T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİDEN KATYONİK BOYAR MADDE GİDERİMİ

ZEYNEP ALTUNDAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yüksel BAYRAK

EDİRNE-2021

Zeynep ALTUNDAL'ın hazırladığı "SULU ÇÖZELTİDEN KATYONİK BOYAR MADDE GİDERİMİ" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:	İmza
Prof. Dr. Yüksel BAYRAK	……
Prof. Dr. Murat ATEŞ	……
Prof. Dr. Çiğdem BATIGÖÇ	……

Tez Savunma Tarihi: 17/02/2021

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Yüksel BAYRAK
Tez Danışmanı ……

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

…...…….

Prof. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

17/02/2021

Zeynep ALTUNDAL

……..

Yüksek Lisans Tezi

Sulu Çözeltiden Katyonik Boyar Madde Giderimi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Tekstil endüstrisi boyama proseslerinde bol miktarda su, kimyasal madde ve boyar madde kullanılmaktadır. Boyama süreçlerinde kullanılan çıkış sularının alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılması ve geri kazanımı ekolojik olarak hayati önem arz etmektedir. Adsorpsiyon yöntemi ile arıtma uygulamalarında, düşük maliyetli ve kolay elde edilebilen adsorbanlar tercih edilmektedir. Aktif karbon, yüzey alanı geniş ve adsorplama kapasitesi yüksek olan önemli bir adsorban türü olup karbon içerikli pek çok organik atıktan elde edilebilmektedir. Boyalı atık suların renk gideriminde sıklıkla aktif karbon kullanılmaktadır.

Bu çalışmada ceviz kabuğundan farklı aktivasyon koşullarında elde edilen aktif karbonlar kullanılmıştır. Adsorpsiyon için en uygun yüzey özelliklerine sahip olan aktif karbon belirlenmiş ve deneylerde metilen mavisi giderimi için kullanılmıştır. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde, adsorban konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve adsorpsiyon süresi gibi parametrelerin boya giderimi üzerinde etkisi incelenmiştir. Son olarak elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunlukları bakımından değerlendirilmiştir.

Yıl : 2021

Sayfa Sayısı : 79

Anahtar Kelimeler Aktif Karbon, metilen mavisi, adsorpsiyon, tekstil atık suları

Master’s Thesis

Removal of a cationic dye from aqueous solution

Trakya University Institute of Natural Sciences

Chemistry

ABSTRACT

Copious amounts of water, chemicals and dyeing materials are used in dyeing processes in textile industry. It is ecologically vital to treat and recycle the discharge liquids used in dyeing processes before they are given to receiving environments. Low cost and easily obtainable adsorbents are preferred in treatment applications with adsorption method. Activated carbon is an important adsorbent with a large surface area with high adsorption capacity and can be obtained from many carbon-containing organic wastes. Activated carbon is frequently used in the color removal of dyed wastewater.

In this study, activated carbons obtained from walnut shell under different activation conditions were used. Activated carbon, which has the most suitable surface properties for adsorption, was identified and used for removal of methylene blue in experiments. In the adsorption experiments, the effect of parameters such as adsorbent concentration, temperature, pH and adsorption duration on dye removal was investigated. Finally, the data obtained were evaluated in terms of their suitability to the Langmuir and Freundlich isotherm models.

Year : 2021

Number of Pages : 79

Keywords : Activated carbon, methylene blue, adsorption method, textile wastewater

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans öğrenimim süresince bilgi ve tecrübesiyle bana emek veren saygıdeğer tez danışman hocam Prof. Dr. Yüksel BAYRAK'a; derslerimize katılıp öğrenimimize ilgi, güler yüz ve özveriyle katkılarını sunan Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında görevli değerli hocalarıma saygılarımı sunar teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca beni sabırla cesaretlendirerek manevi yönden her zaman destek olan sevgili annem Emetullah ALTUNDAL'a; tez çalışmamın çeşitli aşamalarında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli kuzenim Dr. Öğr. Üyesi Cihan ÖNEN'e ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iii

ABSTRACT iv

TEŞEKKÜRLER v

İÇİNDEKİLER vi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xi

ŞEKİLLER DİZİNİ xiii

ÇİZELGELER DİZİNİ xiv

BÖLÜM 1 1

GİRİŞ 1

BÖLÜM 2 3

KURAMSAL TEMELLER 3

2.1. Su Kirliliği ve Alıcı Ortamın Kirlenmesine Neden Olan Kaynaklar 3

2.2. Tekstil Endüstrisi 4

2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Özellikleri ve Alıcı Ortamlardaki Etkileri 5

2.4. Boyar Maddeler 7

2.4.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması 7

2.4.2. Katyonik Boyar Maddeler 8

2.5. Tekstil Atık Sularından Boyar Madde Giderim Yöntemleri 8

2.5.1. Kimyasal Yöntemler 10
2.5.1.1. Oksidasyon 10
2.5.1.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi 14
2.5.1.3. Cucurbituril ile Arıtım 14
2.5.2. Fiziksel Yöntemler 14
2.5.2.1. Adsorpsiyon 14
2.5.2.2. Membran Filtrasyonu 15
2.5.2.3. İyon Değişimi 16
2.5.3. Biyolojik Yöntemler 17
2.5.3.1. Aerobik Yöntem 17
2.5.3.2. Anaerobik Yöntem 18
2.5.3.3. Biyosorpsiyon 18
2.6. Adsorpsiyon Teorisi 19
2.6.1. Adsorpsiyon Tipleri 19
2.6.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon 19
2.6.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon 19
2.6.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler 20
2.6.2.1. Temas Süresi 20
2.6.2.2. Yüzey Alanı 20
2.6.2.3. Sıcaklık 20
2.6.2.4. pH 21

2.6.2.5. Karıştırma Hızı 21
2.6.2.6. Adsorbanın yapısı ve karakteristiği 21
2.6.2.7. Adsorbatın yapısı ve karakteristiği 21
2.6.3. Yüzey Gerilimi ile Adsorpsiyon İlişkisi 22
2.7. Adsorpsiyon İzoermleri 24
2.7.1. Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Denklemi 25
2.7.2. Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Denklemi 26
2.7.3. B.E.T. Adsorpsiyon İzotermi 27
2.8. Adsorban Çeşitleri ve Özelikleri 27
2.9. Aktif Karbon 28
2.9.1. Aktif Karbondaki gözeneklerin yapısı 29
2.9.2. Aktif karbon üretiminde hammaddenin belirlenmesi 29
2.9.3. Aktif Karbon Üretimi 30
2.9.3.1. Karbonizasyon 31
2.9.3.2. Aktivasyon 31
2.9.3.2.1. Fiziksel Aktivasyon 32
2.9.3.2.2. Kimyasal Aktivasyon 32
BÖLÜM 3 34
MATERYAL VE METOD 34
3.1. Kullanılan Maddeler 34
3.1.1. Ceviz Kabuğu 34

3.1.2. Metilen Mavisi 36

3.2. Kullanılan Aletler: 37

3.3. Kullanılan Metotlar 38

3.3.1. Aktif Karbonun Hazırlanması 38

3.3.2. Aktif Karbon Karekterizasyonu 38

3.3.3. Aktif Karbonun Elementel Analizi 41

BÖLÜM 4 42

DENEYLER VE SONUÇLAR 42

4.1. Adsorpsiyon Deneyleri 42

4.1.1. Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi 43

4.1.2. Adsorpsiyon Süresinin Etkisi 45

4.1.3. Sıcaklığın Etkisi 47

4.1.4. pH'ın Etkisi 49

4.1.5. Adsorpsiyon İzotermleri 50

4.1.5.1. Langmuir İzotermi 50

4.1.5.2. Freundlich İzotermi 51

4.1.6. Adsorpsiyon Kinetiği 53

4.1.6.1. Yalancı Birinci Dereceden Hız Denklemi 53

4.1.6.2. Yalancı ikinci Dereceden Hız Denklemi 54

4.1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği 56

TARTIŞMA 58

KAYNAKLAR 60

ÖZGEÇMİŞ 64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

kJ	Kilo Joule
mol	Mol sayısı
q_e	Denge anında birim adsorbanın adsorpladığı madde miktarı
q_{max}	Langmuir maksimum adsorplama kapasitesi
q_t	Birim adsorbanın t anında adsorpladığı madde miktarı
C_o	Çözeltinin başlangıç madde konsantrasyonu
C_e	Denge anında çözeltide kalan madde konsantrasyonu
K_L	Langmuir izoterm sabiti
K_F	Deneysel olarak hesaplanan Freundlich adsorpsiyon kapasitesi
n	Yoğunlukla ilgili Freundlich eşitlik sabiti
R	İdeal gaz sabiti
R^2	Korelasyon sabiti
°C	Sıcaklık (santigrat)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
K	Kelvin
Kc	Denge sabiti
t	Temas süresi
V	Çözelti hacmi

ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart Entalpi değişimi
ΔS°	Standart Entropi değişimi
K_D	Dağılım katsayısı
dk	Dakika
gr	Gram
mg	Miligram
m	Adsorban kütlesi
mL	Mililitre
ppm	mg/L
rpm	Dakikada devir sayısı
A_0	Başlangıç absorbans değeri
A_e	Denge anında ölçülen absorbans değeri
L	Litre
λ_{max}	Maksimum dalgaboyu
%	Yüzde
K_1	Birinci derece kinetik sabiti
K_2	İkinci derece kinetik sabiti
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sıvı ve Katı Fazlar Arasında Yüzeysel Çekim Güçleri ve Sıvı – Katı Arakesitleri . 233

Şekil 2.2. İzoterm Tipleri 244

Şekil 2.3. Aktif karbon üretim şeması 300

Şekil 3.1. Ceviz Kabuğu 355

Şekil 3.2. Metilen Mavisi molekülünün açık formülü 366

Şekil 3.3. Ceviz kabuğunun farklı miktarlarda ZnCl2 ile aktive edilmesi sonucunda elde edilen aktif karbonların yüzey alanları 400

Şekil 4.1. Farklı abdorban konsantrasyonuna karşı çözeltiden boya giderimi yüzdesinin değişimi 444

Şekil 4.2. Başlangıç boya konsantrasyonunun ve adsorpsiyon süresinin uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi 466

Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonda metilen mavisi çözeltilerinin sıcaklığa bağlı boya giderim verimi 48

Şekil 4.4. Faklı pH değerindeki çözeltilerin adsorpsiyon sonrası boya giderimi yüzdesi 49

Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklar (^{o}C) için çizilen Langmuir adsorpsiyon izotermleri 50

Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklar (^{o}C) için çizilen Freundlich adsorpsiyon izotermleri 51

Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltisine ait yalancı birinci dereceden hız grafiği 533

Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltisine ait yalancı ikinci dereceden hız grafiği 54

Şekil 4.9. Aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna ait termodinamik verilerin incelenmesi için çizilen ln KD değerine karşı 1/T grafiği 57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Tekstil Atık Sularının Ortalama Özellikleri 6

Çizelge 2.2. Boya sınıfına göre renk giderme metotları ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Çizelge 3.1 Farklı Literatürlerdeki Ceviz Kabuklarının Özellikleri 355

Çizelge 3.2. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri 36

Çizelge 3.3. Ceviz kabuğunun farklı oranlarda ZnCl2 ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri 39

Çizelge 3.4. Farklı oranlarda ceviz kabuğu ile ZnCl2 aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları 41

Çizelge 4.1. Farklı konsantrasyonlarda adsorban kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri sonrası ölçülen çözelti absorbans değerleri..... 43

Çizelge 4.2. Farklı başlangıç konsantrasyonundaki metilen mavisi çözeltilerinin zamana karşı ölçülen absorbans değerleri..... 45

Çizelge 4.3. Farklı başlangıç konsantrasyon değerindeki çözeltilerin sıcaklığa karşın ölçülen absorbans değerleri 47

Çizelge 4.4. Farklı pH değerindeki çözeltilerin adsorpsiyon sonrası ölçülen absorbans değerleri 49

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda metilen mavisinin ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri..... 52

Çizelge 4.6. Aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna ait kinetik modeller ve kinetik parametreler 55

Çizelge 4.7. Aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler 57

.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle birlikte artan endüstri kuruluşları, su ve çevre kirliliği bakımından önemli bir sorunu da beraberinde getirmektedir. Endüstrinin çeşitli süreçlerinde kullanılan suyun alıcı sulara deşarj edilmeden arıtılması ve geri kazanılması insan sağlığı ve ekolojik denge bakımından hayati önem taşımaktadır. Özellikle dünyada son yıllarda görülen iklim değişikliğinin yanı sıra temiz su kaynaklarının azalması da hızla artan temiz su ihtiyacını doğurmaktadır. Bu sorunun çözümü için yapılan çalışmalar, dünyada olduğu gibi ülkemizde de devam etmektedir.

Kozmetik, tekstil, boyama, baskı, gıda ve kâğıt endüstrisi atık sularının önemli bir kirlilik nedeni, içerdikleri boyar maddelerden kaynaklanmaktadır. Boyalı atık suların çevre ve su kirliliği üzerindeki olumsuz etkileri oldukça fazladır. Arıtılmadan alıcı ortama deşarj edildiğinde, kötü kokuya, suyun kimyasal özelliklerinin değişmesine ve ışık geçirgenliğinin azalmasına yol açmaktadır. Bunun sonucunda suda yaşayan canlı türleri üzerinde toksik madde birikimi ve fotosentez hızının azalması gibi çeşitli olumsuz etkiler sonucu ekosistemde bozulma meydana gelir. Tekstil endüstrisi boyama proseslerinde fazla miktarda su kullanılmaktadır. Ülkemiz sanayi üretiminde %20'ye yakın paya tekstil endüstrisinin sahip olduğunu göz önünde aldığımızda hem su israfını hem de kirleticilerin vermiş olduğu zararı önlemek adına arıtma gerekliliği daha da önem kazanmaktadır (Ustabaşı, 2016).

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında çeşitli alternatifler kullanılmaktadır. Atık sudan boyar madde dışındaki kirleticiler, kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemleriyle giderilebilmektedir. Boyar madde gideriminde ise atık suda bulunan boyar madde türüne bağlı olarak adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon, oksidasyon ve biyolojik arıtma sistemleri gibi çeşitli arıtma yöntemlerinden yararlanılmaktadır (Öden, 2015). Renk gideriminde uygulanan yöntemlerin avantajları olduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin koagülasyon/flokülasyon metoduyla arıtmada önemli miktarda atık oluşurken, oksidasyon yöntemi ise kimyasal oksijen ihtiyacının azalmasında yetersiz kalmaktadır. Boyar maddeler biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olduğu için bu yöntem de uygulanamamaktadır. Bu durumda adsorpsiyon metotu ile boyar maddelerin uzaklaştırılması en uygun yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntem ile renk giderimi konusunda pek çok çalışmalar yapılmış olup başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Ustabaşı, 2016).

Adsorpsiyon ile arıtma uygulamalarında, yüksek adsorplama kapasitesine sahip, ucuz ve kolay elde edilebilen maddeler araştırılıp adsorplayıcı olarak tercih edilmektedir. Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorplama kapasitesiyle öne çıkan önemli bir adsorbandır. Son yıllarda yapılan çalışmalar ile doğada bol bulunan yenilenebilir biyokütlenin, atıkların ve zirai yan ürünlerin aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılması önem kazanmıştır. Çeşitli süreçlerde açığa çıkan atık ve odunsu biyokütlelerin aktif karbon üretimi için hammadde olarak kullanılması ile hem atığın değerlendirilmesi hem de çevre kirliliğinin önüne geçilmesi hedeflenmektedir (Ozmak, 2010).

Bu çalışmada ceviz kabuğundan kimyasal aktivasyon ile aktif karbon elde edildi. Elde edilen aktif karbon üzerinde katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin adsorpsiyonu incelendi. Yapılan deneylerde, adsorban konsantrasyonu, sıcaklık, adsorpsiyon süresi ve pH'ın adsorpsiyon üzerinde etkisi incelendi. Adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu bakımından değerlendirilip adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametreler yardımıyla açıklanmaya çalışıldı.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1. Su Kirliliği ve Alıcı Ortamın Kirlenmesine Neden Olan Kaynaklar

Su kirliliği, çevre kirliliğinin bir alt grubu olup canlı ve cansız tüm varlıkları etkileyen en önemli kirlilik türlerinden biridir. Evsel, tarımsal, endüstriyel ve diğer kullanımlar sonucunda özelliği tamamen veya kısmen değişen veya kirlenmiş olan sulara 'atık su' denilmektedir. Atık suların çeşitli nedenlerle karıştığı göl, akarsu ve deniz gibi ortamlara da 'alıcı ortam' denilmektedir. Çok çeşitli nedenlerle alıcı ortamın kirlenmesi mümkündür (Yavuz, 1998). Kirletici kaynakların başlıcaları aşağıda sıralanmıştır.

a) Endüstri Atık Suları: Akarsu veya deniz kenarlarında kurulan endüstriler atıksularını akarsu yoluyla veya doğrudan denize boşaltarak kirlenme sorununa neden olmaktadır. Bu kirlenme sonucunda alıcı ortamda oksijen azalması, su içinde askıda kalan parçacıkların artması, ağır metal, yağ ve toksik kimyasal maddelerin artması ve ortam sıcaklığının değişmesi gibi sorunlar meydana gelmektedir.

b) Yerleşim Merkezleri Kaynaklı Evsel Atıksular: Arıtılmadan çevreye akıtılan evsel atıksular; fosfor ve azot derişiminin artmasına, mikrobiyolojik kirlenmeye neden olmaktadır. Ayrıca alıcı ortamda toksik madde, ağır metal ve fazla miktarda katı maddenin birikmesine yol açmaktadır.

c) Yerleşim Merkezlerine Ait Yağmur Suları: Yağmur Suları, yerleşim merkezlerinde bulunan ayrık atıksu sistemleri sayesinde toplama kanallarından göl, akarsu veya denizlere boşaltılmaktadır. Bunun sonucunda yağmur sularıyla beraber taşınan katı parçacıklar ile alıcı ortamda katı madde yoğunluğu ciddi oranda artmaktadır.

d) Yaygın Kirletici Kaynaklar: İskân sahaları, çiftlikler, zirai alan, ormanlık arazi ve maden ocaklarından yağmur sonrası akan sular serbestçe yüzeyden veya yeraltından alıcı ortamlara ulaşarak kirlenmeye neden olmaktadır.

e) Alıcı ortamlara direkt olarak atılan katı atıklar (Yavuz, 1998).

Renkli atık suları olan endüstri kuruluşlarının başında boya, baskı, kâğıt ve tekstil endüstrisi gelmektedir. Üretim proseslerinde yüklü miktarda boyar madde kullanılmaktadır. Alıcı sulara çeşitli nedenlerle karışan boyalar, sudaki ekosisteme büyük zararlar vermekte olup estetik olarak da çevreye zarar vermektedir (Delikanlı, 2013).

2.2. Tekstil Endüstrisi

Tekstil Endüstrisi, çeşitli elyaf türleri kullanılarak kumaş ve tekstil ürünleri üreten bir endüstri dalıdır. Bu endüstri dalı doğal ve yapay ipliklerin üretilmesi; çeşitli yöntemler ile triko, kumaş, halı gibi tekstil ürünlerinin meydana getirilmesi; elde edilen iplik ve kumaşlara baskı, boyama, apre ve ağartma gibi işlemlerin uygulanması süreçlerini içermektedir. (Birgül, 2006).

Tekstil Endüstrisinde kullanılan Elyaf türleri:

a) Doğal Kökenli Elyaflar: Yün, ipek, pamuk, keten ve jüt gibi hayvansal ve bitkisel kaynaklı elyaf türleridir.
b) Sentetik Kökenli Elyaflar: Poliamid, poliester, polipropilen, poliakrilonitril gibi sentetik polimerden elde edilen elyaflar ile çeşitli inorganik maddelerden elde edilen elyaf türleridir.
c) Yapay Elyaflar: Kimyasal süreçlerin uygulanması sonucu doğal elyaftan elde edilen asetat rayon, viskoz rayon gibi elyaf türleridir.

Tekstil Endüstrisinde, elyaf türüne bağlı olarak üretim aşamasında farklı uygulamalar görülebilmektedir. Ancak buna rağmen bütün tekstil kollarında genel olarak boyama, yıkama, haşıllama, ağartma ve baskı gibi temel prosesler yer almaktadır. Bu durumda farklı elyaf türlerine uygulanan kimyasalların farklı oluşu dikkate alındığında, uygulanacak süreç ve işlemlerin en çok kullanılan elyaf türü baz alınarak değerlendirilmesi gerekir (Birgül, 2006).

Endüstri atık sularında sağlanması gereken standartların belirlenmesi, uygun arıtma aşamalarının planlanabilmesi ve arıtma sisteminin seçimi için, atık su karakterizasyonu, proses farklılığı ve tesis içi faktörlerin göz önünde bulundurulup bir sınıflandırmaya tabi tutulması gerekmektedir.

2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Özellikleri ve Alıcı Ortamlardaki Etkileri

Tekstil Endüstrisi atık sularında; bazı ağır metaller, kromik asit, arsenik, Na_2S, çeşitli organik ve inorganik boyar maddeleri, tekstil lifleri ve çeşitli organik maddeler bulunmaktadır. Boyama prosesinde kullanılan boyar maddeler nedeniyle atık suları boyalı ve renkli haldedir. Arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilen atık sulardaki boyama atıkları, suyun kimyasal özelliklerinin değişimine ve ışık geçirgenliğinin azalmasına yol açmaktadır. Bu duruma bağlı olarak suda yaşayan bazı canlı türleri üzerinde toksik madde birikimi, ortamda fotosentez hızının azalması ve suda oksijen azlığı gibi olumsuz etkiler sonucu ekosistemde bozulma meydana gelmektedir. Bu durum suyun kendi kendini arıtma potansiyelinin de azalmasına neden olmaktadır (Namal, 2017).

Boyama sürecinde kullanılan çeşitli özellikteki boyar maddeler ve uygulama yönteminin farklılığına bağlı olarak atık suyun pH değerinde meydana gelen büyük değişimler, diğer önemli kirlilik sorunlarından biridir. Gerekli pH ayarlamasının yapılması, atık suların arıtımında ihtiyaç duyulan önemli bir süreçtir (Gürel, 2006)

Balıkların yaşayabilmesi için gerekli pH aralığı balık türlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir, bu değerlerin altında veya üstündeki pH değerleri öldürücü olmaktadır. Kirlenmiş suda bulunan asitler, karbonatları etkileyerek suda karbondioksitin açığa çıkmasına ve balıkların ölmesine neden olmaktadır.

Tekstil Endüstrisinde, boyama aşamasında çeşitli basamaklarda bol miktarda ve yüksek sıcaklıkta yıkama suları kullanılmaktadır. Bu süreçler sonucunda atık suların sıcaklığı yaklaşık olarak 40 ^{0}C'ye ulaşmaktadır. Bu durumdaki atık suların arıtılmadan alıcı suya deşarj edilmesi, ortamda ısıl kirlenmeye yol açmaktadır. Bu kirlilik türünün çevreye; alıcı ortamın doğal sıcaklığın değişmesi, ekolojik dengenin ve su kalitesinin bozulması gibi olumsuz etkileri bulunmaktadır (Gürel, 2006).

Renk yoğunluğu ve KOİ değerine göre tekstil atık suları; düşük, orta ve yüksek şiddetli atık sular olmak üzere üç gruba ayrılabilir. KOİ değeri 800 mg/L az olan atık sular düşük şiddetli, 800-1600 mg/L arasında ise orta şiddetli atık su ve 1600 mg/L'nin üzerinde ise yüksek şiddetli atık su olarak kabul edilmektedir (Lin&Peng, 1994).

Tekstil atık suyunun renk yoğunluğu bu sınıflandırmaya paralel olarak artış göstermektedir. Buna rağmen bazen çok koyu renge sahip atık sular düşük ya da orta şiddette kirli su sınıfına dahil edilebilmektedir. Bu durum, arıtım işlemindeki zorluk ve bağıl kirlilik derecesiyle ilgilidir. Tekstil atık suları genel olarak düşük ve orta şiddetli kirli atık su sınıfına girmektedir (Lin&Peng, 1994).

Çizelge 2.1 Tekstil Atık Sularının Ortalama Özellikleri (Lin&Peng, 1994)

Tip	BOİ (mg/L)	KOİ (mg/L)	pH	Askıda Katı Madde, (mg/L)	Sıcaklık, (^{o}C)	Yağ (mg/L)	İletkenlik (µS)
Yüksek Şiddetli	500	1500	10	250	28	50	2900
Orta Şiddetli	270	970	9	137	28	21	2500
Düşük Şiddetli	100	460	10	91	31	10	2100

2.4. Boyar Maddeler

Materyalleri renklendirmek, görsel güzelliğini ve dayanıklılığını arttırmak için kullanılan maddelere boyar madde denilmektedir (Öden, 2015). Boyar maddelerin kullanımıyla materyal ile boyar madde arasında kimyasal bağlanma gerçekleşir. Boyanan lifin silme, kazıma ya da yıkama gibi işlemlerle eski renksiz haline dönmesi mümkün değildir.

Boyar maddeler organik ya da inorganik yapılı olabilirler. Tekstil endüstrisinde çoğunlukla organik yapıda olan boyar maddeler kullanılmaktadır (Shore, 1990). Yaklaşık olarak 1800'lü yılların ortasına kadar boyama işleminde hayvan ve bitki kaynaklı doğal organik bileşikler boyar madde olarak kullanılmıştır. Daha sonra sentetik olarak elde edilen yapay organik boyalar üretilmeye başlanmış olup kullanımı hızla yaygınlaşmıştır. Günümüzde yapay organik boyar maddeler doğal yapılı boyar maddelerin yerini almıştır (Kurbanova ve ark, 1998; Seventekin 1998).

2.4.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler uygulama yöntemleri esas alınarak katyonik, anyonik ve iyonik olmayan boyar maddeleri olmak üzere üç ana grupta toplanabilir (Arslan, 2013).

a) Katyonik boyar maddeler, bazik boyar madde olup ana boyalardır. Bu boyalar parlaklık ve renk yoğunluklarının fazla olması nedeniyle düşük derişimlerde bile suda görüntü kirliliğine yol açarlar.
b) Anyonik yapıdaki boyar maddeler, direkt, asidik, reaktif, azo ve diazo boyar maddeleridir. Sudaki çözünürlükleri nedeniyle geleneksel arıtım yöntemleriyle giderilebilmeleri oldukça zordur.
c) İyonik olmayan boyalar ise suda çözünmez ve sulu ortamda iyonlaşmadığından dağılırlar. İyonik olmayan pigment boyar madde, yapısında SO_2, OH, NH_2 gibi gruplar olan dispers boyar madde ve bazı metal kompleks boyar maddelerdir.

Bunlardan farklı olarak metal içerikli boyalar ve antrokinon bazlı boyalar vardır. Metal içerikli boyar maddeler çoğunlukla krom içerip kanserojen özelliktedirler. Antrokinon bazlı boyar maddeler ise aromatik halkalı yapıları nedeniyle parçalanmaya karşı dirençli yapıdadırlar.

Tekstil Endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler; boyanın uygulandığı tekstil lifine, boyama özelliklerine, kimyasal yapılarına ve suda çözünürlüklerine göre sınıflandırılabilir ancak bu sınıflandırma şekilleri arasındaki ilişki azdır. Boyar maddelerin daha çok boyama özelliklerine göre sınıflandırılması tercih edilmektedir.

2.4.2. Katyonik Boyar Maddeler

Katyonik boyar maddeler, sulu çözeltilerde renkli pozitif yüklü katyon ve renksiz negatif yüklü anyon şeklinde dissosiye olmaktadır. Boyama işleminin, boyar madde ile materyal arasında gerçekleşen iyon değişimi reaksiyonu ile oluştuğu düşünülmektedir. Materyal ile boyar madde arasında etkileşimin olması materyal üzerinde bulunan asidik grupların sayısına, bu grupların dissosiye olabilirliğine, erişilebilirliğine ve de boyar madde ile tepkimeye girebilme kabiliyetine bağlıdır. Kaliteli bir boyama için boyanma mekanizmalarının ve çeşitli parametrelerin boyama üzerindeki etkilerinin bilinmesi oldukça önemlidir (Akçakoca&Atav, 2013).

Sentetik lifler içerisinde kullanım olarak dünyada üçüncü paya sahip olan akrilik liflerin boyama işleminde en çok katyonik boyar maddeler kullanılmaktadır Katyonik boyar maddeler ile açıktan koyuya akrilik liflerini bütün tonlarda boyamak mümkündür (Bhangale, 2001-2002; Akçakoca&Atav 2013).

Hepimizin bildiği metilen mavisi adlı boyar madde kükürtlü boyalar sınıfında yer alırken aynı zamanda bazik veya katyonik boyalar sınıfındadır. Kimya, eczacılık, tıp, ve tekstil gibi faklı kullanım alanları bulunan metilen mavisine, endüstriyel atık sularda kirletici olarak sıklıkla rastlanmaktadır.

2.5. Tekstil Atık Sularından Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Endüstri kuruluşlarında su ihtiyacı ve deşarj standartlarındaki sınırlamalar, çoğu endüstriyi suyu geri kazanarak tekrar kullanıma yöneltmektedir. Atık suların arıtımı ve geri kazanımı neticesinde; su ve çevre kirliliğinin önlenmesi, bununla birlikte tüketilen su miktarının maliyetinin azaltılması, yüksek kaliteli su kullanımı gerektiren bir prosesten çıkan suyun daha düşük kaliteli su ihtiyacı olan bir proseste kullanılması gibi sonuçlar hedeflenmektedir (Babürşah, 2004).

Tekstil endüstrisi, en çok su tüketimi ihtiyacı olan sektörlerin başında gelmektedir. Özellikle boyama sürecinde kullanılan boyaların kimyasal yapısındaki çeşitlilik, boyaların uygulama şeklinin birbirinden farklı ve bazen de kesikli olması nedeniyle çıkan atık sular gün içerisinde farklı karakterde olabilmektedir. Bu durumda atık suyun karekterizasyonu oldukça zordur. Ayrıca boyama sürecinde sıklıkla kullanılan yardımcı kimyasallar, çıkış sularında boyar maddelerin haricinde çok çeşitli bileşiklerin de bulunmasına neden olur. Bir boyama işleminde birbirinden farklı kimyasal yapıdaki boyar maddelerin beraber kullanılması, çıkış sularının bileşimini oldukça karışık hâle getirmektedir. Atık suların özellikle renk, pH, KOİ derişimlerindeki değişim nedeniyle uygulanacak arıtım metodlarına göre farklı akım ve prosesler olarak ayırılması gerekmektedir (Babürşah, 2004).

Dünyada gelişmiş pek çok ülkede renk giderimi, denetlenen önemli bir parametredir. Bu amaçla çeşitli arıtma uygulamaları yapılmakta olup bu konuda hâlen devam etmekte olan çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Adsorpsiyon, membran, iyon değişimi, elektrokimyasal metodlar, kimyasal koagülasyon, oksidasyon ve ileri oksidasyon yöntemleri renk giderimi hususunda yararlanılan arıtma sistemleridir (Sevimli, 2000).

Çizelge 2.2. Boya sınıfına göre renk giderme metotları (Sevimli, 2000)

Sınıflama	**Boya Türü**	**Şarj/Çözelti Durumu**		**Teknoloji**
Non-iyonik	Dispers Azoik Vat Sülfür	Negatif yükle şarj kolloidal		Koagülasyon Membran Oksidasyon
Anyonik	Asit Reaktif Direk Mordan Metal Kompleks	Anyonik çözünür		Adsorpsiyon İyon değişimi Membran Oksidasyon
Katyonik	Bazik	Katyonik çözünür		Adsorpsiyon İyon değişimi Mebran Oksidasyon

2.5.1. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal arıtma yöntemi, çeşitli kimyasal reaksiyonlardan yararlanarak atık suda kirliliğe neden olan çözünmüş, koloidal ve askıdaki maddelerin uzaklaştırılmasının temini ve hızlandırılması amacıyla birtakım kimyasal reaksiyonlardan yararlanılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem ile atık suda çözünmüş hâldeki kirleticilerin kimyasal tepkimelerden yararlanılarak düşük çözünürlüğe sahip bileşiklere dönüştürülmesi veya askıdaki ve kolloidal taneciklerin pıhtılaştırılıp yumaklar oluşturularak çökeltilmesi amaçlanmaktadır (Gözükızıl, 2013).

Tekstil atıksularında kimyasal yöntemlerle arıtma işlemi sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bunun en önemli nedeni ise uygun dozlarda, uygun kimyasalların kullanımı ile atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kolaylıkla tolere edilebilir hâle gelmesidir.

Tekstil endüstrisinde atık suların arıtımında sıklıkla kullanılan kimyasal yöntemler; oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtımdır (Kocaer&Alkan, 2002).

2.5.1.1. Oksidasyon

Kimyasal yöntemler arasında en sık kullanılan arıtma yöntemi oksidasyondur. Bunun en önemli sebebi ise uygula şeklinin basit olmasıdır. Kimyasal oksidasyon yöntemi sonucunda boyar maddenin moleküllerindeki aromatik halka kırılıp atık sudan uzaklaştırılması sağlanır. (Kocaer&Alkan, 2002). Ozon, klor, hidrojen peroksit ve ıslak hava oksidasyonu renk giderimi için kullanılan oksidasyon yöntemleridir. Bazı katalizörler kullanılarak oksidasyon veriminin arttırılması sağlanmakta olup bunlar ileri oksidasyon prosesi olarak adlandırılmaktadır.

- **Fenton Oksidasyonu (H_2O_2-Fe(II) Tuzları)**

Demir (II) tuzları (genellikle $FeSO_4$) ve hidrojen peroksitin bir arada bulunduğu ortamlarda fenton oksidasyonu meydana gelir (Öden, 2015). Bu yöntem ile yapılan arıtma işlemi ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki aşamada tamamlanır (Deniz, 2012).

Kuvvetli asit ortamda hidrojen peroksit ve demir (II) iyonları oldukça kararlıdırlar. İlk olarak asidik ortam hazırlanmalıdır, bunun için en uygun pH değeri 2-4 arasındadır. Ortama öncelikle demir (II) iyonları ardından hidrojen peroksit eklenir ve karıştırma işlemi yapılır. Daha sonra kompleks bir redoks tepkimesi gerçekleşip hidroksil radikalleri meydana gelir. Hidroksil radikallerinin doymamış boya molekülleri ile reaksiyona girmesiyle boya molekülünün kromofor ve kromojenleri zarar görerek renk giderimi sağlanır. Meydana gelen diğer ara ürünler de demir iyonlarına tutunarak çökeldikten sonra birlikte ortamdan uzaklaştırılır (Gözükızıl, 2013).

Fenton oksidasyonu hem suda çözünür hem de çözünmeyen özellikteki, oldukça geniş bir boyar madde grubunda etkilidir (Deniz, 2012). Yapılan çalışmalarda fenton oksidasyonu ile ortalama %88 KOİ ve %97 renk giderimi elde etmenin mümkün olduğu görülmüştür. Bu yöntemle renk giderimi boyamada kullanılan yardımcı kimyasallara bağlı olarak değişmektedir. Fenton oksidasyonu pH=3 ve daha düşük değerlerde daha fazla etkili olmaktadır. Ayrıca ortamın sıcaklığı arttırılarak renk giderimi arttırılabilmektedir.

Fenton Prosesinin renk, KOİ ve toksisite giderimi gibi avantajları yanı sıra dezavantajları da vardır. Oksidasyon sonucunda oluşan küçük ve çökelmeyen flokların çöktürülmesiyle atıksuda oluşan çamura fenton çamuru denilmektedir. Bu çamurun üzerinde adsorbe olan organikler nedeniyle bertarafı güç olmaktadır.

- **Ozon**

Atık suların dezenfeksiyonu için ozon ilk olarak 1975 yılında ABD'de Florida-Indiantown'da kullanılmıştır, ardından 1980 yılına kadar yaklaşık 10 tesis bu amaçla çalışmaya başlamıştır. Sonraki yıllarda ozonun kullanım alanları gittikçe artmış olup yüzeysel sulardan renk ve bulanıklık giderimi, koagülasyona yardımcı madde olarak, uçucu organik karbonların ve dezenfeksiyon yan ürünlerinin kontrolünde, mikro kirleticilerin (fenolik bileşikler ve pestisitler) giderilmesinde kullanılmıştır (Sevimli, 2000).

Ozon uygulaması, çoğunlukla organik maddesi giderilmiş atık suların geri kazanımı için gerekli renk standartlarının sağlanması ve biyolojik arıtım için inert olan

yüksek moleküllü bileşiklerin oksitlenip biyolojik arıtmaya elverişli hâle getirilmesi maksadıyla kullanılır (Namal, 2017).

Bu uygulama ile iyi derecede renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu renk giderim miktarı kullanılan boya türüne bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. 1995 yılında Strickland ve Perkins tarafından yapılmış olan çalışmada, 30 dakika süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atık sularda başarılı bir şekilde renk giderimi sağlanmıştır. İçerisinde vat boyar maddesi olan atık sularda ise aynı başarı sağlanamamış olup renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır. Boya banyosu sonrası atık suların ozonlanıp tekrar kullanılabilir hale gelmesi, tesis için su ve kimyasal madde tasarrufunu sağlamakla birlikte arıtma sisteminin yükünü de hafifletmektedir (Perkins ve ark., 1995). Ozon, kararsızlığının fazla olması nedeniyle iyi bir yükseltgendir. Bu özelliğinden ötürü tekstil yaş prosesleri sonucu çıkış sularında bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi kirletici maddelerin giderilmesine yardımcı olabilmektedir (Kocaer&Alkan, 2002).

Ozonlama ile kimyasal oksijen ihtiyacının azalması sağlanırken biyolojik oksijen ihtiyacı artmaktadır. Boyar maddelerin ozonla parçalanması sonucu oluşan ürünlerin özellikle sucul canlılar üzerinde olumsuz etkileri ozonlamanın dezavantajlarından biridir (Ustabaşı, 2016).

- **Fotokimyasal Yöntem**

Bu yöntem ile UV radyasyonu ve hidrojen peroksit bulunan ortamda boya molekülleri, CO_2 ve H_2O'ya dönüştürülür. Moleküllerin parçalanması, yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla gerçekleşir. Bu durumda, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline dönüşmesini sağlar (Gökara 2013).

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^-$$

Böylelikle organik maddelerin kimyasal oksidasyonu gerçekleşmiş olur. Fotokimyasal yöntemde gerekli UV radyasyonu sıklıkla civa ark lambalarıyla sağlanır. Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır (Robinson ve ark.,2001;

Kocaer&Alkan, 2002). Fotokimyasal yöntemle arıtım işleminin en önemli avantajı arıtma sonrası atık çamur oluşmaması ve ortamda kötü kokulara yol açan organiklerin büyük ölçüde azalmasıdır (Ustabaşı, 2016).

- **Sodyum Hipoklorit (NaOCl)**

Boyarmadde içeren kirli suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle sağlanabilmektedir. Bu yöntem ile kullanılan kimyasal maddedeki klor, boya molekülündeki amino gruba etki edip azo bağının kırılmasına neden olur (Kocaer&Alkan, 2002). Klor konsantrasyonundaki artış renk giderimini de arttırmaktadır. Asit ve direkt boyaların renk gideriminde sodyum hipoklorit kullanımı ile iyi derecede sonuç vermektedir. Reaktif boyar maddelerin arıtımında ise daha fazla zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Sodyum Hipoklorit kullanımı ile metal-kompleks boya çözeltilerinin arıtımı kısmen sonuç verirken dispers boya çözeltilerinin renk giderimi sağlanamamaktadır (Slokar ve Marechal, 1998). Fazla klorun atık suda kalması ve bunun alıcı ortamlardaki olumsuz etkileri nedeniyle son yıllarda bu yöntemin kullanımı azalmıştır.

- **Elektrokimyasal Yöntem**

Elektrokimyasal yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilmiştir. Elektrokimyasal bir reaktörde anot, katot, iletken elektrolit ve de güç kaynağı bulunmaktadır. Bu yöntemde kullanılacak elektrotun cinsi en önemli husustur. Arıtma işleminde elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu elektrot ve sıvı içindeki reaktif türler arasında yük geçişleri olur. Yükler, katottan reaksiyona giren türlere geçip oksidasyonda azalmaya yol açar. Anotta ise yükler reaktif türlerden elektroda geçip oksidasyonu arttırır. Ortamda oksidasyon durumunun değişmesiyle mevcut türlerin kimyasal özellikleri ve formları da değişir (Kocaer&Alkan, 2002).

Elektrokimyasal yöntemde çamur oluşumu söz konusu olmazken kimyasal madde tüketimine de çok az ya da hiç ihtiyaç duyulmamaktadır. Dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim sağlanmakta olup etkili ve düşük maliyetli bir yöntemdir (Gökara, 2013). Yöntemin en önemli dezavantajı elektrokimyasal arıtım sürecinde tehlikeli bileşiklerin oluşması olasılığıdır. Yüksek akım hızları renk giderimi verimini düşürmektedir bu da sistem için bir dezavantajdır. (Kocaer&Alkan, 2002).

2.5.1.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntem ile uygun pH değerindeki atık suya kimyasal madde ilave edilerek floklaşma ve çökelme sağlanır. Yöntem için en sık kullanılan kimyasal maddeler arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir (Gökara, 2013). Koagülasyon ve flokülasyon atık su gideriminde yaygın olarak kullanılan eski bir metottur. Kaogülantlar suda çözünen maddeler üzerinde pek etkili değildir. Koagülasyon ve flokülasyon prosesleri daha çok askıda katı madde ve organik madde gideriminde kullanılmaktadır (Birgül, 2006). Kimyasal çöktürme, tekstil atık sularında renk giderimi açısından uygulanan arıtma yöntemleri arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Bu yöntem ile dispers ve vat boyalar kolaylıkla uzaklaştırılabilirken reaktif ve bazı asidik boyalar üzerinde % 20 renk giderim verimi ile yetersiz bir renk giderimi sağlanmıştır (Baburşah, 2004). Arıtma sonucunda yoğun miktarda çamur oluşumu ve bu çamurun bertaraf edilmesi, işletme giderleri bakımından yüksek maliyetli olup metodun dezavantajları arasında yer almaktadır (Kocaer&Alkan, 2002).

2.5.1.3. Cucurbituril ile Arıtım

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir (Deniz, 2012). Bu bileşiğin içerisinde üre monomeri bulunur. Yapılan bazı çalışmalar cucurbiturilin çeşitli tipteki tekstil boyalarının gideriminde iyi bir sorpsiyon özelliğine sahip olduğunu göstermiştir (İnce, 2014). Diğer kimyasal yöntemlerin çoğunda olduğu gibi bu yöntemin de en önemli dezavantajı maliyetli oluşudur (Deniz, 2012).

2.5.2. Fiziksel Yöntemler

2.5.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi, kararlı olan kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki verimliliği nedeniyle son yıllarda tercih edilen bir ileri arıtma yöntemidir. Adsorpsiyon, maliyet bakımından makul bir yöntem olmakla beraber yüksek kalitede boya giderimi sağlar. Adsorpsiyonun en büyük avantajlarından biri de boyayı parçalamadan, toksik bir madde oluşumuna sebebiyet vermeden giderimin sağlanmasıdır (Kayman, 2009).

Adsorpsiyon prosesinde renk giderimi, boyar maddenin adsorbana tutunmasıyla sağlanmaktadır. Boya gideriminde verimlilik boya ile adsorban etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, partikül büyüklüğü, ortamın sıcaklığı, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörden etkilenmektedir (Namal, 2017).

Adsorpsiyon yöntemi ile renk gideriminde sıklıkla kullanılan aktif karbon, boya giderimi veriminde etkili bir adsorbandır. Bu yöntemle özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkili olup dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalarda ise daha az miktarda renk giderimi sağlanmaktadır. Uygulamanın verimliliği kullanılacak olan aktif karbonun yapısına ve atık suyun karakteristik özelliğine bağlıdır. Tekrar kullanımda verimlilik düşüktür. Bu nedenle fazla miktarda aktif karbona ihtiyaç duyulmasının yanı sıra aktif karbonun pahalı bir malzeme oluşu yöntem için bir dezavantajdır. (İnce, 2014).

Adsorban olarak çeşitli malzemeler kullanılabildiği bilinmektedir. Bunlardan biri de bataklık kömürüdür. Boyar madde içeren atık sulardaki polar organik bileşikler ve geçiş metalleri bataklık kömürü tarafından adsorplanabilmektedir. Özellikle İrlanda ve İngiltere gibi bol bulunduğu ülkelerde bataklık kömürü adsorban olarak kullanılmaktadır. Bataklık kömürü, aktif karbona nazaran daha ucuz bir maddedir. Ancak toz halindeki aktif karbonun geniş yüzey alanına sahip olması, daha fazla bir adsorplama kapasitesini sağlar. Adsorban maddenin düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir olması, arıtma prosesinde tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden biridir. (Robinson ve diğ., 2001).

2.5.2.2. Membran Filtrasyonu

Membran, karışım halindeki maddeleri süzerek iki ayrı faza ayırmada görev yapan seçici tabakadır. Bu yöntemde amaç partiküllerin filitre üzerinde tutulmasıdır. Bunun için uygun boyutta gözeneklere sahip filtreler kullanılmaktadır.

Son yıllardaki hızlı gelişmeler, membran yönteminin gerek içme suyu gerekse atık suların arıtımında konvansiyonel yöntemlerle rekabet edebilir hâle gelmesini ve yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır (Delikanlı, 2013). Membran sistemlerin az alan kaplaması, katıların tamamen giderimi ve çeşitli atık suların arıtımında yüksek verimlilik sağlaması yöntemin önemli avantajlarındandır (Brik vd., 2006).

Bu yöntem ile boyanın atık sudan devamlı olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve giderimi mümkündür. Sistemin sıcaklık değişimine, beklenmeyen bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olması membranın diğer yöntemlere karşı üstünlükleri arasındadır. Boyama prosesi atık sularında bulunan boyalar ve yardımcı kimyasallar membran arıtım yönteminde tek bir aşamada giderilebilir (Machenbach, 1998).

Membran uygulamalarında farklı boyuttaki partikül ve çözünen maddeleri ayırmak üzere uygun gözeneklere sahip membranlar kullanılarak sürekli bir prosesin dizayn edilmesi söz konusudur. Tutulabilen partikül büyüklüğüne ve eleme özelliğine göre membranlar; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz olarak sınıflandırılır.

Yapılan çalışmalar membranın atık sulardaki boyar madde gideriminde kullanılabileceğini göstermiştir. Ancak bu yöntem, sudaki çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez, bu da suyun yeniden kullanımı açısından sistem için bir dezavantajdır. Membran sistemlerde, ayırma işleminden geriye kalan konsantre atığın bertaraf edilmesi problemi, sistemin sermaye ihtiyaçlarının yüksek maliyetli oluşu, membranın tıkanması ihtimali ve yenileme ihtiyacı gibi dezavantajlar vardır (Robinson ve diğ., 2001).

2.5.2.3. İyon Değişimi

İyon değişimi prosesinde çözeltideki iyonlar, iyon değiştiricinin yüzeyindeki fonksiyonel guruplara elektrostatik kuvvetle tutunarak çözelti fazından ayrılır ve katı yüzeyine transfer olurlar. Toprak, yün, aktif karbon, protein ve bakteri gibi pek çok doğal maddenin iyon değiştirici özelliği vardır. Ancak arıtma uygulamalarında en sık kullanılan iyon değiştiriciler reçinelerdir.

Boyalı atık suların arıtılmasında iyon değiştiriciler pek yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bunun en önemli nedeni, iyon değiştiriciler kullanılarak renk gideriminde olumlu sonuç veren boya türünün az olduğu kanaatidir (Deniz, 2012). Yöntem ile atık sular, üzerindeki fonksiyonel gruplar doygunluğa ulaşıncaya kadar iyon değiştirici reçine üzerinden geçirilir. Bu yöntem ile hem katyonik hem de anyonik boyar maddeler giderilebilmektedir. Rejenerasyon ile adsorban kaybının olmaması, çözücünün

kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve suda çözünen boyar madde gideriminde etkili sonuç vermesi sistemin avantajları arasındadır. Dezavantajları olarak da yöntemin maliyetli oluşu ve dispers boyalar için iyi sonuç vermemesi söylenebilir (Robinson ve diğ., 2001).

2.5.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtma yöntemi, endüstriyel atık sularla alıcı sistemlere taşınan organikler için etkin bir giderim yöntemidir. Tekstil endüstrisinde atık suların arıtımı için kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemlerin maliyetli oluşu ve her boyar madde türü için uygulanabilir olmayışı, bu uygulanmaların sınırlı kalmasına sebep olmaktadır (İnce, 2014).

Son yıllarda yapılan çalışmalarla pek çok boyar maddeyi atık sudan uzaklaştırma kabiliyetine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin varoluşu vurgulamış olup biyoteknolojik metotlar öne çıkmıştır. Biyolojik arıtma, diğer yöntemlere göre daha az çamur üretmesi, ekonomik olması ve zararlı yan ürün oluşumuna yol açmaması gibi özellikleri nedeniyle tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında iyi bir yöntem olarak görülmektedir. (Kocaer&Alkan, 2002).

Biyolojik arıtımda verimliliğinin arttırılması için diğer yöntemlerin de kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Endüstriyel atık sulardaki biyolojik parçalanmaya dirençli veya mikroorganizmalar için zehir etkisi olan kirleticilerin giderilmesi amacıyla genellikle ön arıtım işlemlerinin uygulanması önerilmektedir (Genç, 2008).

2.5.3.1. Aerobik Yöntem

Endüstriyel atık suların arıtımında sıklıkla kullanılan aktif çamur sistemlerinde, tekstil atık sularında bulunan pek çok boya bileşikleri ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Mikroorganizmalar suda iyi çözünen bazik, direk ve bazı azo boya bileşiklerini biyolojik olarak indirgeyemeyip boyar maddenin bir kısmını adsorbe edip renk giderimini sağlamaktadır (İnce, 2014).

Sentetik boyaların aerobik şartlarda mikrobiyal parçalanmaya karşı direnç göstermesinin sebebi, boyaların kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkilere karşı

renklerini koruyacak şekilde sentezlenmiş olmalarıdır. Diğer bir etken ise boyar maddelerin moleküler ağırlıklarının fazla olması sebebiyle biyolojik hücre zarından geçmelerinin zor oluşudur (Willmott ve diğ., 1998).

2.5.3.2. Anaerobik Yöntem

Anerobik arıtım yönteminde organik ve inorganik maddeler oksijensiz ortamda mikroorganizmalar yardımıyla parçalanıp CO_2, CH_4, H_2S ve NH_3 gibi ürünlere dönüşür. Arıtım prosesinin ilk aşamasında asidojen mikroorganizmalar yardımıyla karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organik maddeler düşük molekül ağırlığına sahip ara ürünlere dönüştürülür. Asit bakterileri, oluşan düşük yoğunluklu ara ürünleri kullanarak asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkarır. Daha sonra metan bakterileri yardımıyla asetat ve karbondioksit kullanılarak metan oluşumu gerçekleşir.

Aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyarmaddeler, anaerobik yöntem ile parçalanabilmektedir. Anaerobik ortamda ilave karbona ihtiyaç duyulur. Ortamdaki karbonun metan ve karbondioksite dönüşmesi ile açığa çıkan elektronlar alıcı olarak reaktif boyayı kullanıp azo bağının indirgenmesine yol açar. Bu işlem için oksijensiz ortamın olması şarttır. Bu yüzden aerobik arıtma prosesinden önce anaerobik arıtmaya ihtiyaç duyulur (Ustabaşı, 2016).

Anaerobik arıtmanın düşük maliyetli oluşu, az alan kaplaması ve oluşan gazın kontrol altına alınabilir olup enerjiye dönüştürülebilmesi yöntemin avantajları arasındadır.

2.5.3.3. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin biyokütle tarafından alınarak sulu ortamdan uzaklaştırılması biyosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Canlı ve ölü biyokütle, maya ve mantarlar biyosorpsiyon ile tekstil çıkış sularından renk giderimi yapabilmektedir. Boya giderimindeki verimlilik, biyokütlenin ve boyanın kimyasına bağlı olarak bağlanma hızı ve kapasitesine göre değişmektedir. (Robinson ve diğ., 2001).

2.6. Adsorpsiyon Teorisi

Bir maddenin başka bir maddenin yüzeyine tutunması olayına ‘adsorpsiyon’ denir. Yüzeyinde tutunma gerçekleşen maddeye ‘adsorban ya da adsorbent’, tutulan maddeye ise ‘adsorplanan ya da adsorbat’ adı verilmektedir. Adsorplanan madde adsorbanın yüzeyinden iç kısımlarına geçiyorsa bu olaya ‘absoprsiyon’ denilir ki bu kavram genellikle adsorpsiyon ile karıştırılmaktadır. Eğer adsorpsiyon ile absorpsiyon olayı birlikte gerçekleşiyor ise bu duruma ‘sorpsiyon’ adı verilir (Doğan, 2001). Adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinden ayrılarak ortama dönmesi olayına ‘desorpsiyon’ denir (Gökara, 2013).

2.6.1. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorban ile adsorplanan madde molekülü birbirine zayıf ya da kuvvetli bir şekilde tutunmuş olabilir, bu özellik gerçekleşen adsorpsiyon tipine bağlıdır. Genel olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki çeşit adsorpsiyon söz konusudur (Doğan, 2001).

2.6.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsoplanan moleküller, adsorban yüzeyine zayıf ve kısa süreli Van der Waals kuvvetleri ile tutunur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta meydana gelir ve tersinirdir (Gündoğdu, 2010). Yüzeyde biriken moleküller hareket hâlinde olup çekim kuvvetinin zayıf olması nedeniyle sıcaklık artınca kolay ve hızlı bir şekilde desorpsiyon gerçekleşir. Fiziksel adsorspiyonda moleküller, ara yüzeyde tabaka şeklinde tek ya da çok katlı olarak tutunabilirler (Ustabaşı, 2016).

2.6.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda tutunma işlemi adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal bağlar ile gerçekleşir. Moleküller arası kimyasal etkileşim nedeniyle bağlar kuvvetli olduğundan adsorpsiyon tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonda reaksiyon entalpisi büyüktür, genelde bu özelliğine bakılarak fiziksel adsorpsiyondan ayırt etmek mümkündür (Doğan, 2001). Kimyasal bağlar nedeni ile moleküller hareketsiz olup adsorpsiyon yüzeyde tek tabaka hâlindedir. Bu yüzden ara yüzey tamamen kaplandığında

adsorpsiyon kapasitesi dolmuş olur (Öden, 2015). Kimyasal adsorpsiyon esnasında açığa çıkan aktivasyon enerjisi yüksek olup sıcaklık artışı adsorpsiyon hızını arttırır (Gündoğdu, 2010). Birçok adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsopsiyonu bir arada ya da ardı ardına görmek mümkündür (Öden, 2015).

2.6.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon sürecine etki eden önemli parametrelerden bazıları aşağıda yazılmıştır.

2.6.2.1. Temas Süresi

Yapılan araştırmalarda temas süresinin adsorpsiyon için oldukça önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorbanın etrafını çevreleyen sıvı film tabakadaki adsorbat madde hızla adsorplanabilmektedir. Adsorpsiyon süresi başlangıçta çok hızlı olup süreç ilerledikçe hızda azalma olur (Öden, 2015). Endüstriyel atık sularda arıtım yöntemi belirlenirken adsorbat ile adsorbana ait optimum sürenin bilinmesi, adsorpsiyon metodunun uygulanabilirliği konusunda yol gösterici olacaktır (Öden, 2015).

2.6.2.2. Yüzey Alanı

Adsorpsiyon, adsorban maddenin yüzeyinde gerçekleşmektedir, bu nedenle yüzey alanı arttıkça adsorplama kapasitesi artar. Yüzeyin bol miktarda gözenekli yapıda olması, yüzey alanını arttırır. Ancak gözeneklerin adsorbat tanelerinden küçük olması durumunda yüzey alanı artmış olsa da adsorbat ile yüzey arasındaki etkileşim yeterince olamaz. Adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon için uygun olan toplam yüzey alanına ‘spesifik yüzey alanı’ denir (Döşemen, 2009).

2.6.2.3. Sıcaklık

Adsopsiyon olayında sıcaklık önemli bir parametre olup adsorpsiyon tipini belirler. Genel olarak adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik olduğu için ortamın sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon azalır. Ancak yüzeyde endotermik tepkime varsa, sıcaklık artınca adsorpsiyon da artacaktır (Döşemen, 2009).

2.6.2.4. pH

Çözeltinin pH değeri adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörlerden biridir. Genel olarak nötral ortamda adsorpsiyon hızı daha yüksektir (Döşemen, 2009). Bunun en önemli nedeni H^+ ve OH^- iyonlarının kuvvetli tutunma kabiliyetlerinin oluşudur. Çözeltide bulunan adsorbatlar, adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplara bağlanarak adsorbe olurlar. Ortamda fazladan bulunan hidroksit ve hidrojen iyonları adsorbana tutunarak fonksiyonel yüzey alanının azalmasına yol açacaktır. Bu da daha az miktarda adsorbatın adsoplanması demektir (Öden, 2015).

2.6.2.5. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon işleminde çözeltiyi karıştırmak, adsorban ile adsorplanacak maddelerin temas olasılığını arttıracağından adsorpsiyon hızını arttırır. Ancak belli bir hızın üzerine çıkmak, adsorban ile adsorbat arasındaki bağa zarar vereceğinden adsropsiyon hızını azaltır. Bu yüzden uygun hızda çalkalama ya da karıştırma işlemi yapılmalıdır. Adsorpsiyonun kimyasal ya da fiziksel olma özelliğine bağlı olarak karıştırma hızının etkisi farklılık gösterir (Öden, 2015).

2.6.2.6. Adsorbanın yapısı ve karakteristiği

Adsorpsiyonun kapasitesi, spesifik yüzey alanı arttıkça artar. Bu yüzden adsorbanın gözenekli olup geniş yüzey alanına sahip olması istenir (Döşemen, 2009). Ancak küçük gözenekli yapı daha fazla yüzey alanına neden olacağı hâlde, adsorpsiyonun fazla olması için gözeneklerin adsorbatın geçebileceği büyüklükte olması gerekir. Bu yüzden uygun yüzey özelliklerine sahip adsorban seçimi adsorpsiyon için önemli bir parametredir (Öden, 2015).

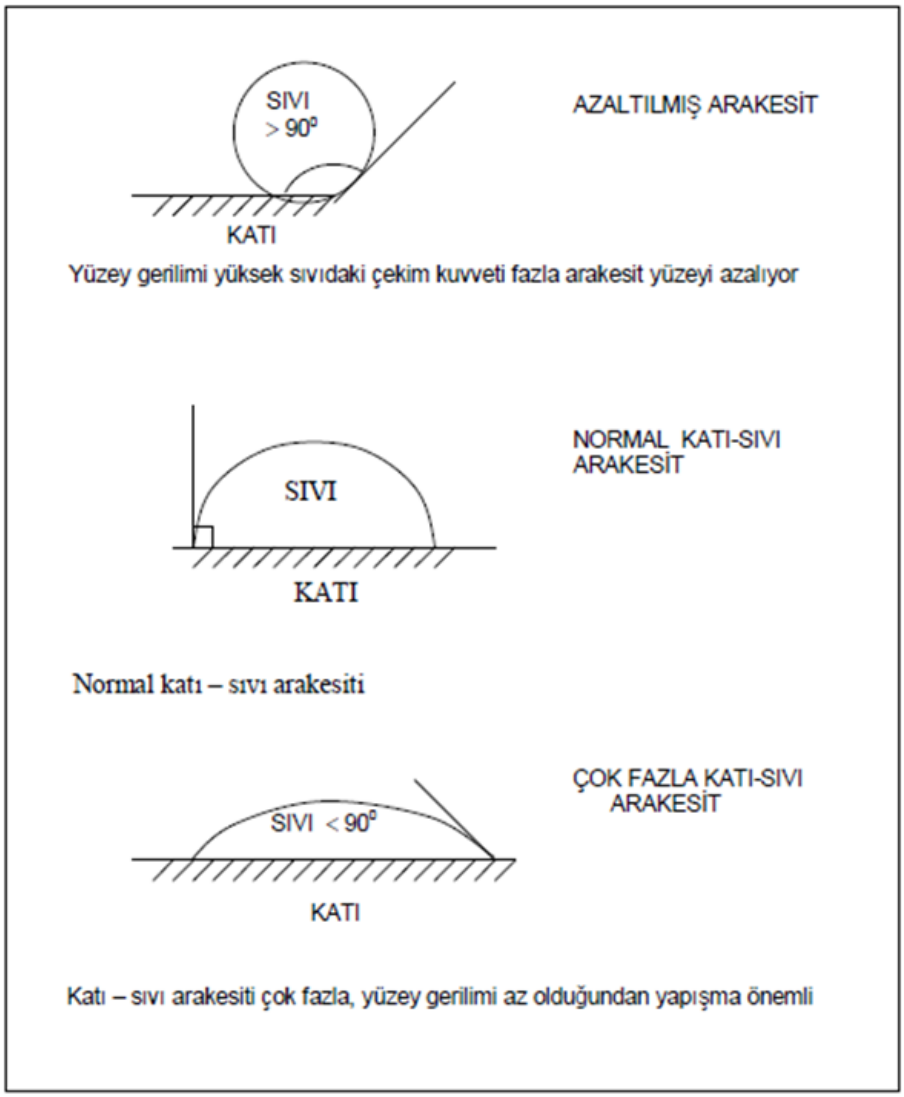
2.6.2.7. Adsorbatın yapısı ve karakteristiği

Adsorplanacak olan maddenin sıvı içerisindeki çözünürlüğü adsorpsiyon dengesi için belirleyici bir özelliktir. Adsorpsiyon olayı adsorplanacak maddenin çözücüden uzaklaşıp tutunacağı yüzeye karşı gösterdiği ilgiye bağlıdır (Akkaya, 2012). Suda iyi çözünen (hidrofilik) maddeler çözücü içinde kuvvetle bağlı oldukları için, az çözünen (hidrofobik) maddelere göre genellikle daha zor adsorplanırlar (Öden, 2015).

Adsorbatın molekül büyüklüğü de adsorpsiyon için önemli bir parametredir. Basit ve küçük organik moleküller, karmaşık ve büyük moleküllere kıyasla daha çabuk ve kolay adsorplanır, bu durum hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon için söz konusudur (Döşemen, 2009).

2.6.3. Yüzey Gerilimi ile Adsorpsiyon İlişkisi

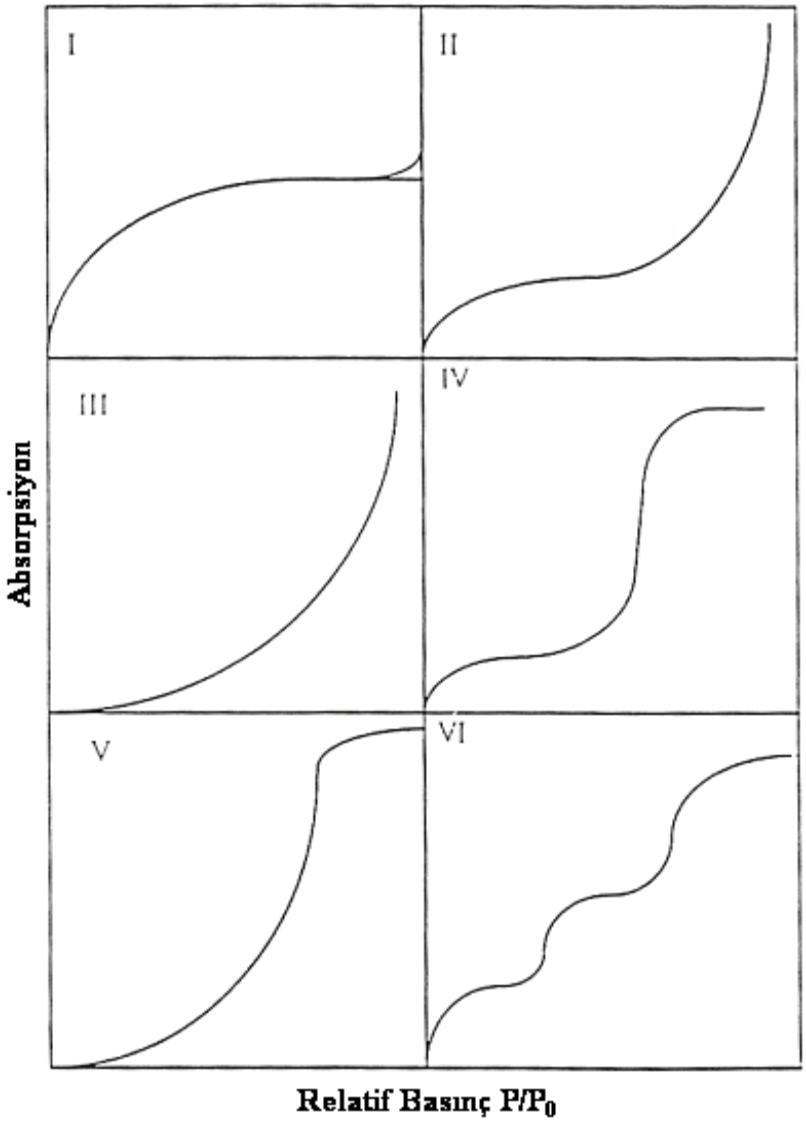
Adsorpsiyon işleminde adsorbat madde bir fazdan çıkıp diğer fazın yüzeyinde birikmektedir. Faz yüzeyindeki mevcut yüzey enerjileri adsorpsiyonu etkiler ayrıca adsorpsiyon da yüzey enerjilerini etkiler. (Dinçyürek, 2006). Yüzey gerilimlerini azaltan (hidrofobik) maddeler su içindeyken suya karşı ilgilerinin su moleküllerinin birbirlerine karşı ilgisinden az olacağından kolaylıkla yüzeyde birikecek ve yüzeyde derişim artışına neden olacaklardır. Bunun tersine suya karşı ilgisi yüksek olan (hidrofilik) maddeler suya daha kuvvetli tutunup yüzey gerilimini arttıracak ve yüzeyde birikme azalacağından adsorpsiyonu olumsuz etkileyecektir (Dinçyürek, 2006). Katı ve sıvı fazlar arasındaki yüzey çekim kuvvetleri açısından üç durumda olabilir (Şekil 2.1.)



Şekil 2.1. Sıvı ve Katı Fazlar Arasında Yüzeysel Çekim Güçleri ve Sıvı – Katı Arakesitleri (Dinçyürek, 2006)

2.7. Adsorpsiyon İzoermleri

Adsorpsiyon olayı, çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu ile adsorban yüzeyinde biriken adsorbat konsantrasyonu arasında bir denge oluşana kadar devam eder. Matematiksel olarak adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermleri ile ifade edilebilir (Deniz, 2012). Literatürde, adsorpsiyon deneylerinde yapılan ölçüm sonuçlarını yorumlamak için kullanılan çeşitli izoterm modelleri bulunmaktadır. Bunlardan en sık kullanılanlar Langmuir ve Freundlich izotermleridir (Doğan, 2001).



Şekil 2.2. İzoterm Tipleri

Tip I: Sıklıkla mikrogözenekli katı adsorplayıcılarda görülen izoterm tipidir. Bu izoterm çeşidi hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyonda görülebilir.

Tip II ve Tip IV: Geniş gözenekleri olan ya da gözeneği olmayan katılara özgü izoterm tipleridir.

Tip III ve Tip V: Bu izoterm tipi adsorplanan moleküllerinin birbirine ilgisinin katı yüzeyinden fazla olduğu durumlarda görülür. Böyle bir adsorpsiyon durumu yüzey alanı ve gözenek analizi için uygun değildir.

Tip VI: Gözeneği olmayan, tekdüze bir yüzeye sahip olan katılarda görülür (Ozmak, 2010).

2.7.1. Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Denklemi

Langmuir izoterm denklemi, yüzey kimyası alanında yaptığı çalışmalar ile tanınan Amerikalı bilim adamı Irwing Langmuir tarafından türetilmiştir (Kayman, 2009). Özellikle kimyasal adsorpsiyon için türetilmiş olan izoterm, birçok sistemde denge adsorpsiyon davranışını incelemekte ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanının belirlenmesinde başarılı olarak kullanılmaktadır. Langmuir denklemine göre kabul edilen varsayımlar aşağıda yazılmıştır:

- Adsorpsiyon, temas ettiği yüzeyde tek tabaka hâlde gerçekleşir,
- Adsorpsiyon hızı, adsoplanan maddenin yoğunluğu ve adsorplanmanın gerçekleşmediği yüzey alanı ile doğru orantılıdır,
- Adsorbanın yüzeyinde bulunan tüm alanlar aktif olmadığı halde aktif alanların ortalama etkisi hesaplanır ve bütün yüzeyin aynı etkiye sahip olduğu kabul edilmektedir,
- Farklı noktalara adsorplanmış moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur.

Langmuir izotermine ait denklem aşağıdaki şekildedir. Bu izotermde adsorpsiyon, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ile beraber lineer olarak artar.

$$C_e / q_e = 1/ (q_{max} K_{L)} + Ce /q_{max} \quad (2.1)$$

C_e : Denge anında çözeltideki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)

K_L : Langmuir sabiti (L/mg)

q_{max} : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Langmuir izotermlerinin özelliklerini açıklamak için, RL ayırma faktörü (Eşitlik 2.2) kullanılır.

$$R_L = 1/(1+K_L C_0) \quad (2.2)$$

C_0 : Çözeltinin başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

RL değeri için muhtemel olasılıklar aşağıdaki gibidir.

- $R_L>1$ ise adsorpsiyon uygun değildir.
- $0<R_L<1$ ise adsorpsiyon uygundur.
- $R_L=1$ olması durumu adsorpsiyonun doğrusal olduğunu gösterir.
- $R_L=0$ olması durumu adsorpsiyonun tersinmez olduğunu gösterir.

2.7.2. Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Denklemi

Freundlich denklemi, 1906 yılında Alman fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich tarafından homojen olmayan katı yüzeylerin adsorpsiyonu için türetilmiştir (Döşemen, 2009). Bu izoterme göre belli bir miktar adsorbanın adsorpladığı madde miktarı başlangıçta basınç ya da derişim etkisiyle hızla artmaktadır. Daha sonra adsorplanmış moleküllerin katı yüzeyinde belli bir doygunluk seviyesine ulaşmasıyla yavaş bir artış gerçekleşir (Orbak, 2009).

Ferundilch izoterm modelinde (Eşitlik, 2.3), adsorpsiyonun çok tabaklalı olduğu varsayılır. Adsorban yüzeyinin, enerji ve adsorpsiyon için uygun alanlar bakımından heterojen olduğu kabul edilir.

$$q_e=K_F C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3 doğrusallaştırılırsa, aşağıdaki eşitlik elde edilir,

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (2.4)$$

Burada, K_F ((mg g^{-1}) (L mg^{-1})$^{1/n}$) ve n, sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunlukla ilgili Freundlich eşitlik sabitleridir. Prosesin tipi n parametresi ile belirlenir. n=1 ise, proses doğrusaldır, n>1 olduğunda kimyasal adsorpsiyon, n<1 olduğunda ise fiziksel adsorpsiyondur (Okumuş&Doğan, 2019).

2.7.3. B.E.T. Adsorpsiyon İzotermi

Braunner, Emmett ve Teller tarafından türetilen adsorpsiyon denklemidir. Adsorban yüzeyinde çok tabakalı adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ve her bir tabakanın Langmuir izoterm modelindeki tek sıralı tabaka olduğu varsayılır (Öden, 2015). Bu izoterme ait varsayımlar aşağıda yazılmıştır:

- Katı yüzeyinde tek bir moleküler tabaka oluşmadan önce multimoleküler tabakalar oluşur.
- Adsorpsiyon gerçekleştiği zaman her bir tabaka için denge durumu gerçekleşir.
- İlk tabaka hariç, bağ enerjisinden sorumlu kuvvetler, gazın sıvılaşmasında etkili olan kuvvetlerdir (Orbak, 2009).

2.8. Adsorban Çeşitleri ve Özelikleri

Günümüzde adsorpsiyon yönteminden, saflaştırma, ayırma, renk ve koku giderimi gibi pek çok konuda yararlanılmaktadır. Bu işlemler için özel olarak geliştirilmiş adsorbanlar kullanılmaktadır. Farklı kimyasal yapıdaki adsorbanlar birbirinden farklı adsorplama özelliği gösterir. Adsorpsiyon için çok sayıda farklı adsorban kullanılmaktadır. Örneğin atık su arıtımında yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak aktif karbonun pahalı bir malzeme oluşu kullanımını sınırlandırmaktadır. Bunun yerine daha düşük maliyeti olan ve az işlem gerektiren; doğal, tarımsal ve endüstriyel atıklardan elde edilen adsorbanlar araştırılmakta ve tercih edilmektedir (Crini 2006, Akkaya 2012).

Doğal ve suni adsorbanlar olmak üzere, adsorplayıcılar iki ana guruba ayrılmaktadır. Doğal adsorplayıcılara örnek olarak, kömür, selüloz, kitosan, zeolit ve kil verilebilir. Bu adsorplayıcıların maliyeti düşük olup kolay elde edilebilmektedirler.

Yapay adsorbanlar ise kullanım alanına göre istenilen yüzey özelliklerinde üretilen adsorban türleridir. Bu adsorbanlar doğal adsorbanlara göre daha pahalıdır. En önemli yapay adsorplayıcılar, aktif karbon, silikajel, reçine, aktif alüminadır.

Bir adsorbanın arıtım proseslerinde kullanılabilmesi için; ucuz olması, kolay bulunabilmesi, tekrar kullanılabilir olması, birim ağırlıkça geniş yüzey alanına sahip olması, ayrılması istenilen adsorbata karşı seçicilik göstermesi, kimyasal reaksiyonlara girmemesi gibi özelliklerine bakılmaktadır.

2.9. Aktif Karbon

Aktif karbon, genellikle hiçbir yapısal formül veya kimyasal analiz yöntemiyle karakterize edilemeyen, gözenekli yapısı olan ve geniş yüzey alanına sahip karbonlu amorf malzemelere verilen isimdir. Aktif karbon, insan sağlığına zararı olmayan, pek çok kullanım alanı bulunan, adsorplama kapasitesi yüksek önemli bir adsorban türüdür. (Gündoğdu, 2010).

Aktif karbon birçok farklı hammaddeden üretilebilir. Karbon bazlı fosil kaynaklar ve yenilenebilir biyokütlelerden aktif karbon üretmek mümkündür. İnorganik bileşeni düşük, karbon içeriği yüksek olan ucuz ve sık bulunabilen maddeler aktif karbon üretimi için uygun hammaddelerdir. Ticari aktif karbon üretimi amacıyla en sık kullanılan hammaddeler; kömür, linyit, turba, odun ve hindistan cevizi kabuğudur (Orbak, 2009). Bunların dışında kemik, su yosunu, deri atıkları, hububatlar, is, petrol asit çamuru, şeker pancarı çamuru gibi pek çok madde aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır (Özdemir, 2009)

Her katı potansiyel olarak adsorplayıcı özelliğe sahiptir. Ancak aktif karbon mevcut adsorplayıcılar arasında en ilginç olanıdır. Aktif karbonun geniş yüzey alanı, epey uzun zaman beri ilgi görmekte olup hakkında detaylı araştırmalar yapılmaktadır (Küçükgül, 2004). Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin yüksek oluşunun nedeni; geniş yüzey alanına, gözenekli yapıya ve yüksek dereceli yüzey aktivitesine sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Gündoğdu, 2010).

2.9.1. Aktif Karbondaki gözeneklerin yapısı

Aktif karbonun gözenek yapısı, gözenek yarıçap uzunluğuna göre üç sınıfa ayrılır, bunlar;

- Yarıçap uzunluğu 25 nm'den büyük ise makro gözenek,
- Yarıçap uzunluğu 1-25 nm arasında ise mezo gözenek,
- Yarıçap uzunluğu 1 nm'den küçük ise mikro gözenek

olarak adlandırılır (Küçükgül, 2004).

Aktif karbonda etkili olan gözenekler mikro ve mezo gözeneklerdir. Makro gözenekler, büyük molekülleri adsorplayabilmektedir bunun dışında önemli bir görevleri bulunmamaktadır. Adsorbatlar bu gözeneklerden geçiş gözeneklerine doğru ilerler. Mezogözenekler orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunun gerçekleştiği yerdir. Mikro gözeneklerin özgül yüzey alanları çoğunlukla, toplam yüzey alanının en az %95'i kadardır. Herhangi bir aktif karbonda genellikle bu üç tip gözenek yapısı da bulunur (Orbak, 2009 ve Küçükgül, 2004).

2.9.2. Aktif karbon üretiminde hammaddenin belirlenmesi

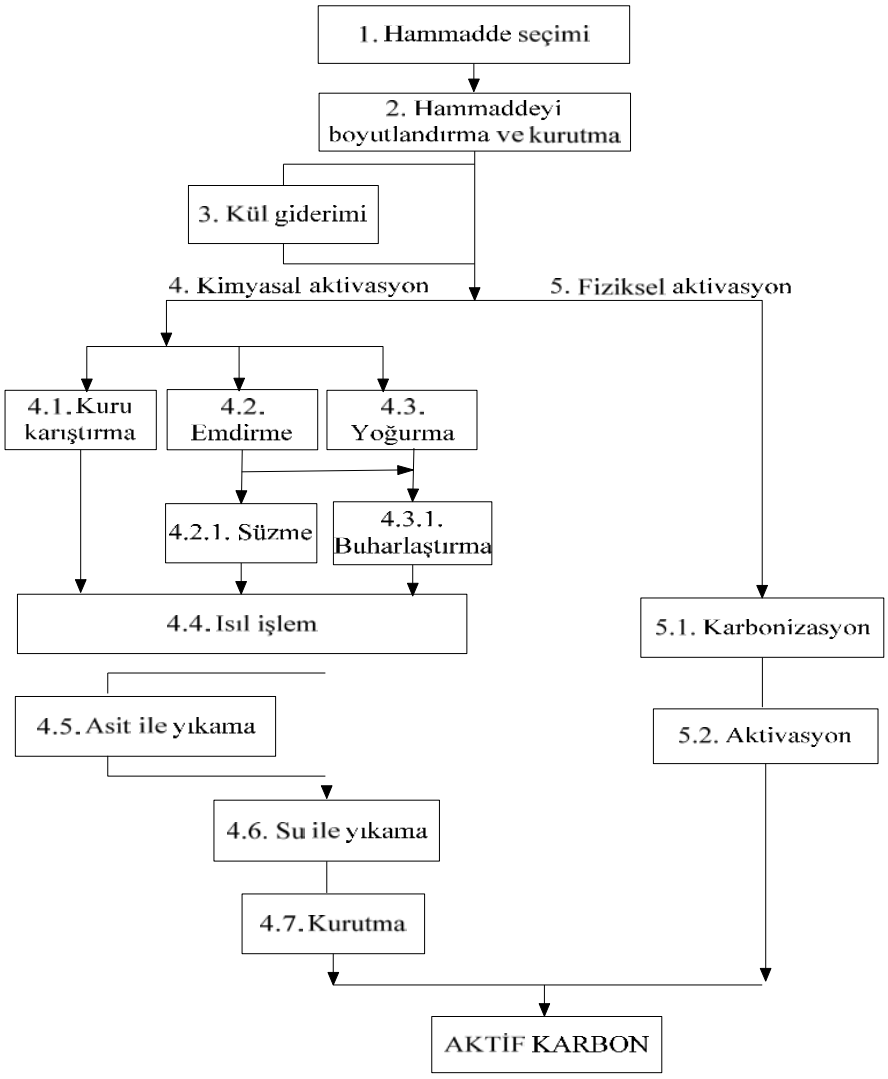
Kullanılan hammaddeye bağlı olarak elde edilen aktif karbonun özellikleri değişiklik gösterir. Hammaddenin yoğunluğu gözenek yapısını ve dayanıklılığı etkilemektedir. Örneğin yapısında yüksek miktarda uçucu madde bulunduran, düşük yoğunluklu odun ve lignin gibi hammaddelerden elde edilen aktif karbonların gözenek yapıları büyük olur. Bu durumda gaz adsorpsiyonu için kullanımı pek uygun olmayıp daha çok sıvı fazdaki adsorpsiyon işlemlerinde kullanıma elverişli olur. Hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdekleri, ceviz ve fındık kabuğu gibi hammaddeler odundan çok daha yoğunluklu yapıda olup kömürden de daha fazla uçucu madde içeriğine sahiptirler (Döşemen, 2009).

Aktif karbon üretiminde kullanılacak karbonlu hammadde belirlenirken hammaddenin; ucuz ve kolay bulunabilmesi, depolanma sürecinde değişikliğe uğramaması, olabildiğince az miktarda inorganik madde içermesi, işlenebilir olması gibi özelliklerine dikkat edilir (Özdemir, 2009).

2.9.3. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi süreci genel olarak üç aşamayı içerir (Döşemen, 2009).

- Hammadde içerisindeki suyun uzaklaştırılması (dehidrasyon),
- Hammadde içerisindeki organik maddelerin karbona dönüşümünün sağlanması ve uçucu maddelerin uzaklaştırılması (karbonizasyon)
- Gözeneklerin genişletilmesi ve yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların iyileştirilmesinin sağlanması (aktivasyon)



Şekil 2.3. Aktif karbon üretim şeması (Gündoğdu, 2010)

2.9.3.1. Karbonizasyon

Karbonizasyon işleminde, inert ortamda bulunan karbon içerikli hammaddenin ısıtılmasıyla içerisindeki nem ve H, O, N ve S gibi karbon harici elementlerin giderilmesi sağlanır. İlk olarak uçucu moleküller, ardından hafif aromatikler son olarak da hidrojen gazı uzaklaşır (Gündoğdu, 2010 ve Özdemir, 2009). Bu işlem sırasında gözenek yapısı da oluşmaktadır. Oluşan gözenekler başlangıçta kullanılamaz hâle gelebilir, fakat yüksek sıcaklık uygulanıp tekrar kullanılabilecek hâle getirilmesi mümkündür (Orbak, 2009). Sonuçta elde edilen ürün karışık karbonlu yapıda bir odun kömürüdür (Gündoğdu, 2010).

Karbonizasyon sonucu karbon atomları düzensiz dizilişteki kristalografik atom şekilleri hâlini alır. Oluşan malzeme bu hâliyle iyi bir adsorpsiyon özelliği gösteremez. Çünkü düzensiz kristal yapı nedeniyle oluşan boşluklarda ayrışma sonucunda oluşan katranlı maddeler bulunmaktadır. Oluşan kömürün yüzey alanını arttırmak için aktivasyon işlemine ihtiyaç duyulur. Aktivasyon işlemi ile gözenek yarıçapı arttırılarak yeni ve daha büyük gözeneklerin oluşumu sağlanmaktadır (Gündoğdu, 2010).

2.9.3.2. Aktivasyon

Aktivasyon işlemi ile yeni gözeneklerin oluşumu, var olan gözeneklerin ise yarıçaplarının genişletilerek yüzey alanının artması sağlanır. Başlangıç hammaddesinin özelliklerine ve karbonizasyon sürecine bağlı olarak gözeneklerin ilk hâli oluşmaktadır. Son aşamada aktivasyon işleminde kullanılacak kimyasal maddeye, ortam sıcaklığına aktivasyon süresine bağlı olarak elde edilen ürünün gözenek yapısı ve gözenek büyüklüğü şekillenir (Orbak, 2009).

Aktivasyon işlemi iki basamakta da gerçekleşmektedir. Öncelikle düzensiz karbon ve katranın uzaklaştırılması sağlanarak kapalı olan gözenekler açılır. Daha sonra gözeneklerin genişlemesi ve bitişik gözeneklerin arasındaki duvarlar yıkılarak daha büyük gözeneklerin oluşmasıyla makro ve mezo gözenek sayısı artmış olur (Döşemen, 2009). Aktivasyon mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Aktivasyon işlemi sonucunda numunede bir miktar kütle kaybı olur. Karbonize edilmiş hammaddenin aktivasyon sonrası ağırlığındaki yüzdelik olarak azalma oranına ‘aktivasyon derecesi’ denilmektedir (Özdemir, 2009).

2.9.3.2.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon için öncelikle karbonizasyon işleminin yapılmış olması gereklidir. Başlangıç hammaddesinin karbonizasyon işleminden sonra gözenekli yapıdaki karbon iskeleti oluşur. Fiziksel aktivasyonda aktive edici gazlar yardımıyla kömürleşmiş malzemeden uçucu maddelerin oksijenle birleşip uzaklaşması bunun sonucunda gözenek hacmiyle beraber yüzey alanının da artması sağlanır (Döşemen, 2009). Endüstriyel uygulamalarda en sık kullanılan fiziksel aktive edici maddeler, buhar ve CO_2 gazıdır (Özdemir, 2009).

2.9.3.2.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi çoğunlukla başlangıç maddesi ile aktive edici maddenin belli bir sıcaklıkta bozundurulması ile gerçekleşir (Özdemir, 2009). Karbonizasyon işleminden önce yapılacak kimyasal aktivasyonda, aktive edici madde ile başlangıç maddesi aşağıdaki şekillerde işlem görebilir:

- Başlangıç maddesi ile aktive edicinin doğrudan karıştırılması
- Başlangıç maddesi ile aktive edici özelliğe sahip maddenin belli bir konsantrasyondaki çözeltisinin karıştırılması
- Başlangıç maddesi ile aktive edici özelliği olan maddenin yoğurulup hamur hâline geldikten sonra belirli bir sıcaklıkta kurutulması (Özdemir, 2009).

Kimyasal aktivasyon işleminde hammadde ile aktive edici maddenin derişik çözeltisinin muamele edilmesiyle sölülozik yapı ve bazı bileşenlerin parçalanması sağlanır. Çinko klorür, potasyum sülfat, potasyum tiyosiyonat, fosforik asit ve sülfürik asit kimyasal aktivasyon amacıyla yaygın olarak kullanılan aktive edici maddeler arasındadır (Özdemir, 2009).

1970'li yıllardan beri kimyasal aktivasyon için en sık kullanılan madde çinko klorür olmuştur. Çinko klorür çözeltisi başlangıç maddesine ilave edilerek düşük bir sıcaklıkta karıştırılır. Karışım kurutulduktan sonra 873-973 K'de ısıtılır. Elde edilen ürün asitli su ile yıkanır ve çinko tuzları giderilir (Patrick, 1995).

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona karşın avantajları şunlardır (Özdemir, 2009):

- Aktivasyon işleminin tek basamakta gerçekleşebilmesi
- Aktivasyon işlemi sonucunda kütle kaybının daha düşük olması
- Aktivasyon işleminin daha az ısı harcanarak gerçekleşebilmesi

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

Deneysel çalışmalarda, adsorban madde olarak ceviz yemişinin sert kabuklarının $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbon, katyonik boyar madde olarak da metilen mavisi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan $ZnCl_2$ ve HCl Merck'ten temin edilmiştir.

3.1.1. Ceviz Kabuğu

Ceviz yemişi, çeşitlilik bakımından sert kabuklu meyveler içerisinde yer almaktadır. Ceviz ağacı Balkanlardan Himalayalara kadar geniş bir alanda yetişen doğal bir bitki olup ülkemizde hemen her yerde yabani olarak ya da bahçelerde yetişmektedir. Türkiye dünya ceviz üretiminde ilk sıralarda olan ülkelerin arasında yer almaktadır. Tarım ve Orman Bakanlığı, Temmuz-2020 Tarım Ürünleri Piyasa Raporuna göre ülkemizde 2019 yılında 225.000 tonluk ceviz üretimi yapılmıştır.

Ceviz yemişi, ağaç üzerinde bulunan yeşil kabuk, sert kabuk ve iç cevizden oluşur. Ceviz kabuğu, az ya da çok girintili çıkıntılıdır, kabuk kalınlığı bakımından çok çeşitli özellikler gösterir; ince kabuklu cevizlerin yanı sıra çok kalın ve sert kabuklu ceviz çeşitleri de bulunmaktadır. Ağırlığı 8-12 g arasında değişen kuru cevizin %35-60'ı kabuktur. Ceviz kabuğunun yapısı oluşum olarak odunun özellikleri ile benzerlik

göstermektedir. Odunun başlıca kimyasal elementleri karbon, hidrojen ve oksijen olup çok az miktarda da azot bulundurmaktadır.

Çizelge 3.1 Farklı Literatürlerdeki Ceviz Kabuklarının Özellikleri, Ceviz*(Kim ve ark., 2001); Ceviz** (Demirbaş, 2002)

Parametre	Ceviz*	Ceviz**
Karbon %	46,64	53,5
Hidrojen %	6,05	6,6
Azot %	0,73	1,5
Oksijen %	-	35,5
Kükürt %	0,03	0,1
Kül %	-	2,8

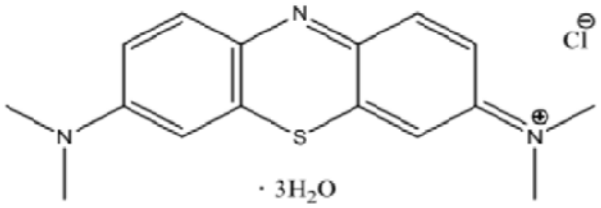
Ceviz kabuğu, tamamen doğal, biyolojik olarak parçalanabilen mükemmel dayanıklılık özelliklerine sahip bir malzemedir. Endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Öğütülmüş ceviz kabuğu; inşaat, mobilya, yapıştırıcılar, boya, kontrplak, reçine, kauçuk ve kozmetik alanlarında kullanılır. Ceviz kabukları, seramikte gözenekli kısımları pürüzsüzleştirmek için kullanılmakta olup bazı hastalıkların tedavisinde ilaç olarak da kullanılmaktadır. Bu çalışmada Edirne iline ait sert ve kalın kabuklu cevizler kullanılmıştır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Ceviz Kabuğu

3.1.2. Metilen Mavisi

Metilen mavisi, kimyasal formülü, $C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$ (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) olan, suda (4g/L), etanolde ve kloroformda kolay çözünen, suyu kuvvetle tutma özelliğine sahip, koyu mavi renkli bir boyarmaddedir. Metilen mavisi boyarmadde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabileceği gibi, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilmektedir.



Şekil 3.2. Metilen Mavisi molekülünün açık formülü

Çizelge 3.2. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri

Sınıflandırma numarası	52015
Suda çözünürlük	%3,55
Alkolde çözümürlük	%1,48
λmax	665nm
Molekül ağırlığı	373,9 $g.mol^{-1}$
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

3.2. Kullanılan Aletler:

Hassas Terazi: Shımadzu TX 423L Serisi, Japonya.

Isıtıcı: Wisd, Wise Therm Heating Mantle, Kore.

Yüzey alanı ve porozite (gözeneklilik) ölçme cihazı: Micromeritics TriStar II Series Surface Area and Porositiy Analyzer, ABD.

Öğütücü: Bosch, MKM6000, Türkiye.

Kül Fırını: 1200°C Digital Muffle Furnace, Exposed Heating Elements-typ “FHX-14”.

Spektrofotometre: UV/VIS Spectrophotometer Optizen POP, Kore ve SHIMADZU UV-1700, japon.

Etüv: Elektro-mag M 5040 p Kuru Havalı Sterilizatör, Türkiye.

pH Metre: JENCO model 6010, Çin.

Çalkalamalı Su Banyosu: DAIHAN WSB-30, Kore.

Santrifüj: GYROZEN Low-Speed Centrifuge, Kore.

3.3. Kullanılan Metotlar

3.3.1. Aktif Karbonun Hazırlanması

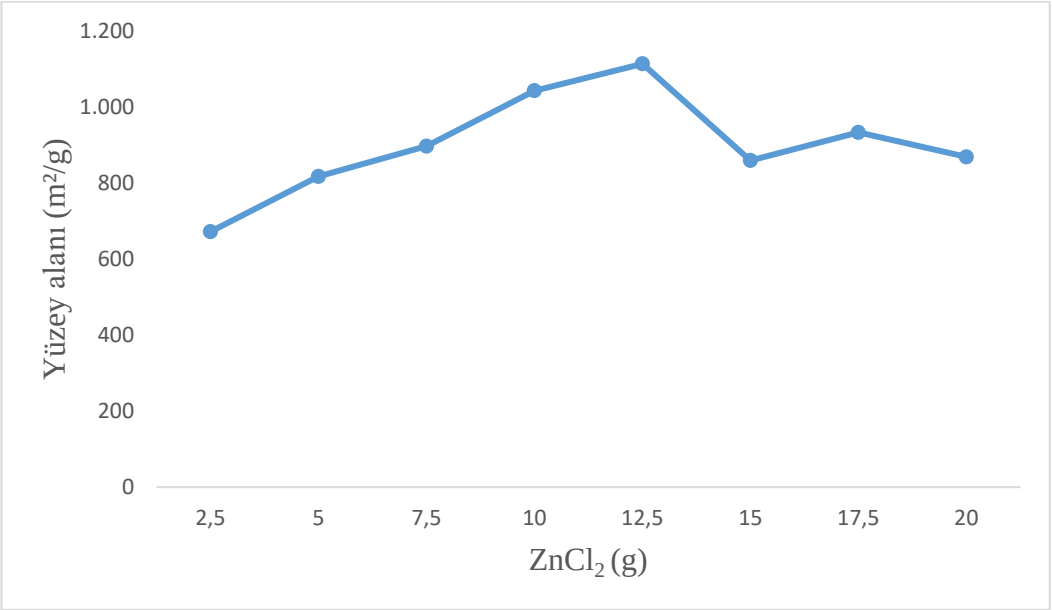
Ceviz kabukları, değirmende bir miktar parçalandıktan sonra daha küçük parçalara ayrılmak üzere bıçaklı öğütücüde öğütüldü. Kimyasal aktivasyon aşamasında, sırasıyla 2,5 g, 5,0 g, 7,5 g, 10,0 g, 12,5 g, 15,0 g, 17,5 g ve 20,0 g'lık $ZnCl_2$ ile 50 ml saf su karıştırılarak farklı derişimlerde çözeltiler hazırlandı. Çözeltilerin her birine 5'er gram öğütülmüş ceviz kabuklarından ilave edilerek balon jojelere konuldu. Balon jojeler geri soğutucu takılarak 1'er saat ısıtıcıda tutulduktan sonra karışımlar petri kabına konularak 95 °C'de etüvde 20 saat süreyle kurumaya bırakıldı. Kurutma işlemi bittikten sonra petri kaplarından alınan karışım, kapalı porselen krozelere konulup kül fırınında 400 °C'de 1 saat süreyle karbonizasyon işlemine tabi tutuldu. Elde edilen aktif karbonlar desikatörde oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildi. Üzerindeki serbest klor ve çinko iyonları ile diğer safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla 0,1 N HCI ile muamele edildikten sonra süzgeç kâğıdında, süzüntü pH'ı nötral hâle gelinceye kadar saf su ile yıkandı. Yıkanan aktif karbonlar 70 °C'de etüvde bir gün süreyle kurumaya bırakıldı. Kuruma işlemi bittikten sonra aktif karbon, havanda dövülüp toz haline getirilerek deneysel işlemlerde kullanılmak üzere kapalı numune şişelerinde depolandı.

3.3.2. Aktif Karbon Karekterizasyonu

Aktif karbonun spesifik yüzey alanının hesaplanması için BET denklemi kullanılmıştır. Aynı adsorpsiyon verileri t-metot ile mikrogözenek hacminin hesaplanmasında kullanılmıştır. Mikrogözenek hacmi t-plot metodu ile tespit edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların özellikleri Çizelge 3.3. ve Şekil 3.3.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Ceviz kabuğunun farklı oranlarda ZnCl2 ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri

Ceviz(g)/$ZnCl_2$ (g)	5/2,5	5/5	5/7,5	5/10	5/12,5	5/15	5/17,5	5/20
BET yüzey alanı (m^2/g)	672.1677	817.4328	896.9680	1042.7700	1113.5715	859.2309	933.2650	868.7652
Langmuir Yüzey alanı (m^2/g)	900.2105	1094.7019	1222.0791	1415.2810	1510.4580	1164.0786	1261.8764	1177.1516
Mikropor yüzey alanı (m^2/g)	395.8331	469.1912	194.3001	251.3246	254.4425	252.7016	266.3057	253.0642
t-Plot Mikropor hacmi (cm^3/g)	0.178927	0.211495	0.080540	0.105810	0.105635	0.108909	0.114239	0.109538
Ortalama gözenek çapı (nm)	1.96249	1.98239	2.21105	2.22264	2.18640	2.20719	2.22293	2.31786



Şekil 3.3. Ceviz kabuğunun farklı miktarlarda $ZnCl_2$ ile aktive edilmesi sonucunda elde edilen aktif karbonların yüzey alanları

3.3.3. Aktif Karbonun Elementel Analizi

Ağırlıkça farklı oranlarda, ceviz kabuğu ile $ZnCl_2$ aktivasyonu sonucu elde edilen birbirinden farklı özellikteki aktif karbonların elementel analizi yapılmış olup sonuçlar Çizelge 3.4.'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 Farklı oranlarda ceviz kabuğu ile ZnCl2 aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları

Element % / Ceviz Kabuğu (gr) /$ZnCl_{2(gr)}$	nitrogen %	carbon %	hydrogen %	sulfur %
5/2,5	0,192	73,549	3,845	0,491
5/5,0	0,509	74,541	3,376	0,429
5/7,5	0,173	75,909	3,542	0,487
5/10,0	0,026	77,025	3,238	0,514
5/12,5	0,071	79,247	3,336	0,515
5/15,0	0,118	78,277	3,515	0,489
5/17,5	0,155	78,619	3,458	0,488
5/20,0	0,464	75,127	3,375	0,528

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1. Adsorpsiyon Deneyleri

1 gram metilen mavisi saf su ile çözündürülüp 1 litrelik balon jojede saf su ilavesiyle hacmine tamamlanarak 1000 mg/L'lik boyar madde stok çözeltisi hazırlandı. Deneylerde kullanılacak olan boya çözeltileri stok çözeltiden hesaplanan miktarlarda alınıp saf su ile seyreltilerek hazırlandı. Yapılan deneylerde 50 ml'lik boya çözeltisi kullanıldı. Termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda boya çözeltileri istenilen sıcaklıkta termal dengeye getirildi. Termal dengeye ulaşmış olan çözeltilere belirli miktarlarda aktif karbon eklenerek 150 rpm çalkalama hızında karıştırıldı. Belirtilen sürelerden sonra erlenlerden numune alınıp santrifüj tüplerine konuldu. Renk ölçümü yapılmadan önce bulanıklığın giderilmesi için 4000 rpm'de 15 dakika süreyle santrifüjlendi. UV spektrofotometrede metilen mavisi ile yapılan çalışmalarda 665nm'de absorbans değeri ölçüldü. Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna adsorban miktarı, sıcaklık, pH ve çalkalama süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi. Boya çözeltisinin başlangıç pH değerini ayarlamak için 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl çözeltileri kullanıldı. Adsorbanlar tarafından adsorplanan boya miktarı ve çözeltiden giderilen boya yüzdesi aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

$$q_e=(C_0-C_e)\ V/m \tag{4.1}$$

q_e: Denge anında birim adsorban üzerine tutunan adsorbat miktarı (mg/g)

C_o : Adsorpsiyon öncesi çözelti konsantrasyonu (mg/L)

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözelti konsantrasyonu (mg/L)

m: Adsorban miktarı (g)

V: Çözelti hacmi (L)

$$\text{Boya giderimi yüzdesi} = ((A_0 - A_e) / A_0)100 \quad (4.2)$$

A_0: Başlangıç absorbans değeri

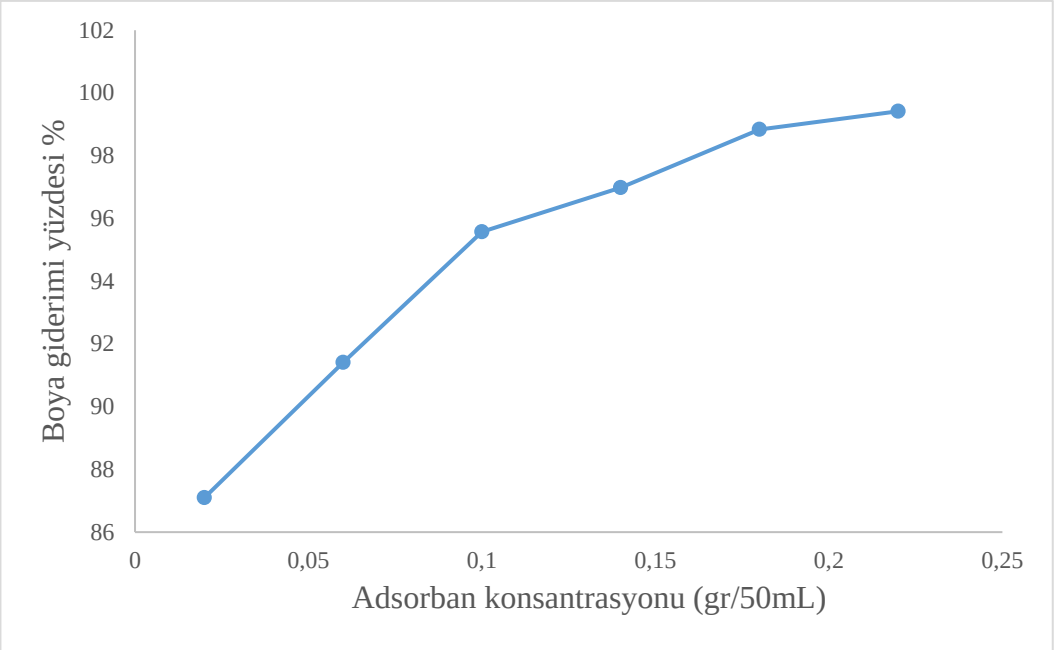
A_e: Adsorpsiyon sonrası ölçülen absorbans değeri

4.1.1. Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç adsorban konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi, 50 ml ve 100 ppm'lik metilen mavisi çözeltisine farklı miktarlarda adsorban ilave edilerek 25 °C sıcaklıkta, 150 rpm çalkalama hızında ve 180 dakika süreyle adsorpsiyon işlemi uygulandıktan sonra her bir çözeltinin absorbans değeri ölçülerek incelenmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı konsantrasyonlarda adsorban kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri sonrası ölçülen çözelti absorbans değerleri

Adsorban Konsantrasyonu (g/50 mL)	0,02	0,06	0,10	0,14	0,18	0,22
Absorbans Değerleri (g/50 mL)	2,898	1,930	0,994	0,678	0,268	0,131



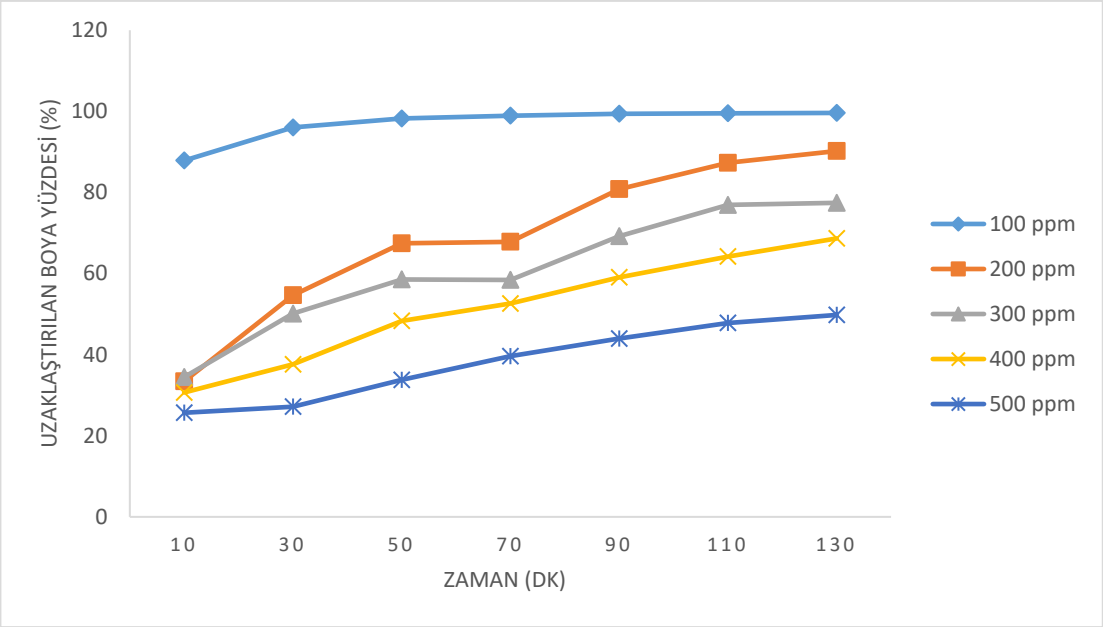
Şekil 4.1. Farklı abdorban konsantrasyonuna karşı çözeltiden boya giderimi yüzdesinin değişimi

4.1.2. Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonun ve adsorpsiyon süresinin uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi; 0,05 gr adsorbanın, farklı konsantrasyonlarda her biri 50 ml'lik metilen mavisi çözeltisine ilave edilmesiyle 25 °C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında zamana karşın her bir çözeltinin absorbans değeri ölçülerek incelenmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı başlangıç konsantrasyonundaki metilen mavisi çözeltilerinin zamana karşı ölçülen absorbans değerleri

Konsantrasyon (mg/L) / Zaman (dk)	100	200	300	400	500
10	2,315	27,48	41,36	58,40	75,44
30	0,760	18,72	31,48	52,56	73,92
50	0,337	13,44	26,16	43,52	67,20
70	0,206	13,28	26,24	39,92	61,28
90	0,113	7,92	19,44	34,48	56,88
110	0,090	5,24	14,56	30,16	52,96
130	0,070	4,00	14,24	26,40	50,96
150	0,062	4,001	13,97	25,85	49,85



Şekil 4.2. Başlangıç boya konsantrasyonunun ve adsorpsiyon süresinin uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi

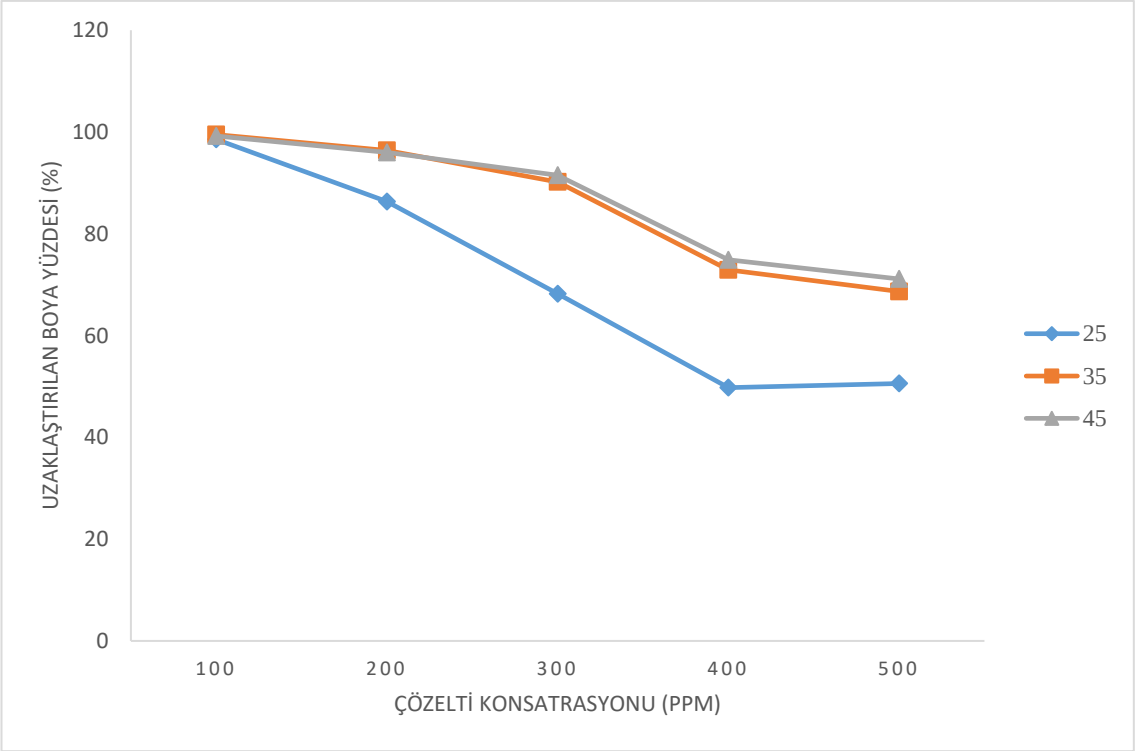
Şekil 4.2.'de görüldüğü üzere düşük başlangıç boya konsantrasyonunda denge süresi kısa bir zaman aralığında ve uzaklaştırılan boya miktarı yüksek oranda gerçekleşmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça dengeye ulaşma süresi artmış olup uzaklaştırılan boya yüzdesinin daha az olduğu görülmüştür.

4.1.3. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi; farklı başlangıç konsantrasyonundaki 50 ml metilen mavisi çözeltilerinin 25 ^{o}C, 35 ^{o}C ve 45 ^{o}C sıcaklıkta 150 rpm çalkama hızında 0,05 gr aktif karbon üzerine adsorpsiyonu sonucunda absorbans değerleri ölçülerek incelenmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı başlangıç konsantrasyon değerindeki çözeltilerin sıcaklığa karşın ölçülen absorbans değerleri

Konsantrasyon (mg/L) / Sıcaklık (^{o}C)	100	200	300	400	500
25	0,27	5,28	18,36	39,60	51,00
35	0,10	1,40	5,67	21,36	32,34
45	0,15	1,55	4,91	19,80	29,80



Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonda metilen mavisi çözeltilerinin sıcaklığa (ºC) bağlı boya giderim verimi

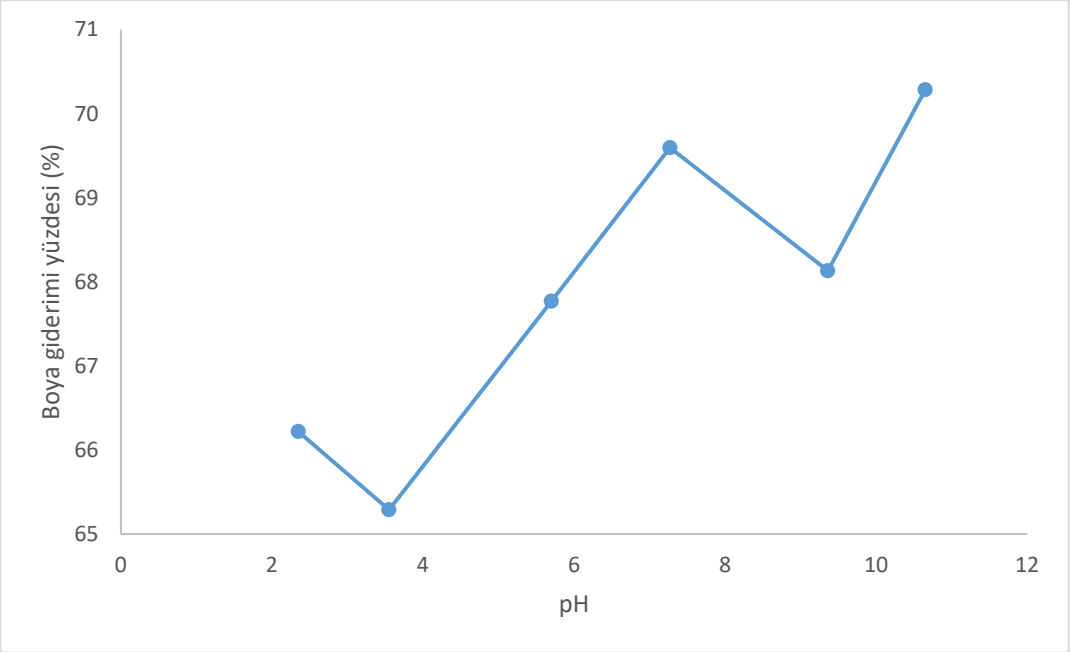
Şekil 4.3'te görüldüğü üzere genel olarak sıcaklık artışı boya giderim yüzdesini arttırmıştır. Bu durumda sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir.

4.1.4. pH'ın Etkisi

Metilen mavisi giderimi verimi, farklı pH değerlerinde, 300 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda, 25 ^{o}C sıcaklıkta, 0,05gr adsorban kullanılarak incelenmiş ve elde edilen veriler Çizelge 4.4.'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı pH değerindeki çözeltilerin adsorpsiyon sonrası ölçülen absorbans değerleri

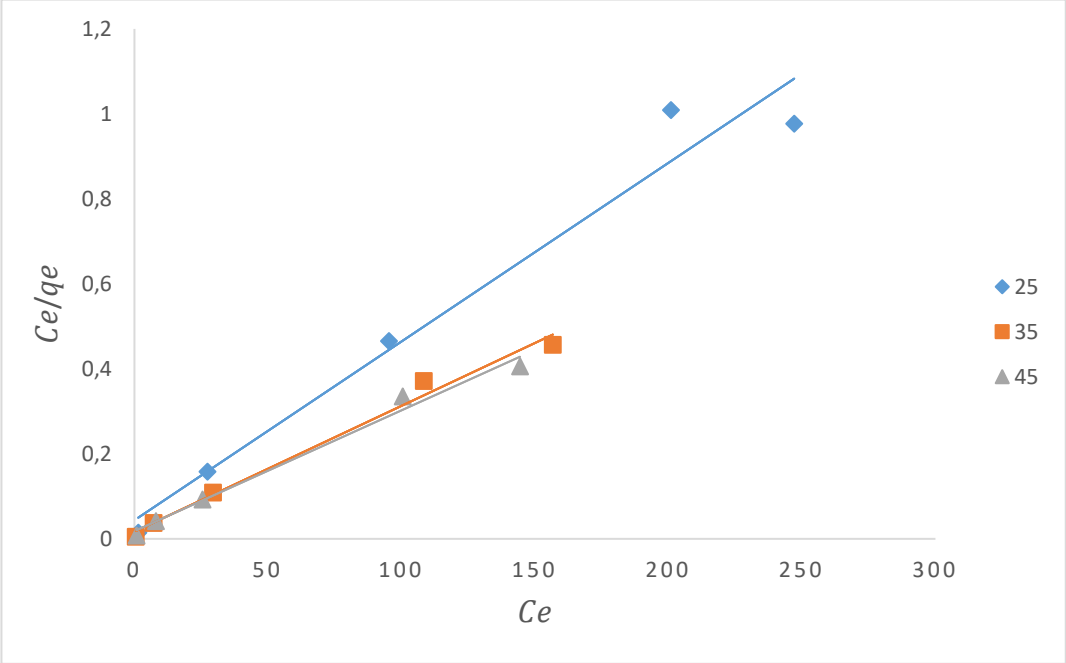
Başlangıç çözelti pH değerleri	2,35	3,55	5,70	7,27	9,36	10,65
Absorbans Değerleri	19,61	20,15	18,71	17,65	18,5	17,25



Şekil 4.4. Faklı pH değerindeki çözeltilerin adsorpsiyon sonrası boya giderimi yüzdesi

4.1.5. Adsorpsiyon İzotermleri

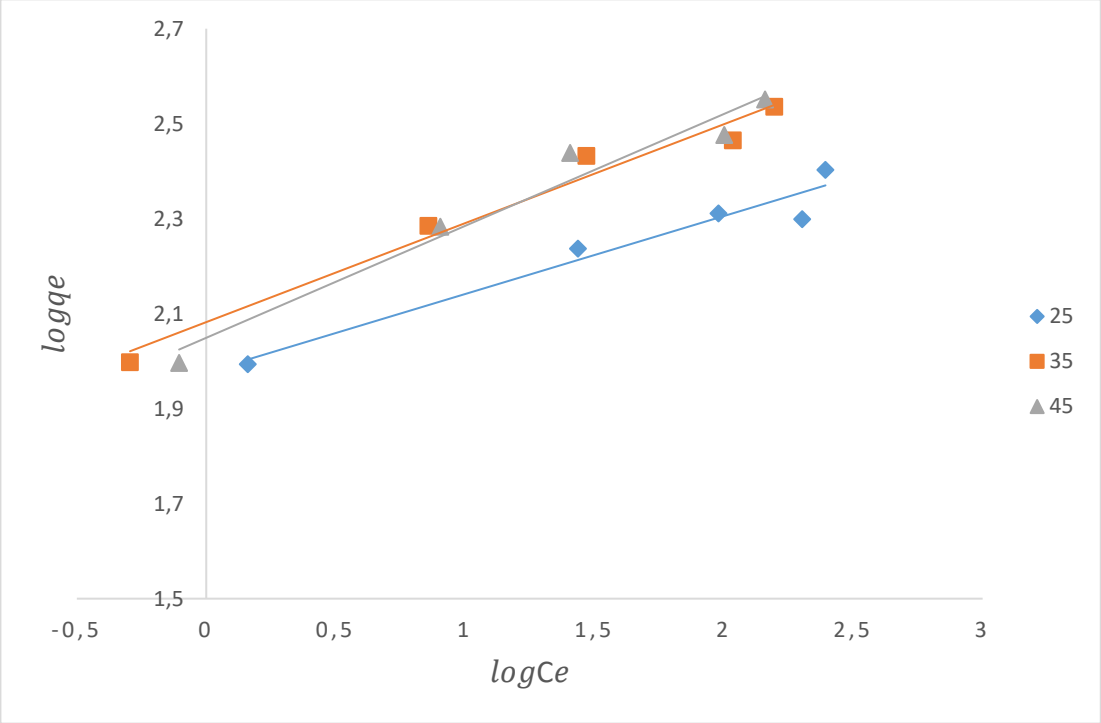
4.1.5.1. Langmuir İzotermi



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklar (°C) için çizilen Langmuir adsorpsiyon izotermleri

Şekil 4.5.'te ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/q_{max}$ ve $1/(q_{max}KL)$ değerlerini vermiştir. Bu değerler yardımıyla Çizelge 4.5'te verilen Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), Langmuir izoterm sabiti (K_L), korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır. Eşitlik (2.2)'den yararlanarak ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır.

4.1.5.2. Freundlich İzotermi



Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklar (°C) için çizilen Freundlich adsorpsiyon izotermleri

Şekil 4.6.'daki grafikten elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla 1/n ve $\log K_F$ değerlerini vermiştir. Bu değerler yardımıyla Çizelge 4.5.'de verilen Freundlich adsorpsiyon kapasitesi (K_F) ve korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda metilen mavisinin ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri.

Adsorpsiyon Sabitleri	Sıcaklık (°C)		
	25	35	45
Langmuir İzotermi			
q_{max}(mg g^{-1})	238,0950	333,3330	357,1420
R^2	0,9673	0,9884	0,9873
R_L	0,9487	0,9852	0,8695
K_L (L mg^{-1})	0,00018	0,00005	0,00050
Freundlich İzotermi			
K_F (mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$	94,84	120,83	111,94
1/n	0,1643	0,2083	0,2356
R^2	0,9475	0,9739	0,9659

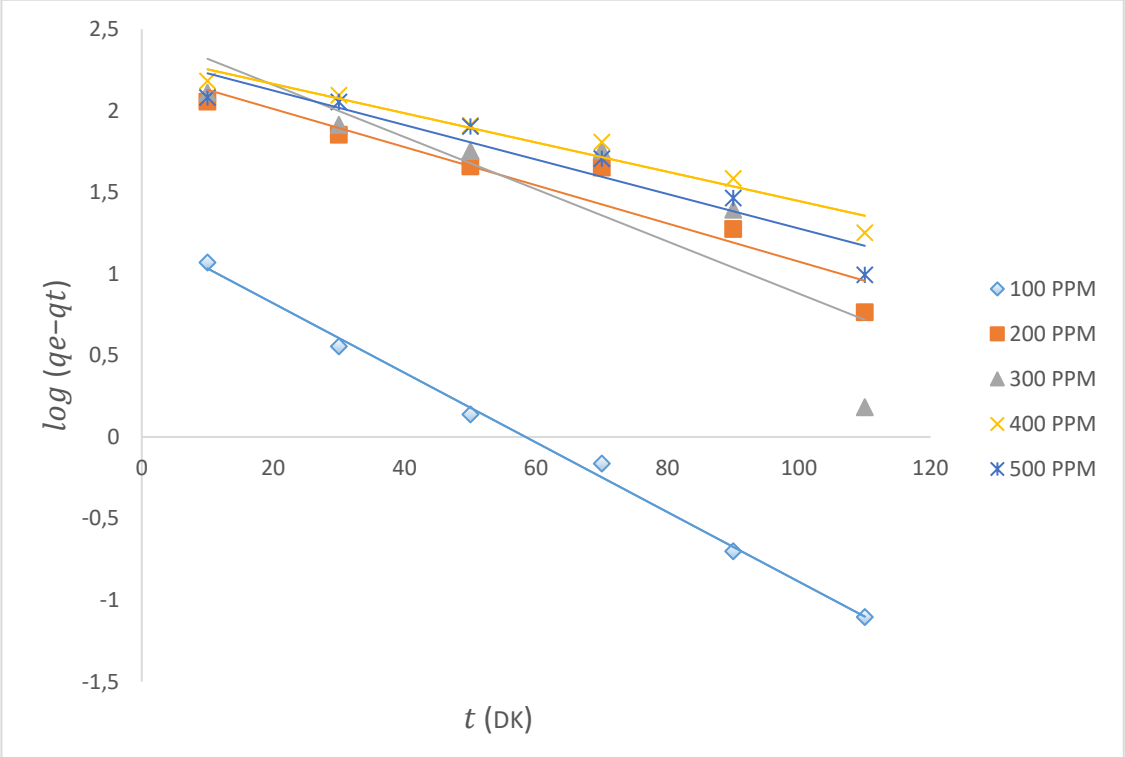
4.1.6. Adsorpsiyon Kinetiği

4.1.6.1. Yalancı Birinci Dereceden Hız Denklemi

Yalancı birinci dereceden hız denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K_1/2.303)\, t \qquad (4.3)$$

Burada, q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}), sırasıyla denge ve herhangi bir t süresindeki adsorpsiyon kapasiteleri ve K_1 (dakika^{-1}), yalancı birinci mertebe hız sabitidir (Rudzinski ve Plazinski, 2006)



Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltisine ait yalancı birinci dereceden hız grafiği

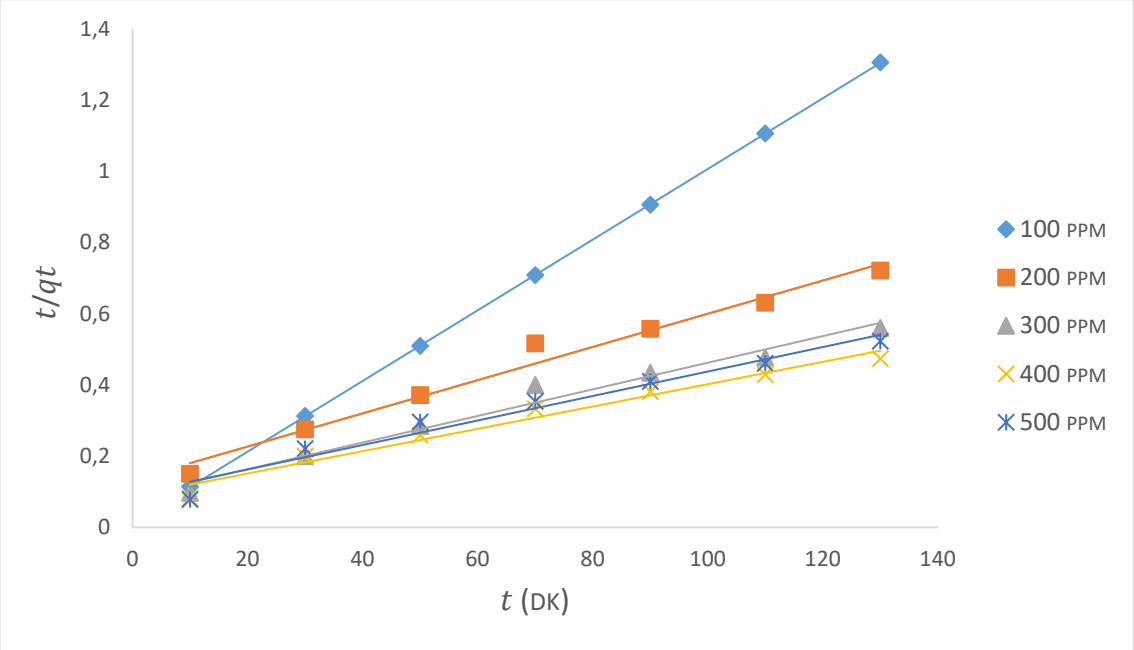
Şekil 4.7.'de verilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından yararlanılarak K_1 ve q_e değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

4.1.6.2. Yalancı ikinci Dereceden Hız Denklemi

Yalancı ikinci dereceden hız denklemi aşağıda verilmiştir.

$$t/q_t = 1/(K_2 q_e^2) + (1/q_e)\, t \qquad (4.4)$$

Burada, K_2 (g mg^{-1} dak.$^{-1}$), yalancı ikinci mertebe hız sabitidir (Rudzinski ve Plazinski, 2006).



Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltisine ait yalancı ikinci dereceden hız grafiği

Çizelge 4.6. Aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna ait kinetik modeller ve kinetik parametreler

Kinetik Modeller ve Kinetik Parametreler	100	200	300	400	500
q_e, deneysel (mg g^{-1})	99,6069	180,4264	232,3194	274,6439	248,9655
Yalancı birinci dereceden hız denklemi					
q_e, hesaplanan (mg g^{-1})	17,62	175,79	300,61	220,5	216,17
K_1 (min^{-1})	0,049	0,027	0,037	0,021	0,024
R^2	0,996	0,904	0,741	0,953	0,904
Yalancı ikinci derece hız denklemi					
q_e, hesaplanan (mg g^{-1})	101,01	212,766	270,270	322,580	294,118
K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0,705051	0,000249	0,000155	0,000108	0,000124
R^2	1	0,9809	0,9739	0,9719	0,9643

4.1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik analizler için 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC olmak üzere üç farklı sıcaklıkta adsorpsiyon deneyi yapılmış ve aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak termodinamik parametreler bulunmuştur.

$$K_D = q_e / C_e \tag{4.5}$$

Burada K_D (dağılım katsayısı), adsorban yüzeyinin ilgisini gösterir.

$$\Delta G° = -RT\ln K_D \tag{4.6}$$

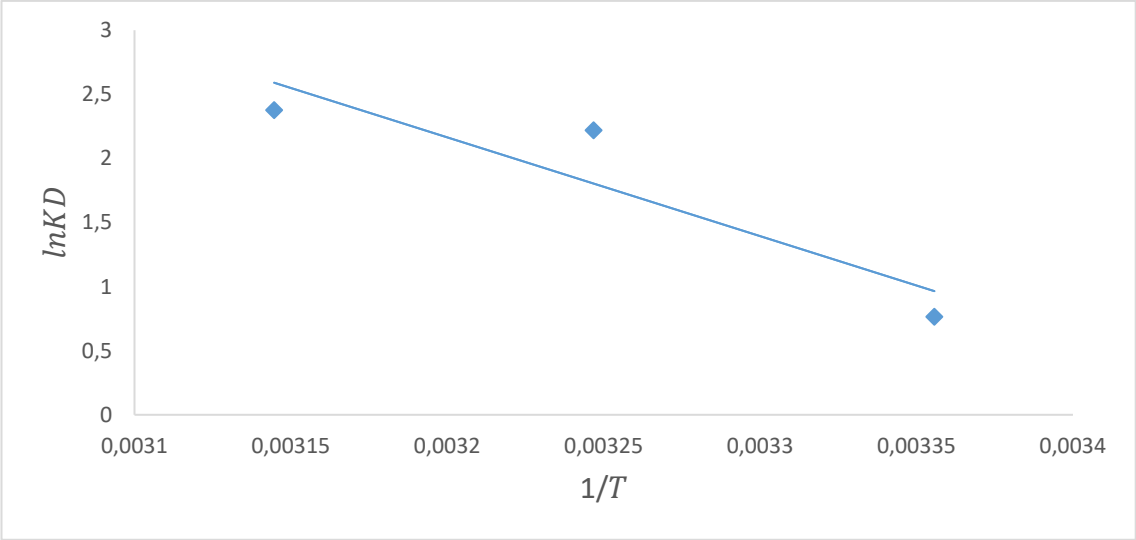
$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \tag{4.7}$$

Gibbs serbest enerjisi (ΔG°, kj/mol) Eşitlik (4.6) kullanılarak hesaplanmış ve çizelge 4.7.'de sunulmuştur.

ΔH° (kj/mol) ve ΔS° (j/mol.K) değerleri $\ln K_{D'}$ ye karşı 1/T grafiğinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\ln K_D = (\Delta S°/R) - (\Delta H°/R)\ 1/T \tag{4.8}$$

Burada R gaz sabitini (8.314 J mol^{-1} K^{-1}), T mutlak sıcaklığı (K), ΔS° entropi değişimini ve ΔH° entalpi değişimini göstermektedir.



Şekil 4.9. Aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna ait termodinamik verilerin incelenmesi için çizilen ln KD değerine karşı 1/T grafiği

Şekil 4.9.'da verilen grafikte elde dilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla ΔH^o ve ΔS^o değerleri hesaplanmış olup Çizelge 4.7.' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJmol^{-1})	ΔH^0 (kJmol^{-1})	ΔS^0(kJmol^{-1}K^{-1})	R^2
298	-1,89	6,98	0,027	0,837
308	-5,68	2,58	0,027	0,837
318	-6,15	2,38	0,027	0,837

TARTIŞMA

Bu çalışmada ceviz kabuğunun kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonlar, çözeltiden metilen mavisinin uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılmıştır. Öğütülmüş ceviz kabukları kimyasal aktivasyon sürecinde farklı oranlarda $ZnCl_2$ ile muamele edilmiş daha sonra elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri ile elementel analiz sonuçları değerlendirilmiştir. İçerdiği karbon oranı en yüksek olan aktif karbonun yüzey alanının en fazla olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde en geniş yüzey alanına sahip, 5/12,5 oranında $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş ceviz kabuklarından elde edilen aktif karbon kullanılmıştır.

Adsorban konsantrasyonunun giderilen boya yüzdesi üzerinde etkisini incelemek üzere 100 ppm konsantrasyonunda metilen mavisi çözeltisi ile denemeler yapılmıştır. Adsorban konsantrasyonu arttıkça çözeltiden uzaklaştırılan boya yüzdesinin arttığı görülmüştür.

Adsorpsiyon üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek üzere 25 ^oC, 35 ^oC ve 45 ^oC sıcaklıkta, farklı boya konsantrasyonunda çözeltilerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneylerin neticesinde sıcaklığın adsorpsiyonu arttırdığı gözlenmiştir. Bu durum adsorban ile adsorbat molekülleri arasında etkileşimin sıcaklığa bağlı olarak artması sonucu adsorpsiyon için elverişli yeni bölgelerin oluşması ve boya moleküllerinin difüzyon hızlarının artmış olmasıyla açıklanabilir.

Adsorpsiyon süresinin, boya giderimi verimine etkisini incelemek üzere farklı konsantrasyonda metilen mavisi çözeltileri ile denemeler yapılmıştır. Adsorplama işlemi başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşmiş olup azalan bir artışla dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyon denge süresinin 110 dakika gibi bir zaman olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca çözelti konsantrasyonu arttıkça dengeye ulaşma süresinin arttığı gözlenmiştir.

Birbirinden farklı pH değerlerinde çözeltilerden boya giderimi verimini karşılaştırmak için 300 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda, 25 ^oC sıcaklıkta

denemeler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda pH değerinin artmasıyla uzaklaştırılan boya yüzdesinin bir miktar arttığı sonucuna varılmıştır.

Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreleri incelenmiş ve serbest enerji değişimi (ΔG^0) değeri negatif olarak bulunmuştur. Bu durum adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Entropi değişimi (ΔS^0) değeri, pozitif bir değer olarak bulunmuştur. Böylelikle adsorplanan maddenin serbestlik derecesinde düzensiz bir artış olduğu ve reaksiyonun tersinmez olduğu sonucuna varılmıştır. Standart entalpi (ΔH^0) değeri pozitif bir değer olarak bulunmuştur. Bu durum reaksiyonun endotermik olduğunu gösterir.

Adsorpsiyon kinetiği deney sonuçlarından elde edilen veriler incelendiğinde R^2 değerinin yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğinde 1'e daha yakın çıktığı görülmüştür. Hız denklemlerinden yararlanarak hesaplanan q_e değerleri, deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile karşılaştırılmıştır. İkinci derece hız denkleminden elde edilen q_e değerlerinin, deneysel olarak elden edilen q_e değerlerine daha yakın olduğu bu durumda tepkimenin ikinci dereceden kinetik modeline daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Deneysel sonuçlara göre Langmuir ve Freundlich izoterm verileri hesaplanmıştır. Regrasyon katsayısının (R^2) daha büyük olması nedeniyle yapılan deney şartlarında en uygun adsorpsiyon izoterminin, Langmuir izoterm modeli olduğu sonucuna varılmıştır. Langmuir izoterm modeline göre adsorban yüzeyi homojen olarak kabul edilir ve adsorbatlar tek tabaka halinde yüzeye tutunurlar.

Yapılan araştırma ve deney sonuçları değerlendirilmiş, ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun yüzey özellikleri ve adsorplama kapasitesi göz önünde bulundurulduğunda, katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin gideriminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Akçakoca, E. P., Atav R. (2013). *Dyeıng Mechanısms of Polyacrylonıtrıle Fıbers Wıth Basıc (catıonıc) Dyes.* UCTEA The Chamber of Textile Engineer, The Journal of Textiles and Engineer , Sayı:61 Sayfa:41-47

Akkaya, G. (2012). *Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi.* Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır.

Arslan, G. (2013). *Yüzey Modifiyeli Rhizopus Arrhizus Ve Şeker Pancarı Küspesinin Anyonik Ve Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması.* Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

Babürşah, S. (2004). *Tekstil Endüstrisi Atıksularının Gerikazanımı ve Yeniden Kullanılması.*Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü.

Bhangale V. (2001-2002). Theory behind Acrylic Dyeing. UICT'de sunulmuş seminer.

Birgül, A. (2006). *Tekstil Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı.* Yüksek Lisasn Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.

Brik M., Schoeberl P., Chamam B., Braun R., Fuchs W., 2006. *Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor*. Process Biochemistry, 41, 1751–1757.Comparative Study. Global J. Environ. Res., Cilt. 4, s. 175-182.

Crini, G. 2006. *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal*: A review. *Bioresouce Technology,* 97 (9): 1061-1085.

Çelik Okumuş, Z, Doğan, T. (2019). *Removal of Water from Biodiesel with Resin: Isothermal, Kinetic and Thermodynamic Investigation of Adsorption*. European Journal of Science and Technology, (15), 561-570. DOI: 10.31590/ejosat.535977

Delikanlı, N. E. (2013). *Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Biyoreaktör (Mbr) İle Arıtılması ve Renk Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.

Demirbaş, A., 2002, "Fuel Characteristics of Olive Husk and Walnut, Hazelnut, Sunflower, and Almond Shells", Energy Sources, 24, 215–221.

Deniz, F. (2012). *Pinus brutia Ten. Kozalak ve Yapraklarının Bazı Tekstil Boyarmaddelerini Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılmasında Kullanımı.* Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

Derleme (1998). Ankara Üniversitesi Açık Ders Malzemeleri, *Çevre Kirliliği* erişim: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/26098/mod_resource/content/1/CevreKirliligi_Bolum_5.pdf

Dinçyürek, Ö. (2006). *Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması*. Yüksek Lisan Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.

Genç, N. (2008). *Atıksu ve Arıtma Çamurlarının Biyolojik Parçalanabilirliğinin Geliştirilmesinde Ön Arıtımın Önemi*. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 9(1): 15-24.

Gökara, G. (2013*). İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu.* Yüksek Lisans Tezi Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı, Edirne.

Gözükızıl, M. F. (2013). *Tekstil Endüstrisi Atıksularından Fenton Prosesi ve Biyosorpsiyon Yöntemi ile Renk Giderimi ve Örnek Tesis Modeli.* Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine ve İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik.

Gürel, C. (2006). "*Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektrokimyasal Yükseltgeme ile Giderimi*" Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

İleri, B. (2019). *Removal of Methyl Red Dye by Adsorption Process using Modified Fly Ash with Ultrasound Process.*. Research Article, Dokuz Eylul Unıversıty Faculty of Engıneerıng Journal of Scıence and Engıneerıng. DEU FMD 28619, 25-40.

İnce, H. (2014). *Tekstil Endüstrisi Atıksularında İndigo Boyanın Geri Kazanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği, Elazığ.

Kocaer, F. O., Alkan, U. (2002). *Treatment Alternatives for Textile Effluents Containing Dyes*. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 2002 47-55.

KURBANOVA, R., MİRZAOĞLU, R., AHMEDOVA, G., ŞEKER, R., ÖZCAN, E., (1998), Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, 1. Baskı, Konya.

Küçükgül E. Y. (2004). *Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi*. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi. Cilt:6 Sayı:3 s.41-46.

Lin, S.H. ve Peng, C.F. (1994), *Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method*, Water Research, 28, No:2, 277-282.

Machenbach, I. (1998) Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, Membrane Technology, 96, 7-11.

Namal, O. Ö. (2017) *Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması.* Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi Cilt 6(ICOCEE 2017 Özel Sayı) 388-396 2017.

Orbak, İ. (2009). *Aktif Karbon ile Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi.* Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Ozmak, M. (2010). *Biyokütle Atıklardan Aktif Karbon Üretimi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Öden, M. K. (2015). *Renkli Atıksulardan Endüstriyel Atık Malzeme (Liç Atığı) Kullanılarak Adsorpsiyon Sisteminde Boya Giderimi.* Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Konya.

Özdemir, B. (2009). *Aktif Karbon Üretim Sürecinin Termogravimetrik Analiz ile İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, İstanbul.

Patrick, P.J., (1995) "Porosity in Carbons", Edward Arnold, ISBN: 0340544732,209-253,

Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G. (1995) A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone, Textile Chemist and Colorist, 28(1), 31-37.

Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P. 2001. "Remediation of Dyes in

Rudzinski, W., Plazinski, W. (2006). Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second

Seventekin, N., (1998), Boyar Madde Kimyasına Giriş, 1. Baskı, Bornova.

Sevimli, M. F. (2000). *Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama ile Renk Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi.* Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Shore, J., 1990, Historical development and classification of colorants, in colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties, *V.1, Colorants, Society of yers and Colourists,* Bradford, 1-31.

Slokar, Y. M. and Marechal, A.M.L. (1998) Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments, 37(4), 335-356.

Ustabaşı, E. (2016) *İşlenmiş ve Demlenmiş Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyar Maddesi Metilen Mavisini Adsorplama Özellikleri.* Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Edirne.

Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G. (1998) *The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114, 38-41.

Yavuz, Y. (1998). "*Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi*" Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Zeynep ALTUNDAL
Doğum Yeri ve Tarihi	: Diyarbakır, 1982
Lisans Üniversite	: Fizik Öğretmenliği, Dicle Üniversitesi
Y. Lisans Üniversite	: Tezsiz Yüksek Lisans, Dicle Üniversitesi
Elektronik posta	: zeynepaltundal@trakya.edu.tr