g) grafiği (25°C sıcaklık, 0.5 gr reçine dozajı, pH 5.0, temas süresi 45 dk parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

İzoterm modellerine ait deney sabitleri ve katsayılar aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Freundlich izoterminine ait deney sabitleri ve katsayılar

Dye	k_f	$1/n$	R^2
Methylene blue	0,00344	-0,0102	0,9856

Tablo 4.2: Langmuir izoterminine ait deney sabitleri ve katsayılar

Dye	k_a	$1/q_m$	R^2
Methylene blue	-19.550	0,1023	0,9986

Tablo 4.3: Temkin izotermine ait deney sabitleri ve katsayılar

Dye	kt	at	R ²
Methylene blue	-1,0135	0,00	0,9859

4.8 ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon hız sabiti Lagergren ve Svenska tarafından bulunmuş olan birinci derece hız ifadesinden bulunur.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.1)$$

Burada q_t , t anında adsorplanmış boyar madde miktarını ve k_1 ise hız sabitini (1/dakika) göstermektedir. K değeri boyar madde konsantrasyonları, pH değerleri, sıcaklıkları için $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafikten elde edilmiştir. Elde edilen deneysel verilerden çizilen grafikler sonucunda 1. derece kinetik çalışmalarında korelasyon katsayılarının 0,4894 ile 0,5952 aralığında olması ve 1 den küçük olması sebebiyle reçine ile methilen mavi boyasının adsorpsiyonunda birinci derece bir reaksiyon olmadığını göstermektedir. 1. ve 2. Derece kinetiklere ait k ve R değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

1 .derece kinetik	K	R ²	2.derece kinetik	K	R ²
0,10 gr	-0,0152	0,972	0,10 gr	0,0162	0,997
0,25 gr	-0,0448	0,9753	0,25 gr	0,0477	0,9976
0,50 gr	-0,0448	0,972	0,50 gr	0,0967	0,9993
10 mg/ l	-0,0269	0,9474	10 mg/l	0,4862	0,9989
25 mg/l	-0,0448	0,9453	25 mg/l	0,1918	0,9989
50 mg/l	-0,0475	0,972	50 mg/l	0,0966	0,9933

Tablo 4.4: Kinetiklere ait deney sabitleri ve katsayılar

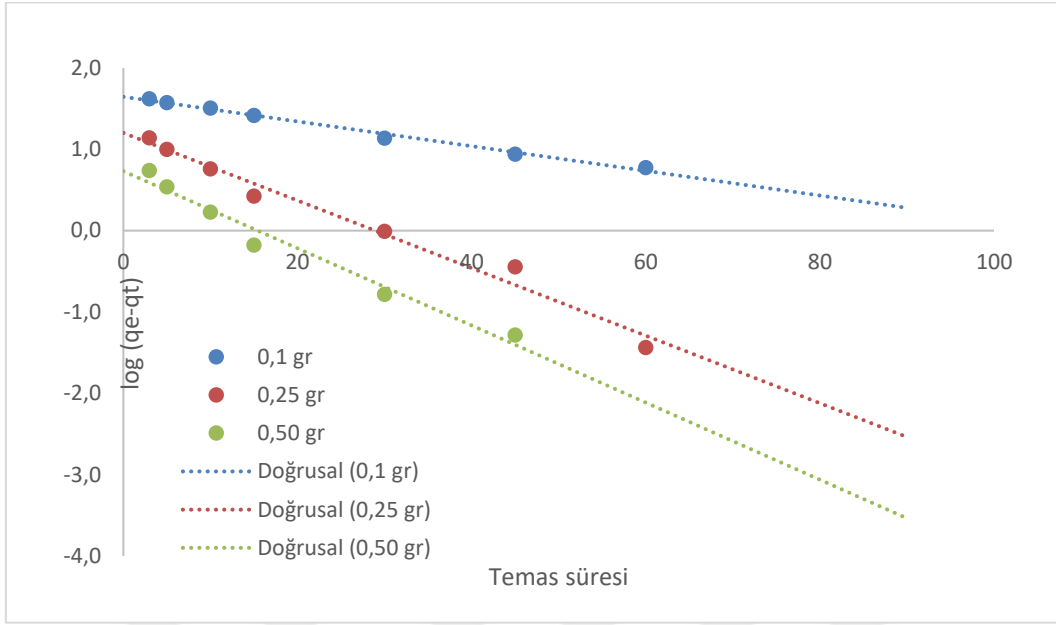
pH 3	-0,0259	0,8513	pH 3	0,0982	0,9995
pH 6	-0,0171	0,5173	pH 6	0,0965	0,995
pH 8	-0,0139	0,2057	pH 8	0,099	0,9992
pH 10	-0,0099	0,3225	pH 10	0,1011	0,9981
25 °C	-0,0478	0,9694	25 °C	0,0942	0,9983
30 °C	-0,0298	0,9434	30 °C	0,094	0,9981
40 °C	-0,0405	0,9404	40 °C	0,0951	0,9982
50 °C	0,0627	0,9155	50 °C	0,094	0,9982

Tablo 4.4: Kinetiklere ait deney sabitleri ve katsayılar (devam)

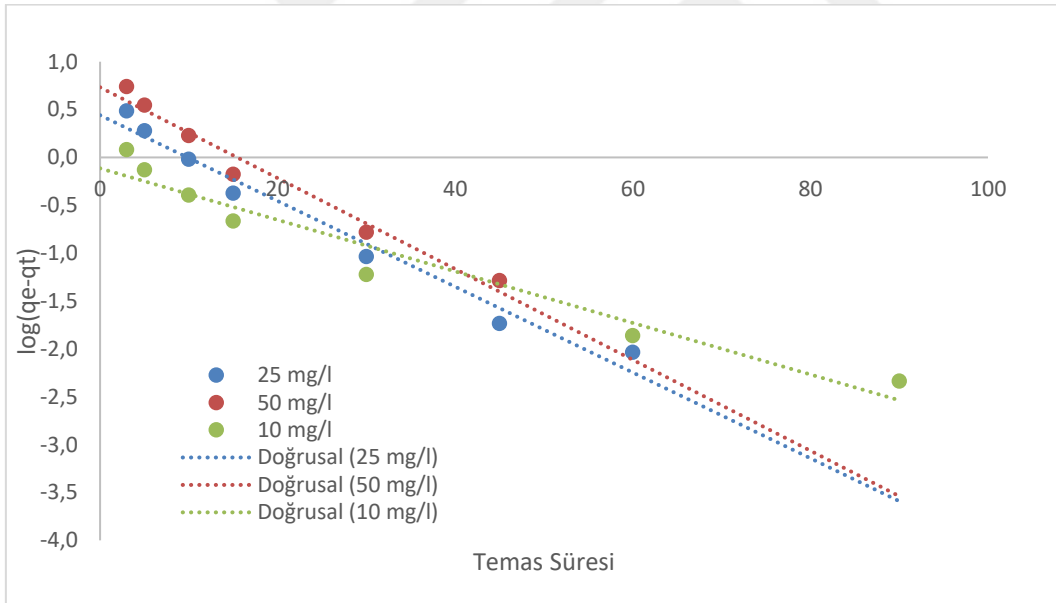
İkinci derece kinetik modeline ait denklem 4.2' de verilmiştir.

$$t/q_t = (1/k_2 \cdot q_e) + (1/q_e) \cdot t \quad (4.2)$$

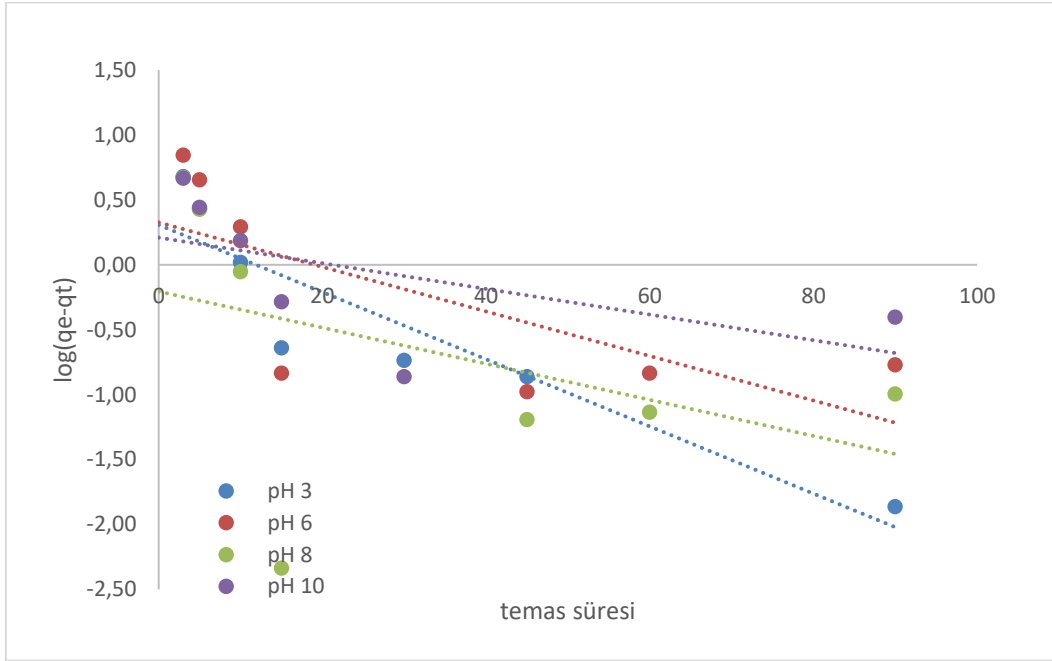
K_2 ve q_e değerlerinin t/q_e ' nin t 'ye karşı grafiğinin çizilmesinden hesaplanmıştır. Tablodan da görüldüğü üzere ikinci derece kinetik modeli daha yüksek korelasyon değerleri sağlamıştır. Bu adsorbsiyon mekanizmasının 2. Derece kinetik denkleminde uyduğu açıkça görülmüştür. Yapılan farklı deneyler sonucunda 2. Derece denklemin korelasyon sayısının 0,9970-0,9993 aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Farklı pH, konsantrasyonlar ve adsorbant miktarlarında 2. Derece kinetiği incelenmiştir. Bunlara ilişkin grafikler aşağıda verilmiştir.



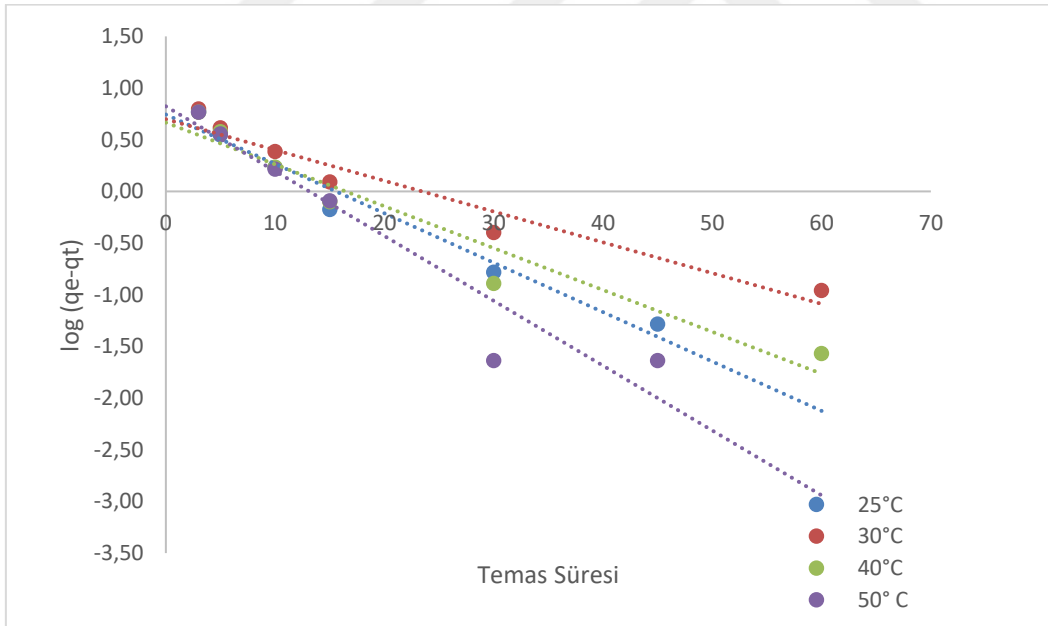
Şekil 4.21:Reçine ve methilen mavisinin 1. derece kinetik doğrusunun grafiği (pH 5 konsantrasyon 50 ppm sıcaklık 25°C parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



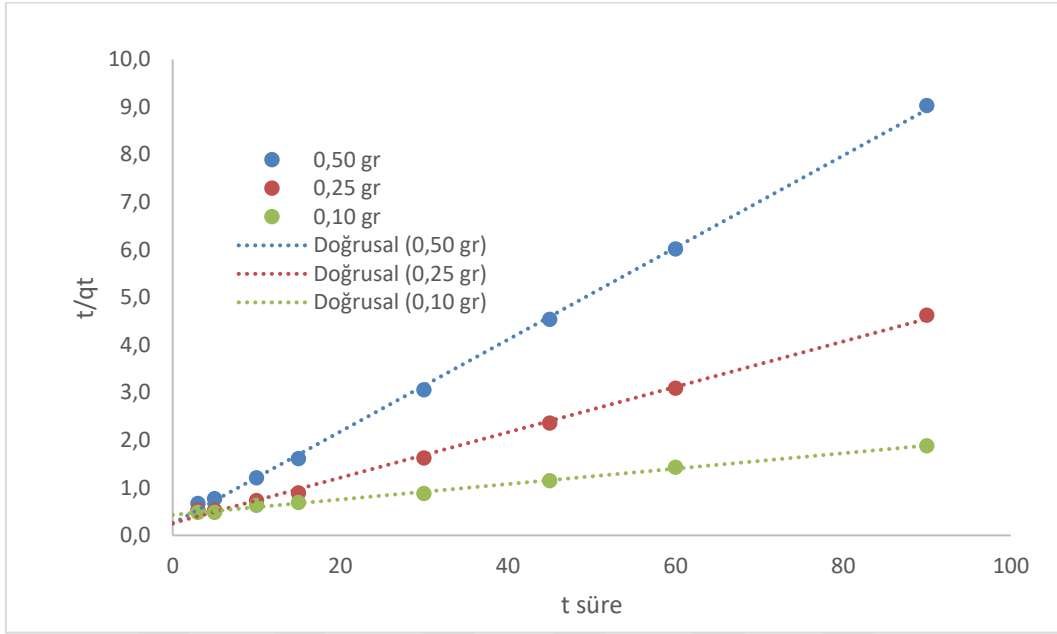
Şekil 4.22:Reçine ve methilen mavisinin 1. derece kinetik doğrusunun grafiği (pH:5 reçine dozajı 0,50 gr sıcaklık 25°C parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



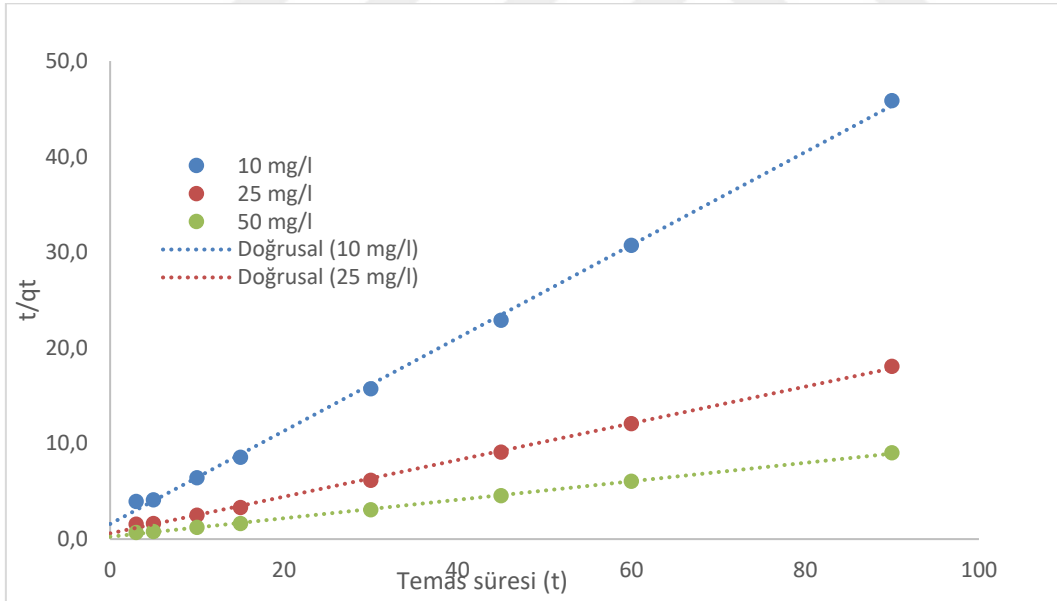
Şekil 4.23:Reçine ve methilen mavisinin 1. derece kinetik doğrusunun grafiği (boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, sıcaklık 25°C parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



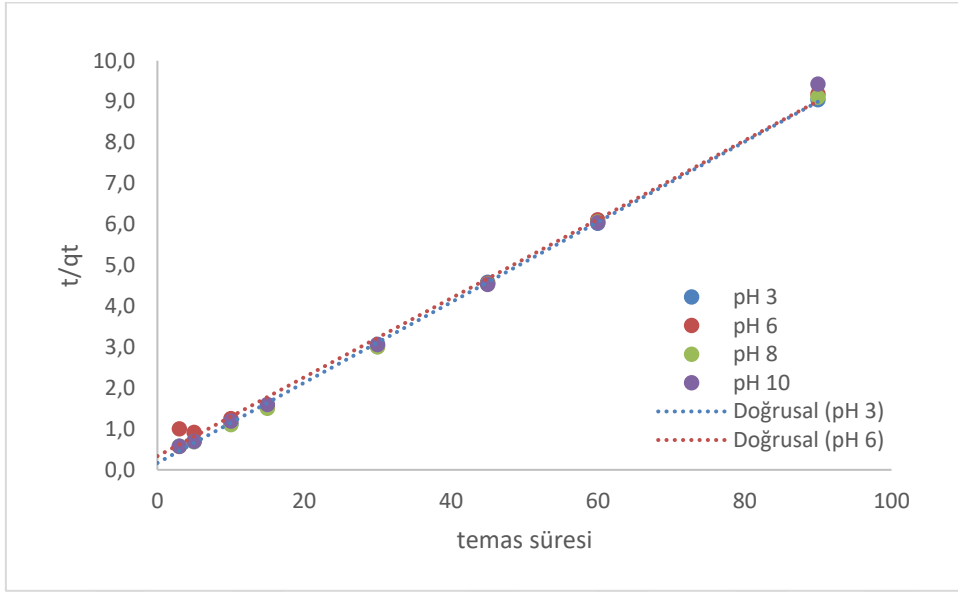
Şekil 4.24:Reçine ve methilen mavisinin 1. derece kinetik doğrusunun grafiği (boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00 parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



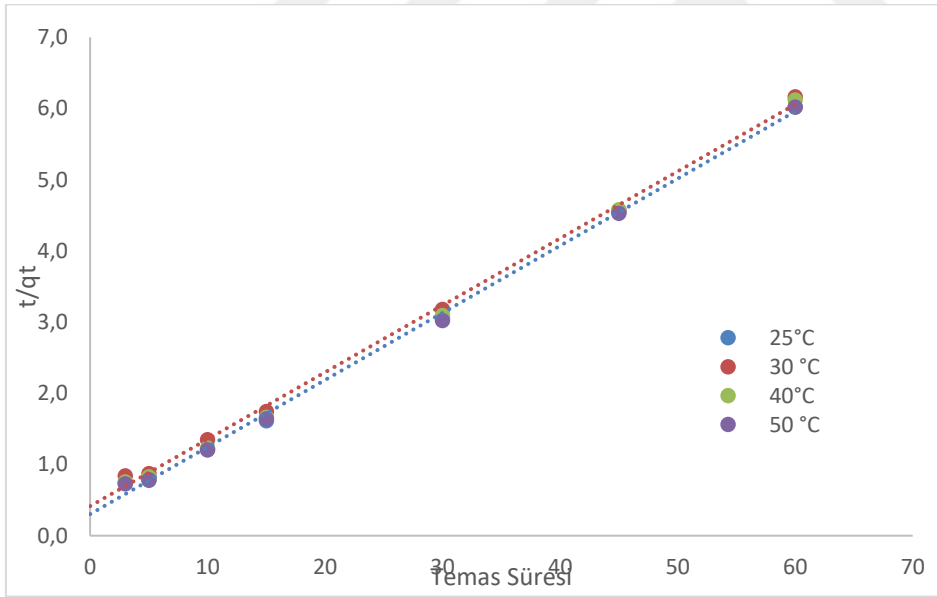
Şekil 4.25: Reçine ve methilen mavi boyasının 2. derece kinetik doğrusunun grafiği (boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00, Sıcaklık 25°C parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.26: Reçine ve methilen mavi boyasının 2. derece kinetik doğrusunun grafiği (boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00, Sıcaklık 25°C parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.27: Reçine ve methilen mavi boyasının 2 .derece kinetik doğrusunun grafiği (boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00, Sıcaklık 25°C parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.28: Reçine ve methilen mavi boyasının 2 .derece kinetik doğrusunun grafiği (boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00 parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

Elde edilen verilere göre adsorpsiyonun pseudo ikinci dereceden kinetik modele uyduğu gözlemlenmiştir.

4.9 AKTİVASYON ENERJİSİNİN HESAPLANMASI

Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması amacıyla Arrhenius denklemi kullanılmıştır. Pseudo ikinci derece kinetik modelden elde edilen hız sabitinin sıcaklıkla ilişkisini gösteren Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Arrhenius'e ait denklem 4.3'de gösterilmiştir.

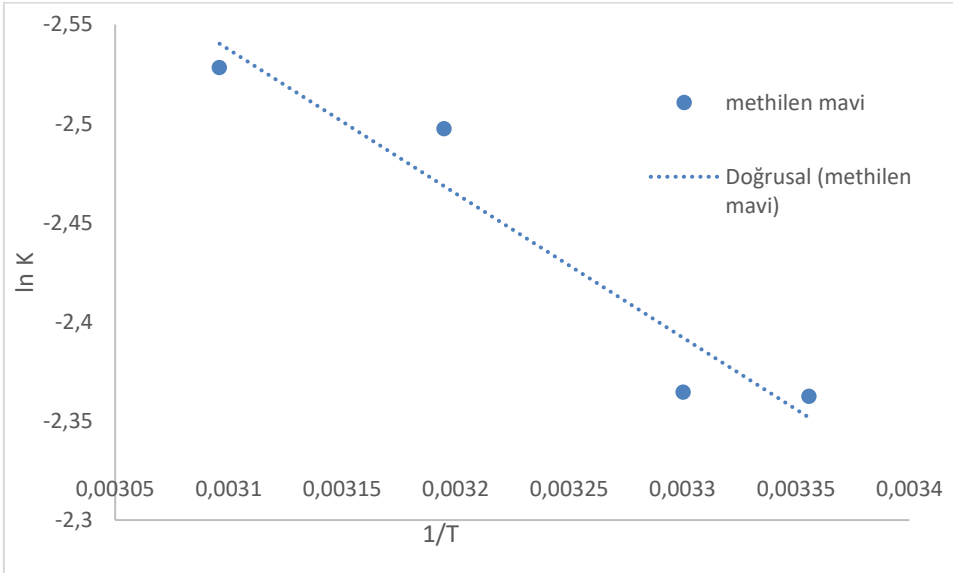
$$K = A e^{-E_a/RT}$$

Arrhenius denkleminin logaritmik versiyonu aşağıda gösterilmiştir.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4.3)$$

Bu denklemde k: adsorpsiyonun deney sabitini (g/mg min), k_0 : Arrhenius denklemini sabitini (g/mg min), E_a : Aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R gaz sabiti (8,314 j/mol K) ve t ise herhangi bir zamandaki sıcaklığı Kelvin cinsinden gösterimidir.

Bu denklemden k_2 değerinin $1/T$ değerine karşılık çizilen denklemden elde edilen eğimden E_a/R değeri elde edilir. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığının belirlenmesinde önemli bir fikir verir [22].



Şekil 4.29: Aktivasyon enerjisi grafiği (boya konsantrasyonu 50 ppm, reçine dozajı 0,50 gr, pH 5,00 parametreleri deney süresince sabit tutulmuştur.)

Şekil 4.29'den elde edilen değerlere E_a değeri $-6035,298 \text{ J/mol}$ olarak bulunur. Elde edilen verilere göre aktivasyon enerjisi düşük bulunmuştur. Literatür bilgilerine göre bu adsorpsiyon prosesi fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Bu adsorpsiyon mekanizmasında fiziksel adsorpsiyon baskın ve zayıf van der Waals bağları etkindir. Yüzey üzerinde tek tabakalı kaplanmanın olduğunu ancak fiziksel olarak adsorbe olan moleküllerin ek bir tabaka oluşturmasında söz konusu olabileceği kabul edilmektedir [21]. Bu sorpsiyon prosesinde fiziksel bir intra partikül mekanizması ile kontrol edildiği düşünülmüştür [23]. Bu nedenle methilen mavi boyasının reçine ile etkileşimi, van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik kuvvetlerinin boya ve partikül yüzeyine bağlanabilir [22] [40] [41].

Çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak kabul edilir. Fiziksel adsorpsiyonlar düşük sıcaklıklarda meydana gelirler ve zayıf bağlara sahip oldukları kabul edilir [42]. Bu sonuçlara göre bu işlemin düşük enerji gereksinimi dolayısıyla tersinir olduğu anlaşılmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Günümüzde çevresel sorunların artması sebebiyle endüstriyel atık suların alıcı ortamlardaki zararlı etkilerini azaltmak için klasik fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma metotları denenmektedir. Boyar maddelerin yapılarının kompleks oluşu çevresel zararları sebebiyle araştırılmaları büyük önem taşımaktadır.

Tekstil endüstrisi Türkiye'nin ve dünyanın önemli endüstrilerinden biri olarak kabul edilir. Bu endüstri dalı meydana getirdiği çevresel kirlilik yükü açısından değerlendirildiğinde kullanılan ham maddeler, prosesler, ürünler, boyama süreçleri ve diğer işlemler sebebiyle karmaşık bir atık su karakterinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Türkiye gibi endüstrisi gelişmekte olan ülkelerde tekstil önemli bir sanayi koludur fakat bu endüstrinin çevresel zararları sebebiyle tekstil atık sularından oluşan çevresel kirliliğe ucuz, basit ve verimli çözümlerin getirilmesi gelecekte elzem bir iş kolu olarak görülmektedir.

Bu çalışmada methilen mavi boyasının katyonik bazlı reçinenin adsorbent gibi kullanılarak giderilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada methilen mavi boyasının giderilmesinde etkili olan parametrelerin giderim verimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Boyanın giderim verimine pH, konsantrasyon, reçine dozajı, sıcaklık, karıştırma hızı ve devir sayısı parametrelerinin etkileri incelenmiş ve optimum koşullar tespit edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada katyonik reçinenin rejenere edilip edilmediği ve rejenerasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesinin rejenerasyondan etkilenip etkilenmediği araştırılmıştır. Literatürde bilinen rejenerasyon kimyasallarının dışında farklı bir kimyasal ile rejenerasyon çalışmaları yapılarak rejenerasyon verimi araştırılmıştır.

Ayrıca bu çalışmada adsorpsiyon çalışmasından elde edilen veriler ile adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu belirlenmiştir Freundlich, Langmuir, Temkin izotermi denklemlerinden hangisine uygun olduğu araştırılmıştır. Deney sürecinde elde edilen veriler doğrultusunda en çok kullanılan reaksiyon kinetik modellerine uygunluğu üzerine çalışılmıştır.

5.1 KATYONİK REÇİNE İLE YAPILAN ÇALIŞMALARDA ADSORPSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

5.1.1 Reçine Dozajının Etkisi

Bu çalışmada farklı adsorbent dozajlarının giderim veriminin üzerine olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre adsorbent dozajının artması ile giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. İlk 15 dakika sonucunda yüksek methilen mavi boyası giderim verimine ulaşılmıştır. Yüksek adsorbent dozajlarında (0,75 ve 1,00 gr) ilk 15 dakika sonunda herhangi önemli bir sonuca rastlanılmamıştır. Elde edilen verilere göre artan adsorbent dozajları ile giderim verimlerinin arttığı sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi ise doymamış uygun adsorbsiyon alanlarının artması ile giderim veriminin artmış olabileceği olarak düşünülmüştür.

5.1.2 pH'ın Etkisi

Bu çalışmada pH'ın methylene mavi boyası üzerinde farklı pH aralıklarında (3-5-6-8-10), 0,5 gr reçine dozajı, 200 rpm karıştırma devri ve 50 (mg/l) konsantrasyon sabit tutularak giderim verimi incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar doğrultusunda methilen mavi boyasının giderim veriminde pH 5 ile 8 aralığının en uygun çalışma aralığı olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda pH 5 ve 8 değerlerinde reçine yüzeyinin yüksek geniş alanlara sahip olması sebebi ve metilen mavi boyasının kimyası sebebiyle bu yüksek giderim verimlerine ulaşılmış olabileceği kanaati oluşmuştur.

5.1.3 Konsantrasyonun Etkisi

Bu çalışmada 10-25-50-75-100 mg/L methylene blue konsantrasyonları boyanın orijinal pH değeri (5,00), 0,5 gr reçine miktarı, 25°C ortam sıcaklığı ve 200 rpm deney koşulları altında incelenmiştir. Bu sonuçlar göstermiştir ki methilen mavi boyasının giderim veriminin artan konsantrasyon değerleri ile azaldığı ya da ciddi bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda uygun adsorbent yüzey alanlarının azalması sebebiyle giderim verimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

5.1.4 Sıcaklığın Etkisi

Bu çalışma sırasında dört farklı sıcaklık ile çalışılmıştır. Bu sıcaklıklar 25°C-30°C-40°C-50°C olarak seçilmiştir. Sıcaklık ile ilgili yapılan çalışmalarda pH 5,00, reçine dozajı 0,5 gr, devir sayısı 200 rpm, konsantrasyon 50 ppm olarak sabit tutulmuştur. Bu çalışmada görülmüştür ki

methilen mavisi boyasının giderim veriminin sıcaklık ile arttığı gözlemlenmiştir. Burada sıcaklığın ana etkisi; adsorpsiyon, çözelti viskozitesinin azalmasının yanı sıra boya moleküllerinin sıcaklığın artması ve hareketliliğinin azalması ile sınır tabakası boyunca methilen mavisi difüzyon oranının artırılması ile ilgili olabilir. Bu çalışma göstermiştir ki sıcaklığın bu methilen mavi boyasının giderim verimi arttığı fakat giderim verimi üzerinde çok ciddi bir artış sağlamadığı gözlemlenmiştir.

5.1.5 Temas Süresi ve Çalkalama Hızı

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre temas süresi ve çalkalama hızının artması ile giderim veriminde biraz artış olduğu fakat giderim verimini ciddi bir şekilde etkilemediği gözlemlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre devir sayısının 150 rpm'den 300 rpm'ye yükseltildiğinde giderim veriminde artış olduğu saptanmıştır. Bu bulgular doğrultusunda giderim veriminin temas süresi ve çalkalama hızı ile artan bir ilişki olduğu ortaya konulmuştur. Reçinenin ve boyanın yapısı sebebiyle çalkalama hızının giderim verimini fazla etkilemediği gözlemlenmiştir.

5.1.6 Reçinenin Rejenerasyonu

Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan reçinenin rejenere edilip edilemediğine ve rejenerasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesinin rejenerasyondan etkilenip etkilenmediği araştırılmıştır. Genellikle reçineyi rejenere etmek için kullanılan HCl nin yanı sıra farklı bir rejenerasyon kimyasalı olan NaOCl reçinenin rejenerasyonu için denenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre HCl ile 5 kere rejenerasyon işlemi yapılarak rejenerasyon kapasitesi araştırılmıştır. Ayrıca farklı bir kimyasal olarak kullanılan NaOCl ile reçinenin 5 kere rejenerasyon işlemi yapılarak rejenerasyon kapasitesi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile iki kimyasalın giderim verimi incelenmiş ve iki farklı kimyasal ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

5.1.7 Adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi

Bu çalışmada adsorpsiyon süreçlerinin Freundlich, Langmuir, Temkin izotermelerine uyumluluğu araştırılmıştır. Üç farklı izoterm denklemine göre sonuçlar incelenmiştir. Elde edilen verilere göre adsorpsiyon sürecinin en iyi şekilde langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Adsorbent olarak kullanılan reçinenin yüzey heterojenliğinin yüksek olmadığı ve RL değerlerine bakılarak adsorbsiyonun elverişli olduğu anlaşılmıştır.

5.1.8 Kinetik Çalışmaları

Bu çalışmada farklı pH, konsantrasyon ve reçine dozajları ile hazırlanan çözeltilerden elde edilen deney sonuçları adsorpsiyon çalışmasının kinetik denklemlerine uygunluğu araştırılmıştır. Farklı parametreler altında yapılan analizler sonucunda zamanla uzaklaştırma yüzdelерinin artış gösterdiği gözlenmiştir. Deney verileri 1. ve 2. Derece kinetik denklemleri ile incelenmiş olup 2.derece kinetik denklemine daha uygunluk gösterdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca aktivasyon enerjisi-6,035 kJ/ mol olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğu anlaşılmıştır.

5.1.9 Öneriler

Bu çalışma aşağıdaki öneriler ele alınarak daha da geliştirilebilir:

- 1-) Sıvı klor ile yapılan rejenerasyon deneylerinde pH'ın rejenerasyon süreçlerine olan etkileri araştırılabilir.
- 2-) Sıvı klor ile yapılan rejenerasyon deneylerinde sıcaklığın rejenerasyon süreçlerine olan etkileri araştırılabilir.
- 3-) Adsorbent yüzeylerini modifiye ederek adsorpsiyon prosesinin verimini artıracak önemli ilerlemeler kaydedilebilir.

KAYNAKLAR

- [1]S. E Subramani and N.Thinakaran, Isoterm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan, *Process Safety and Environmental Protection*, 106 (2017) 1-10.
- [2] Jones, B.G, 2008, Textile Mills (40 CRF 410), Industrial Wastewater management, treatment and disposal WEF Manual of Practice No. FD-3 Third Edition, Chapter 6, Wef Press, USA, 197-198.
- [3] Crini G, Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer, *Dyes and Pigments*, 77 (2008) 415-426.
- [4] Azbar N, Yonar T, Kestioğlu K, Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*, 55 (2004) 35-43.
- [5]Çiçekliyurt İ, 2005, Tekstil Boyarmaddelerinin Fotokimyasal ve Elektrokimyasal Proseslerle Giderimi, Yüksek Lisans, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6] Doç Dr Tutak M, Erciyes Üniversitesi Kayseri, Tekstil Mühendisliği, Boyar Madde Kimyası Ders Notları.
- [7] Ergün G, 2013, Bazı Tekstil Boyar Maddelerin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon ve Ultrases Yöntemlerini Kullanarak Giderimi, Yüksek Lisans, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [8] Hunger K, 2003, Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications, WILEY-VCH, Germany.
- [9] Samsunlu A, 2011, Atıksuların Arıtılması, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [10] Hao O.J, Hyunook K, Chiang, P.C, Decolorization of Wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4) (2000) 449-505.
- [11] Kocaer F.O, Alkan U, Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksuların Arıtım Alternatifleri *Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2002,Cilt 7, Sayı 1,
- [12] Orbak İ, 2009, Aktif Karbon ile Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [13] Kayman E, 2009, Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans, İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [14] Süklü A.S, 2012, Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi, Yüksek Lisans, Y.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [15] Reynolds T.D, Richards P.A, 2011, Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Süreçler, Efil Yayınevi, Ankara.
- [16] Bhandari V.M, Ranade V.V, 2014, Advanced Physico- chemical Methods of Treatment for Industrial Wastewaters, Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse, Chapter 2, Elsevier, India.
- [17] Şahan A, 2007, Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [18] Sönmez N.A, 2014, Sulardan Adsorpsiyon ile Bor Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [19] Karaman İ, 2010, Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktifleşmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [20] Gürellier R, 2004, Sularda Düşük Derişimlerde Bulunan Uranyumun Polimerik Adsorbanla Tutulmasının Kinetik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21] Bahjat N.S, 2018, Polianilin Hindistan Cevizi Kabuğu Bazlı Adsorbanların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metilen Mavisi Boyasının Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [22] Rida K, Bouraoui S, Hadnine S, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite, Applied Clay Science, 83-84 (2013), 99-105.
- [23] Acemioğlu B, Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite, Chemical Engineering Journal 106 (2005) 73-81.
- [24] Yao Y, Xu F, Chen M, Xu Z, Zhu Z, Adsorption behaviour of methylene blue on carbon nanotubes, Bioresource Technology 101 (2010) 3040-3046.
- [25] Doğan M, Alkan M, Adsorption Kinetics of methyl violet onto perlite, Chemosphere, 50 (2003) 517-528.
- [26] B. A. Fil, R. Boncukcuoglu, A. E. Yılmaz and S. Bayar, Adsorption of Ni(II) on ion exchange resin: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, Korean J. Chem. Eng., 29(9) (2012)1232-1238.

- [27] B. Akyüz and S. Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *J. Hazard. Materials*, 167(2009) 482-488.
- [28] M. A. Kamboh, I. B. Solangi, S. T. H Sherazi and S. Memon, A Highly Efficient Calix[4]arene Based Resin for the Removal of Azo Dyes, *Desalination*, 268(2011) 83-89.
- [29] W. Song, B. Gao, X. Xu, L. Xing, S. Han, P. Duan, W. Song and R. Jia, Adsorption-desorption behaviour of magnetic amine/Fe₃O₄ functionalized biopolymer resin towards anionic dyes from wastewater, *Bioresource Technology*, 210(2016)123-130.
- [30] G. Moussavi and R. Khosravi, The Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption onto Pistachio Hull Waste, *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (2011)2182-2189.
- [31] Y. Bulut and H. Karaer, Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Crosslinked Chitosan/Bentonite Composite, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36(2015)61-67.
- [32] Y. Safa and H.N. Bhatti, Kinetic and Thermodynamic Modelling for the Removal of Direct Red 31 and Direct Orange 26 Dyes from Aqueous Solutions by Rice Husk, *Desalination*, 272(2011)313-322.
- [33] G. Bayramoglu, B. Altintas and M. Y. Arica, Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chemical Engineering Journal* 152(2009)339-346.
- [34] M. Wawrzekiewicz, Removal of CI Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters, *Chemical Engineering Journal*, 217(2013)414-425.
- [35] A. E. Yılmaz, R. Boncukcuoğlu, M. T. Yılmaz and M. M. Kocakerim, Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, B117(2005)221-226.
- [36] APHA, AWWA, WPCF, 1995 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition American Public Health Association, Washington, D.C.
- [37] Özdemir Y, 2005, Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği, Yüksek Lisans, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

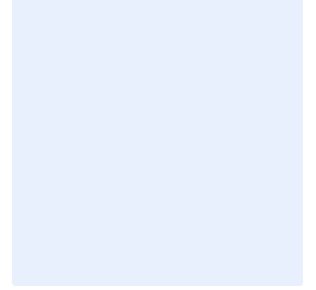
- [38] S.S.E.H Elnashaie, S.S Elshishini, 1993, Modelling, Simulation and optimization of industrial fixed bed catalytic reactors, Gordon and Breach Science Publishers, Great Britain, 2-88124-883-7
- [39] Crittenden B, Thomas J.W, 1998, Adsorption Technology and Design, Butterworth Heinemann, Oxford.
- [40] Do D.D, 1998, Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, USA.
- [41] Levenspiel O, 1999, Chemical Reaction Engineering Third Edition, John Wiley & Sons, USA.
- [42] Kolasinski W.K, 2007, Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, England.
- [43] Aladağ E, Boncukcuoğlu R, Fil B.A, Sözüdoğru O, Yılmaz A.E, Adsorption of Methyl Violet Dye A Textile Industry Effluent onto Montmorillonite- Batch Study, Journal of Dispersion Science and Technology, 35 (2014) 1737-1744.
- [44] Boncukcuoğlu R, Yılmaz A.E, Kocakerim M.M, Çopur M, An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewater by ion Exchange in a batch reactor, Desalination, 160(2004) 159-166.
- [45] Sözüdoğru O, Fil B.A, Boncukcuoğlu R, Aladağ E, Kul S, Adsorptive removal of cationic (BY2) dye from aqueous solutions onto Turkish clay: Isoterm, kinetic, and thermodynamic analysis, 34 (2016) 103-111.
- [46] Greluk M, Hubicki Z, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins, Chemical Engineering Journal 162, (2010), 919-926.
- [47] Malshe V.C, Sujatha E.S, Regeneration and reuse of cation-exchange resin catalyst used in alkylation of phenol, Reactive & Functional Polymers 35, (1997), 159-168.
- [48] Chandrasekara N.P.G.N, Pashley R.M, Study of a new process for the efficient regeneration of ion exchange resins, Desalination (357), 2015, 131-139.
- [49] Dixit F, Barbeau B, Mohseni M, Simultaneous uptake of NOM and Microcystin-LR by anion exchange resins: Effect of inorganic ions and resin regeneration, Chemosphere, 192, (2018) 113-121.
- [50] Doğan M, Özdemir Y, Alkan M, Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, Dyes and Pigments, 75 (2007) 701-713.
- [51] Ali S.I, 2008, Textile Dyes, Rehbar Publishers Karachi, Pakistan.

- [52] Gümüş D, 2009, Bir tekstil fabrikası atıksuyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtımı, Yüksek Lisans, Y.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [53] Wawrzkievicz M, Removal of C.I. Basic Blue 3 dye by sorption onto cation Exchange resin, functionalized and non- functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters, Chemical Engineering Journal 217 (2013) 414-425.
- [54] Ortega V.M.D, Pulido O.M.J, Ferez A.M, Impacts of main parameters on the regeneration process efficiency of several ion Exchange resins after final purification of olive mill effluent.
- [55] Davis M.L, 2015, Su ve Atıksu Mühendisliği (Orijinal Basımdan Çeviri), Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti, Ankara.
- [56] Vesilind P.A, Morgan M.S, Heine L.G, 2011, Çevre Mühendisliğine Giriş (Orijinal Basımdan Çeviri), Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti, Ankara.

EKLER

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Onur AL
Doğum Yeri	Üsküdar / İstanbul
Doğum Tarihi	25.12.1989
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	onuryavuzal@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Sakarya Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Çevre Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	08.07.2013

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Program Adı

Makale ve Bildiriler	