



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZO BOYALARININ ZEYTİN ATIĞI (PİRİNA) KULLANILARAK ADSORPSİYON METODU İLE GİDERİMİ

Hatice BOZKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AZO BOYALARININ ZEYTİN ATIĞI (PİRİNA) KULLANILARAK ADSORPSİYON METODU İLE GİDERİMİ

Hatice BOZKAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Celalettin ÖZDEMİR

2012, 56 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR
Yrd. Doç. Dr. Esra YEL
Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPÇI

Bu çalışmada, sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde giderimi çalışılmış ve adsorbent olarak pirina kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde çalkalamalı inkübatör kullanılmıştır. Çalışmanın etkinliğini kanıtlayabilmek üzere süreye, doza, hıza, sıcaklığa ve pH'ya bağlı çalışarak optimum düzeyde en iyi verim elde edilmeye çalışılmıştır. Deneylerde "Metilen Mavisi ve Kristal Violet" boyar maddeleri ile hazırlanan sulu çözeltinin arıtılması için süre (dk), doz (mg), hız (rpm), sıcaklık (^{0}C), pH parametreleri denenmiştir. Çalışma sonucunda Metilen Mavisi için; optimum süre 60 dakika, optimum doz 175 mg/200 ml, optimum hız 250 rpm, optimum sıcaklık 25 ^{0}C, optimum pH 10 olarak bulunmuştur. Kristal Violet için; optimum süre 120 dakika, optimum doz 175 mg/200 ml, optimum hız 200 rpm, optimum sıcaklık 25 ^{0}C,optimum pH 10 olarak bulunmuştur. Deneysel çalışmalardan sonra, optimum koşullarda laboratuar şartlarında elde edilen sulu çözeltinin arıtımı gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da adsorpsiyon işlemine uygun olan izoterm belirlenmiştir. Çalışmalarda Metilen Mavisi için %91, Kristal Violet için %93 verim elde edilmiştir. Çalışma şartlarının optimum olduğu durumlar için kinetik ve termodinamik açısından değerlendirme yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Kristal Violet, Kinetik, Metilen Mavisi, Pirina.

ABSTRACT

MS THESIS

THE REMOVAL OF AZO DYES BY USING OLIVE WASTE (POMACE) AND ADSORPTION METHOD

Hatice BOZKAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN ENVİRONMENTAL ENGINEERING

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Celalettin ÖZDEMİR

2012, 56 Pages

Jury
Assoc.Prof.Dr. Celalettin ÖZDEMİR
Asst.Prof.Dr. Esra YEL
Asst.Prof.Dr. Erkan KALIPÇI

In this study, we use method of adsorption from aqueous solution with removal of dyestuffs and pomace used as adsorpbent. Shaking incubator is used during adsorption test. Optimum level conditions selected to be increase the efficiency of the study according to time, speed, dosage, temperature and pH. During the tests, aqueous solution prepared with dyestuffs which are called "Methylene Blue and Crystal Violet". The required time(min), dosage (mg), velocity (rpm), temperature (^{0}C) and pH parameters tried for purify the solution. At the end of the study we find the optimum conditions for Methylene Blue and Crystal Violet. Optimum conditions for Methylene Blue; time 60 min, dosage 175mg/200ml, velocity 250 rpm, temperature 25 ^{0}C, value of pH 10. Optimum conditions for Crystal Violet; time 120 min, dosage 175mg/200ml, velocity 250 rpm, temperature 25 ^{0}C, value of pH 10. After experimental studies, the aqueous solution purified under optimum laboratory condition. After that, the isoterm was determined which suitable on adsorption. During tests, 91% efficiency achieved for Methylene Blue and 93% efficiency achieved for Crystal Violet. Kinetic and thermodynamic evaluations were mad efor optimum study conditions.

Keywords: Adsorption, Crystal Violet, Kinetic, Methylene Blue, Pomace.

ÖNSÖZ

Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi başlıklı bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans eğitimi bitirme tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmanın başlangıcından beri sürekli bilgi, hoşgörü, anlayış ve yardımlarını esirgemeyerek beni her zaman destekleyen, önerileriyle ve tecrübeleriyle çalışmalarımı yönlendiren, değerli danışman hocam Sn. Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR'e,

Değerli görüş ve önerileri ile çalışmama ışık tutan, bilgi ve önerilerini paylaşan ve çalışmaya yoğun katkıda bulunan Öğr. Gör. Ali ÖZDÖNER'e ve Öğr. Gör. Muhammed Kamil ÖDEN'e,

Bugüne kadar tüm yaşantım boyunca maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen ve gelecekte de yanımda olacaklarına inandığım aileme.

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Hatice BOZKAN
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ **3**

2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı 3
2.2. Tekstil Boyama Atıksuları.....3
2.3. Boya ve Boyar Madde 4
2.3.1. Boyaların sınıflandırılması 4
2.3.2. Boyar maddenin sınıflandırılması 5
2.3.2.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler 6
2.3.2.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler 7
2.3.2.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler 9
2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Gidermede Kullanılan Yöntemler 10
2.5. Adsorpsiyonun Temel Tanımı 11
2.6. Adsorpsiyon Teorisi 12
2.7. Adsorpsiyon Tipleri.....13
2.8. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermleri.....13
2.8.1. Langmuir İzotermi.....14
2.8.2. Freundlich İzotermi.....15
2.8.3. Temkin İzotermi.....16
2.9. Adsorpsiyon Kinetiği.....17
2.9.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model.....17
2.9.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model.....18
2.9.3. Partikül içi difüzyon modeli.....18
2.10. Adsorpsiyon Termodinamiği.....18
2.11. Boya Giderimi ile İlgili Yapılmış Çalışmalar.....20

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....21

3.1. Materyal.....21
3.1.1. Kullanılan boyar maddeler.....21
3.1.2. Kullanılan adsorbent ve özellikleri.....22
3.1.2.1. Pirina nedir?.....22
3.1.2.2. Pirina'nın karakteristik özellikleri ve kullanım alanları.....22
3.2. Deneysel Çalışmalar.....23
3.2.1. Kullanılan alet ve teçhizatlar.....23
3.2.2. Deneyin yürütülüşü.....24

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... 27

4.1. Çalışma Süresinin Etkisi ve Optimum Çalışma Süresinin Belirlenmesi……..27
4.2. Adsorplayıcı Madde Dozunun Etkisi……...29
4.3. Tepkime Sıcaklığının Etkisi…….31
4.4. Karıştırıcı Hızının Etkisi …….....32
4.5. pH'ın Etkisi……...34
4.6. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi……...36
4.7. Metilen Mavisiyle Yapılan Çalışma Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar……...38
4.7.1. Metilen Mavisi için Langmuir İzotermi uygulaması……..39
4.7.2. Metilen Mavisi için Freundlich İzotermi uygulaması ……...39
4.7.3. Metilen Mavisi için Temkin İzotermi uygulaması…..…..40
4.7.4. Metilen Mavisi için adsorpsiyon kinetiği uygulaması……...41
4.7.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli…….41
4.7.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli……..41
4.7.4.3. Partikül içi difüzyon modeli……....42
4.7.5. Metilen Mavisi için adsorpsiyon termodinamiği uygulaması …….....43
4.8. Kristal Violet'le Yapılan Çalışma Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar ……44
4.8.1. Kristal Violet için Langmuir İzotermi uygulaması…….45
4.8.2. Kristal Violet için Freundlich İzotermi uygulaması …….....45
4.8.3. Kristal Violet için Temkin İzotermi uygulaması ……...46
4.8.4. Kristal Violet'e ait kinetik uygulaması …….....47
4.8.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli…….47
4.8.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli…….....47
4.8.4.3. Partikül içi difüzyon modeli……48
4.8.5. Kristal Violet için adsorpsiyon termodinamiği uygulaması……..49

5. SONUÇLAR 50

6. KAYNAKLAR 51

ÖZGEÇMİŞ 56

SİMGELER VE KISALTMALAR

ADMI **:**Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi

AKM **:** Askıda katı madde

BOİ **:** Biyokimyasal oksijen ihtiyacı

CI **:** Color ındex

Cl^- **:** Klorür iyonu

Cl_2O **:** Diklor monoksit

ÇKM **:** Çözünmüş katı madde

KOİ **:** Kimyasal oksijen ihtiyacı

Fe **:** Demir

$FeCl_3$ **:** Demir 3 klorür

$FeSO_4$: Demir sülfat

H_2O_2 : Hidrojen peroksit

Kj **:** Kilojul

KV **:** Kristal Violet

$KMnO_4$ **:** Potasyum permanganat

KOI **:** Kimyasal oksijen ihtiyacı

Mn **:** Mangan

MM **:** Metilen Mavisi

Mg/lt **:** Miligram/litre

NaCl **:** Sodyum klorür

NaOCl **:** Sodyum hipoklorit

O_3 **:** Ozon

OH^- **:** Hidroksil iyonu

PAC **:** Toz aktif karbon

S **:** Kükürt

TÇK : Toplam çözünmüş katı

TOK **:** Toplam organik karbon

UNEP **:** Birleşmiş Milletler Çevre Programı

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışına bağlı olarak artan yaşamsal ihtiyaçlar, beraberinde endüstriyel gelişmeleri de getirmektedir. İnsanoğlunun yaşam standartlarını yükseltmek amacıyla gerçekleştirilen endüstriyel faaliyetler neticesinde, çevre sağlığına önemli ölçüde zarar veren kirlilikler oluşmaktadır. Bu kirliliklerin önemli bir kısmını zehirli ağır metaller ve boyar maddeler oluşturmaktadır.

Boyar maddelerin, çeşitli endüstrilerde (tekstil, plastik, deri, kozmetik vb.) kullanım alanlarının artması, oluşan atıksuların renk yükünün artmasına neden olmaktadır. Bu atıksuların arıtılmadan deşarj edilmesi, alıcı su ortamının estetik görünümünü bozmakta ve sucul yaşamda tahribata neden olmaktadır. Alıcı su ortamlarıyla insan bünyesine ulaşabilen bu atıksuların insanlar üstünde de kanserojenik ve toksik etkileri vardır.

Renk, atıksu deşarjında mevcut standartlara göre sınırlayıcı bir parametre olmamakla birlikte estetik açıdan bir problem yarattığı gibi, suyun yeniden kullanım imkanını da kısıtlamaktadır (Gönder ve Barlas, 2005). Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından verilmiş olan kıyısal deşarj standardında renk için açık denizlere deşarj sırasında maksimum 1:40 seyrelmede renk oluşmaması, kapalı alanlarda ise 1:20 seyrelmede renk oluşmaması istenmektedir (Pala, 1998). Avrupa Birliği ülkelerinde ise Avrupa Normu EN ISO 7887 çerçevesinde endüstriyel atıksular için de renk parametresi ve sınırları verilmektedir (Barlas, 1999).

Boya içeren atıksuların arıtılması için biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı birçok yöntem kullanılmaktadır (Mahramanlıoğlu ve Arkan, 2002). Kullanılan bu yöntemler; Anerobik arıtım (Kaykıoğlu ve Debik, 2006), Flokülasyon/Koagülasyon (Stephenson ve Sheldon, 1996), Adsorpsiyon (Özcan ve ark. 2007; Mahramanlıoğlu ve Arkan, 2002), Biyosorpsiyon (Aksu ve Tezer, 2005), Ultra Filitrasyon (Calabro ve ark., 1991), Ozon (O_3) (Kocaer ve Alkan, 2002), Fenton Prosesi (Gönder ve Barlas, 2005; Alaton ve Teksoy, 2007), Elektrokoagülasyon (Eyvaz ve ark., 2006), İyon değişimi (Kocaer ve Alkan, 2002) şeklinde sıralanabilir. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atıksulardan renk giderimi için en uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır.

Adsorpsiyon, boyaların, pigmentlerin ve diğer renk veren maddelerin giderimi için etkili ve ekonomik bir yöntemdir (Akbal, 2005). Atıksu içerisinde bulunan moleküller, adsorbent yüzeyine bağlanırlar, bu etkileşim; adsorpsiyon karakteristikleri

ve fiziksel özellikler terimleri ile açıklanabilir. Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek yüzey alanı, mikroporoz yapısı ve yüksek derecedeki yüzey reaktivisi ile en sık kullanılan adsorbenttir, fakat kullanımı ile ilgili bazı problemler vardır. Aktif karbon pahalıdır ve rejenerasyon için kullanılan solüsyonların işletim maliyetini arttırması bu boyaların adsorpsiyonu için daha ucuz ve kolay elde edilebilen materyallerin araştırılması sonucunu doğurmuştur (Özcan ve Özcan, 2004a). Bu nedenle, akışkan solüsyonlardan tekstil boyalarının arıtılması için, düşük maliyetli, yeni, bölgesel olarak uygulanabilen adsorbentler aktif karbon yerine alternatif olarak kullanılmaktadır (Özcan ve ark., 2007).

Rengin, atıksulardan ucuz adsorbentler ile giderilmesi için yapılan araştırmalarda; zeolit, bentonit, montomorillionit, sepiyolit, smektit gibi killerin (Özcan ve Özcan, 2004a ; Benkli ve ark., 2005; Baskaralingam ve ark., 2006; Kılınç Alpat ve ark., 2008), ponzanın (Akbal, 2005), zirai atıklar ve fermentasyon atıklarının (Aksu ve İsoğlu, 2006), kömürün (Mahramanlıoğlu ve Arkan, 2002), dip külü ve uçucu külün (Dinçer ve ark., 2007), talaşın ve kumun (Rauf ve ark., 2008) adsorbent olarak kullanıldığı bilinmektedir. Kullanılan materyallerin tümünün kolay bulunabilir olması, yenilenebilir olması, bölgesel olarak uygulanabilir olması ve düşük maliyetli olması gibi önemli avantajları vardır.

Bu tez çalışmasında sulu çözeltiden boyar maddelerin giderilmesi için adsorbent olarak zeytinyağı endüstrisi katı atığı olan pirina kullanılmıştır. Seçilen bu ham materyal, ülkemizde ve bölgesel olarak bol miktarlarda bulunduğu için temini ucuzdur. Bu hammadde bir başka endüstrinin atığı olmasından dolayı da, yararlı kullanım alanlarının araştırılması ve neticesinde kullanımının artması ülke ekonomimize de katkı sağlayacaktır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı

Tekstil, doğal ve yapay liflerin önce eğrilerek düzgün ve kesintisiz bir ipliğe, sonra dokunarak kumaş, bez, halı vb. ürünlere dönüştürülmesini kapsayan işlemler dizisidir. Tekstilin hammaddesi doğal ve yapay liflerdir.

Doğal lifler elde edildikleri doğal kaynaklara göre üç kategoride incelenir:

- Bitkisel Lifler : Pamuk , keten, jüt, kenevir
- Hayvansal Lifler : Yün, ipek, tiftik
- Mineral Lifler : Asbest (amyant)

Asbest veya diğer adıyla amyant, 2-5 cm uzunluğunda ipek gibi parlak ve yumuşak lifler halinde dizilebilen tek mineraldir. İplik gibi eğrilip dokunabilen veya örülebilen bu lifler çok yüksek sıcaklıklarda bile erimediğinden itfaiyeci elbisesi, fırın eldivenleri gibi ısıya dayanıklı malzemelerin yapımında kullanılır.

Bunun yanında bilinen doğal liflerin niteliğini ve üretimini artırmak için çeşitli kimyasal maddelerle üretilen naylon, orlon, terilen gibi ticari marka adlarıyla tanınan ve bugün yüzlerce çeşidi üretilmiş olan sentetik lifler de vardır. Sentetik lifler günümüzde tekstilin hammaddesi olarak oldukça rağbet görmüşlerdir. Ülkemizde ve Dünya'da tekstil endüstrisi, liflerin kullanım şartlarına ve özelliklerine göre 3 dala ayrılır (Tünay, 1996):

- Yünlü Tekstil Endüstrisi
- Pamuklu Tekstil Endüstrisi
- Sentetik Tekstil Endüstrisi

2.2. Tekstil Boyama Atıksuları

Atıksu hacmi ve bileşimi göz önüne alındığında tekstil endüstrisinin çevresel açıdan en kirletici endüstrilerden birisi olduğu görülmektedir. (Vandevivire ve ark., 1998). Klasik atıksu arıtımının yanında tekstil boyama endüstrisi atıksuyunun temel karakteristiği olan rengin giderilmesi için ilave tedbirler gerekmektedir. Çünkü klasik arıtma tesisleri atıksuyun rengini uzaklaştırmada ancak kısmi başarı sağlayabilmektedir (Aniş ve Eren, 1998). Tekstil boyahanelerinde oluşan renkli atıksuyun bazı boyar maddeler takdirinde toksik özellik göstermesi riskinin yanında estetik kaygılardan

dolayı da renginin uzaklaştırılmasına çalışılmaktadır. Atıksuda kalan boyar madde düşük bir toksite gösterir, aslında atıksulara uygulanan renk limitleri toksite kaygılarından değil estetik kaygılardan doğmuştur (O'Neill ve ark., 1999). Bununla birlikte atıksudan nehirlere geçen rengin günışığını filtrelemesi ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır (Aniş ve Eren, 1998).

2.3. Boya ve Boyar Madde

Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlaması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denilmektedir. Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere ise 'boyar madde' denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyar madde değildir.

2.3.1. Boyaların sınıflandırılması

Boyalar için en iyi bilinen uluslararası sınıflandırma sistemi Colour Index'tir (Renk İndeksi). "Society of Dyers and Colourists" tarafından 1924'te bulunmuştur. Bu sınıflandırmada ilk olarak boyaların uygulama özelliklerine göre tanımlanan jenerik isimler altında toplanır ve kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre de CI numarası atanmaktadır. Boyalar kimyasal özelliklerine göre veya uygulama metoduna göre sınıflandırılabilir. Çizelge 2.1'de her bir kimyasal sınıf ile uygulama sınırları arasındaki dağılım gösterilmektedir (O'Neill ve ark., 1999).

Çizelge 2.1. Society of Dyers and Colourists izniyle her bir kimyasal sınıf uygulama sınırları arasındaki dağılım (%)(Shore, 1990)

Kimyasal Sınıf	Asit	Baz	Direct	Dispers	Reaktif	Vat
Akridin		92		4		
Amino-Keton	11			40	3	30
Antra-Kuinon	15	2		25	4	36
Azin	39	39				
Formazan	70				30	
İndigoid	2					81
Metal karışımlı Azo	65		10		12	
Methine		71		23		
Nitro,Nitroso	31	2		48		
Oksazin		22	17	2	10	
Phthlol-Cyanin	14	4	8		43	3
Quino-Phthalone	30	20		40		
Stilben			98			
Tiyazin		55				25
Tiyazol		5	95			
Üçlü metan	35	22	1	1		
Metalsizleştirilmiş Azo	20	5	30	12	10	
İksantat	33	16			2	
Toplam	365	355	259	195	114	175

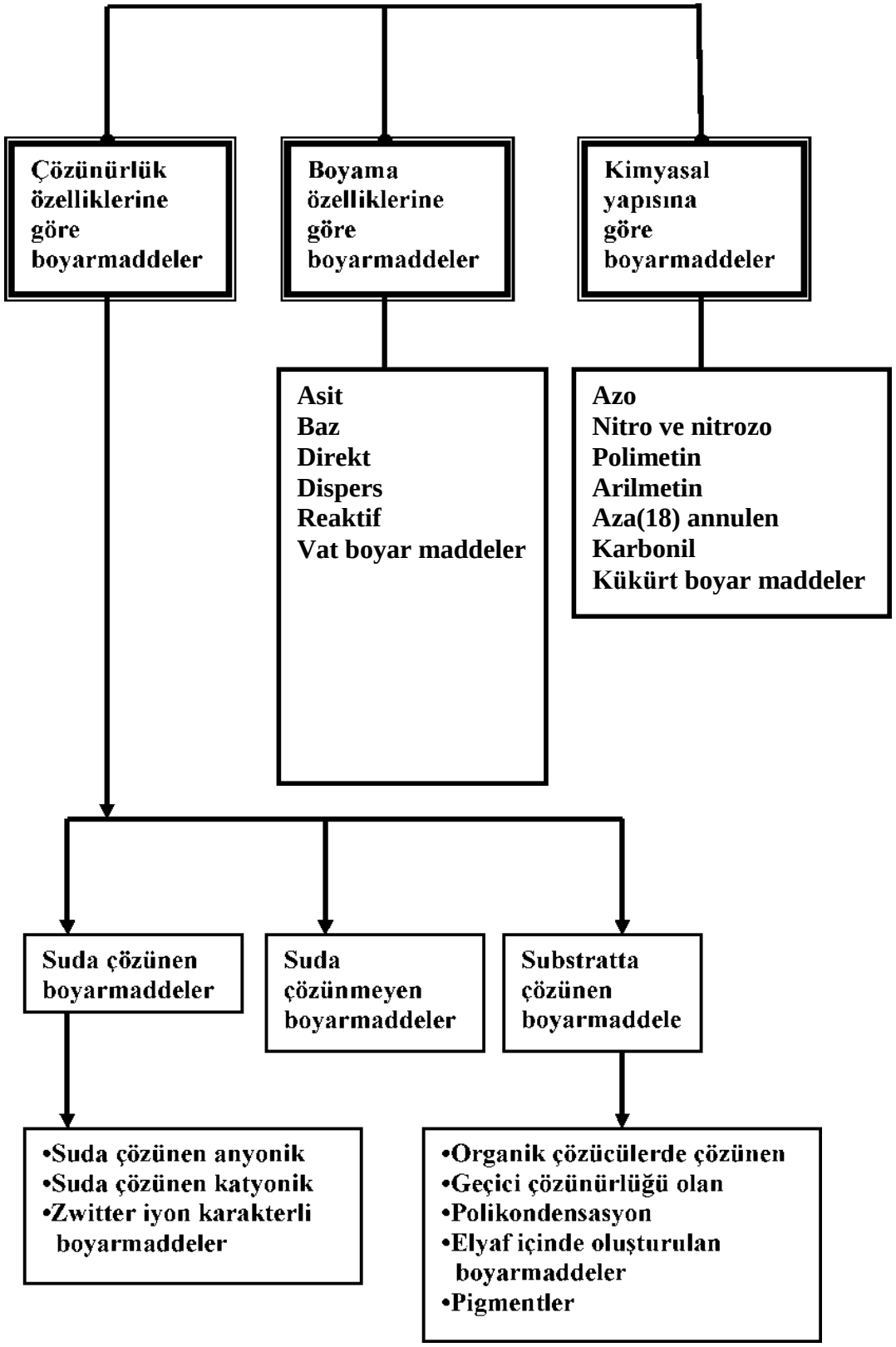
2.3.2. Boyar maddenin sınıflandırılması

Boyalar birinci bileşen olarak boyar maddeleri ve ikinci bileşen olarak bağlayıcıları içerirler. Boyar madde pigmentleri dekoratif ve koruyucu özelliklere sahiptirler. Buna karşılık bağlayıcılar (reçine veya polimerler) pigment taneciklerini birlikte tutmaya ve bunları yüzeye bağlamaya yararlar (Achkar, 1989).

Boyar maddelerin sınıflandırılmasında; çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınabilir (Özcan ve Ulusoy, 1984). Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir.

Boyar maddeler farklı özellik ve kimyasal yapılarına bağlı olarak kendi aralarında gruplar halinde Şekil 2.1'deki gibi sınıflandırılmıştır.

BOYAR MADDELER



Şekil 2.1. Boyar madde sınıflandırması (Özcan, 1978)

2.3.2.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler; suda çözünenler ve suda çözünmeyenler ve substratta çözünen boyar madde olmak üzere üçe ayrılırlar.

Suda çözünen boyar maddeler: Boyar madde molekülü, en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddelerinin suda çözünen grup içermediği durumlarda da, çözünürlüğü sağlamak amacıyla bu grup, boyar madde molekülüne sonradan eklenebilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır:

I- Anyonik suda çözünen boyar maddeler

II- Katyonik suda çözünebilen boyar maddeler

III- Zwitter iyon karakterli boyar maddeler (Başer ve İnanıcı, 1990)

Suda çözünmeyen boyar maddeler: Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

Substratta çözünen boyar maddeler:

I. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler
II. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler
III. Polikondensasyon boyar maddeler
IV. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler
V. Pigmentler (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.3.2.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Bu sınıflandırmada, boyama teknolojisinde boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemle elyafı boyadığına bakılır ve boyar maddenin sınıflandırılması boyama özelliklerine göre yapılır (Dikmen, 1998). Boyama özelliklerine göre boyar maddeler; asit, baz, direkt, dispers, reaktif, vat boyar maddeleri şeklinde sınıflandırılabilirler.

- ✓ Asit boyar maddeler:

Molekülünde bir yada birden çok sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerirler. Renkli bileşen boyar madde anyonudur ve anyonik sınıfa girerler. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasına yararlar (Dikmen, 1998; Özcan ve Ulusoy, 1984).

- ✓ Baz boyar maddeler:

Bunlar organik bazların hidroklorürleri şeklinde veya asetat tuzları şeklindedir. Yani renkli kısım katyondur. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik olarak etki ettiklerinden sulu çözeltide boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla, elyaf-boyar madde tuzunu meydana getirir (Dikmen, 1998; Özcan ve Ulusoy, 1984). Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetidir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla boyama yapılır. 80-90 °C'de polyakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyarlar ve kumaştan ayrılmazlar (Dikmen, 1998; Özcan ve Ulusoy, 1984).

- ✓ Direkt(Suptansif) boyar maddeler:

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Pek çoğu yapı bakımından azo-boyar maddeleri grubuna girer (Dikmen, 1998; Özcan ve Ulusoy, 1984). Direkt boyar maddelerin ucuz olmaları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bazıları ise kağıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar (Dikmen, 1998; Özcan ve Ulusoy, 1984).

- ✓ Dispers boyar maddeler:

Amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat içine difüzyon oldukça yavaştır. Dolayısıyla boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değildir (Dikmen, 1998).

- ✓ Reaktif boyar maddeler:

Elyaf üzerine kimyasal kovalent bağ ile bağlanan bu boyar maddeler selülozik elyaf, yün, ipek, poliamid boyamada kullanılırlar. Boyama sürekli, yarı sürekli yapılabilir (Dikmen, 1998).

- ✓ Vat(Küpe) boyar maddeleri:

Küpe boyar maddeler moleküllerinde en az iki oksijen atomu ihtiva eden bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Bunlar suda çözünmezler; fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfit gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüşürler. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanmasında

kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı mukavemetleri oldukça yüksektir (Dikmen, 1998; Özcan ve Ulusoy, 1984).

2.3.2.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler; azo, nitro ve nitrozo, polimetin, arilmetin, boyar maddeleri şeklinde sınıflandırılabilirler.

I. Azo boyar maddeleri

II. Nitro ve nitroso boyar maddeleri

III. Polimetin boyar maddeleri

IV. Arilmetin boyar maddeleri

V.Aza (18) annulen boyar maddeleri

VI. Karbonil boyar maddeleri

VII. Kükürt boyar maddeleri (Başer ve İnanıcı, 1990)

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların karakteristik özellikleri (EPA, 1997)

Boya Sınıfı	Tanımı	Metodu	Uygulanacağı Elyaf Tipi	Fikasyon (%)	Oluşturduğu Kirleticiler
Asit	Suda çözünebilen anyonik bileşikler	Boya banyosu, yuvarlak tekneler, sürekli boyama (halı)	Yün, naylon	80-93	Renk, organik asitler, fikse edilmeyen boya artıkları
Baz	Suda çözünebilir, çok parlak boyalar	Boya banyosu, yuvarlak tekneler	Akrilik, bazı polyesterler	97-98	N/A
Direkt	Suda çözünebilir, anyonik bileşikler, selülozik elyafa direkt uygulanabilir	Boya banyosu, yuvarlak tekneler, sürekli boyama	Pamuk, rayon (suni ipek)-diğer selülozikler	70-95	Renk, tuz, fikse edilmeyen boya artıkları, karyonik fikasyon kimyasalları, yüzey aktif maddeler, köpük kırıcılar, düzgünleştirici, rearder ve apreleme kimyasalları, seyrelticiler
Dispers	Suda çözünemez	Boya banyosu (yüksek ısıda sürekli boyama)	Polyester, azetat, diğer sentetikler	80-92	Renk, organik asitler, taşıyıcılar, fosfitler, düzgünleştiriciler, köpük kırıcılar, ağartıcılar, parlaklaştırıcılar, dispers artlar, seyrelticiler
Reaktif	Suda çözünebilir, anyonik bileşiklerdir. En geniş, boya sınıfıdır.	Boya banyosu, yuvarlak tekneler, fular soğuk besleme yöntemi, sürekli boyama	Pamuk, diğer selülozikler, yün	60-90	Renk, tuz, alkalinite, fikse edilmeyen boya artıkları, yüzey aktif maddeler, köpük kırıcılar, seyrelticiler, apreleme kimyasalları
Vat	En eski boyalar, kimyasal olarak daha kompleks, suda çözünmez	Boya banyosu, bobinde boyama, sürekli boyama	Pamuk, diğer selülozikler	80-95	Renk, alkalinite, oksidan ve maddeler, indirgen maddeler

2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Gidermede Kullanılan Yöntemler

Boyahane atıksularından rengin giderimi, tekstil boyama endüstrisinde karşılaşılan en önemli problemlerden biridir. Bu tekstil atıksularının arıtılması için kullanılan çeşitli fiziksel, kimyasal, biyolojik, arıtım metotları vardır (Özcan ve ark., 2007). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler; oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtım, fiziksel yöntemler; adsorpsiyon, membran filitrasyonu ve iyon değişimi, biyolojik yöntemler ise; aerobik arıtım, anaerobik arıtım ve biyosopsiyon olarak sayılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002). Biyolojik arıtmadaki sınırlı renk giderimi

temel olarak yumaklaştırma ve aktif çamurdaki askıda katı maddelere adsorpsiyon ile gerçekleşir (Ölmez ve ark., 2003). Azo, antraquinon ve indigo çekirdeğine sahip sentetik boyalar doğada hidrofilik olmaları nedeniyle mikrobiyal parçalanmaya dirençli olduklarından konvansiyonel aerobik yöntemlerle ayrıştırılamamaktadırlar (Sponza ve ark., 2000; Manu ve Chaudhari, 2002). Anaerobik arıtımla ise, azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Kimyasal koagülasyonda kimyasal ilavesi sonucu istenmeyen reaksiyonların meydana gelmesiyle ekstra kirlilik ve fazla çamur oluşur (Lin ve Chen, 1997). Oksidasyon yöntemlerinin uygulanmasını sınırlayan faktör ise toksik yan ürünlerin oluşma potansiyelidir. Diğer bir fiziksel metot olan membran filtrelerde, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı gibi dezavantajlar söz konusudur. İyon değiştiriciler için en büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir (Kocaer ve Alkan, 2002). Adsorpsiyon, boyaların, pigmentlerin ve diğer renk veren maddelerin giderimi için ve de BOİ kontrolü için etkili ve ekonomik bir yöntemdir (Akbal, 2005). Adsorpsiyonun bu geleneksel arıtım metotlarına göre özellikle çevresel bakış açısından önemli avantajları vardır (Özcan ve ark., 2007).

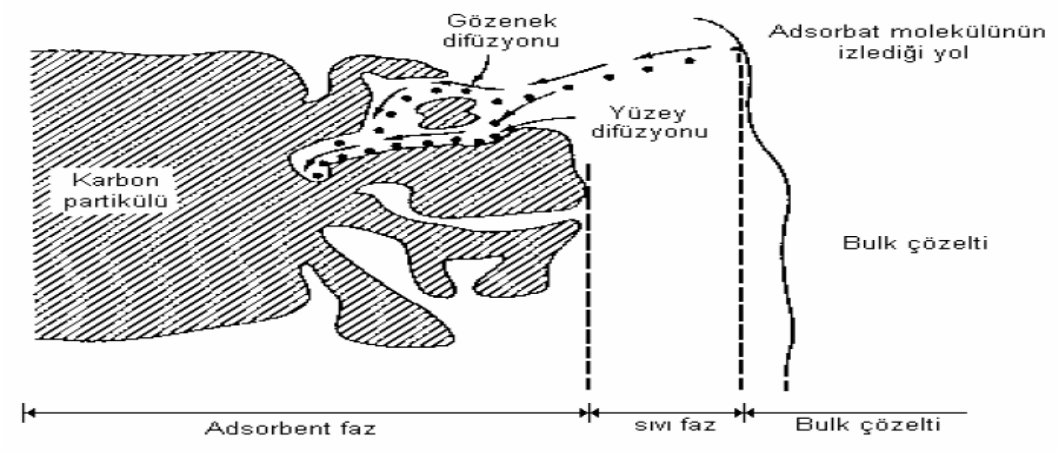
2.5. Adsorpsiyonun Temel Tanımı

Adsorpsiyon, bir yüzey veya yüzey ara kesiti üzerinde kirletici maddenin birikimi ve derişiminin artması olayıdır. Su ve atıksu arıtımında adsorpsiyon bir sıvı ile bir katı arasında gerçekleşmektedir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan veya adsorbat, yüzeyinde tutan maddeye de adsorban veya adsorbent denir. Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak olan maddenin çözücüden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Bu sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük, adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı-sıvı fazdaki maddelerinin konsantrasyonları arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki konsantrasyonları arasındaki adsorpsiyon verimi açısından önem taşır (Akgün, 1999). Çevre mühendisliği uygulamalarında daha çok fiziksel adsorpsiyon kullanılır (Keskinler ve ark., 1994).

2.6. Adsorpsiyon Teorisi

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Suda içinde bulunan polar olmayan çözünmüş moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorbent yüzeyi ıslanır (Clark ve Lykins, 1989).

Kirletici maddelerin, adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözeltiden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya "film difüzyonu" denir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro gözeneklerdeki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise "gözenek difüzyonu" denir. Dördüncü aşamada ise, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir. Eğer adsorpsiyon hızı artırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorbent-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış olur. Ancak karıştırma işlemi, adsorbentin gözeneklerdeki difüzyonunu hızlandırmamaktadır (Clark ve Lykins, 1989).



Şekil 2.2. Gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma

Moleküllerin adsorpsiyonu film difüzyonla da taşınabilir. Adsorbent, adsorbenti çevreleyen suyun durağan sınır tabakası boyunca (hidrodinamik sınır tabakası) su geçişi esnasında moleküler difüzyonla taşınacaktır. Kirletici moleküllerin adsorbent gözeneğine geçişi ise; adsorbent hidrodinamik sınır tabakasından geçtikten sonra

adsorpsiyona elverişli adsorbent gözeneklerine geçer. Çözelti boyunca moleküler difüzyonla partiküller arası geçiş olur (gözenek difüzyonu) veya adsorpsiyon olduktan sonra adsorbe edici yüzey alanı boyunca yüzey difüzyonu olur (Şencan, 2001; Kobya, 2004).

Adsorpsiyonda, geçiş mekanizması tamamlandıktan sonra adsorbent ve adsorbat arasında adsorpsiyon bağı oluşur. Bu adım fiziksel adsorpsiyonda son derece hızlıdır. Eğer adsorpsiyon, molekülün yapısını değiştirecek bir kimyasal tepkimeyle beraber geliyorsa, kimyasal tepkimenin hızı difüzyon hızından küçük olacağından, giderim hızını kimyasal tepkime kontrol edecektir (Kobya, 2004).

Adsorpsiyon kinetiklerinde taşınımı, dolayısıyla giderim oranını kontrol edecek olan 1. adım en yavaş adımdır (Kobya, 2004). Türbülans akımda giderim hızı çoğu zaman film difüzyonu ve por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. İlk aşamada film difüzyonu hızı sınırlamakta olup, adsorbentin gözenekleri içerisinde birikmektedir. Sonuçta gözenek difüzyonu hızı kontrol edecektir. (Şencan, 2001; Kobya, 2004).

2.7. Adsorpsiyon Tipleri

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik, suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir. Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbente doğru elektriksel çekimi, Van Der Walls çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla fiziksel, kimyasal, biyolojik ve iyonik adsorpsiyondur (Tsezos ve Veolesky, 1981).

2.8. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit

sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermlerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur (Şencan, 2001).

Adsorpsiyon izotermi Çevre Mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak su ve atıksulardaki kirleticiler için adsorpsiyon davranışını tanımlamakta kullanılmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile su ve atıksuda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbentin verilen atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbentin adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorplayıcı içindeki adsorbentin ömrünü tahmin etmede kullanılır (Gül, 2001).

İzoterm, çeşitli miktarlardaki karbonun veya farklı konsantrasyonlardaki atıksuyun sabit miktardaki su numunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir (Aksu ve Tezer, 2005). Adsorplayıcının en önemli özelliklerinden birisi birikebilecek yani adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e (birim adsorbent üzerinde biriken (madde miktarı) ile C_e (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genel olarak adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı derişimle artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir.

Adsorpsiyon izotermlerinin deneysel sonuçlarının açıklanması için iki veya üç parametreli modeller geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleridir.

2.8.1. Langmuir İzotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorbent üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı şeklinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır

(Langmuir, 1916; Kobya, 2004; Ho ve ark., 2005; Allen ve ark., 2004; Jumasiah ve ark., 2005).

Langmuir adsorpsiyon izotermi ampiriktir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q = \frac{x}{M} = \frac{q_m.C}{K+C} \qquad (2.1)$$

Burada;

q: İyonun katı faz konsantrasyonu(mg /gr adsorbent)

x: Sıvı fazdan uzaklaştırılan veya katı faza transfer edilen iyon miktarı (mg)

M: Adsorbent miktarı (gr)

X/M: İyonun katı faz konsantrasyonu(mg /gr adsorbent)

q_m: İyonun katı fazdaki max. konsantrasyonu(mg /gr adsorbent)

C: İyonun sıvı fazdaki denge konsantrasyonu(mg/l)

K: Doygunluk sabiti (Langmuir sabiti)(mg/l)

Yukarıdaki formül doğrusallaştırıldığında;

$$1/q = 1/q_m + K/q_m \ . \ 1/C \qquad (2.2)$$

1/q'ya karşı 1/C grafiğe geçirildiğinde elde edilen grafikten q_m ve K bulunur.

2.8.2. Freundlich İzotermi

Yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasındaki etkileşimlerin meydana gelmesi sebebiyle bazı sistemler Langmuir İzoterm denkleminden sapma gösterir. Freundlich İzoterm denklemi sınırlı bir derişim aralığında adsorplanmış madde miktarı ile derişim arasındaki ilişkiyi ifade eder ve aşağıdaki gibi gösterilebilir (Moral, 2006).

$$q_e = K_f \ . \ C_e^{\ (1/n)} \qquad (2.3)$$

Burada;

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit (Deneysel olarak hesaplanır)(L/g)

n: Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal hale getirildiğinde:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (2.4)$$

olur.

$\log q_e$'nin log C_e'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası log K_f'yi ve eğimi de 1/n'i vermektedir. 1/n heterojenite faktörüdür ve 0-1 Aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir İzotermine göre daha iyidir (Aksu, 2001).

2.8.3. Temkin İzotermi

Temkin ve Pyzhev (1940) bazı dolaylı adsorplanan/adsorplanan etkileşimlerinin adsorpsiyon izotermlerine etkilerini gözönünde bulundurmuşlar ve bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir. Temkin izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (a_t.C_e) \quad (2.5)$$

eşitlik doğrusallaştırıldığında;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln a_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.6)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte RT/b = K_T şeklinde tanımlanır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$q_e = K_T \ln a_t + K_T \ln C_e \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte;

Ce: Denge konsantrasyonu (mg/L)

b : Temkin izoterm sabiti (dm^3/mg)

R: Gaz sabiti (J/mol K)

T: Sıcaklık (K)

a_t: Toth sabiti (L/g)'dır.

q_e değerleri, ln C_e'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrudan a_t ve K_T sabitleri bulunur.

2.9. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbatın adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirtmek için kullanılmaktadır. Bu nedenle ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller, yalancı birinci derecen kinetik modeli, yalancı ikinci derecen kinetik model ve partikül içi difizyon modeli olmak üzere üç sınıfta incelenebilir.

2.9.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren, 1898; Acemioğlu, 2004).

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_{1,ad} / 2{,}303).t \qquad (2.8)$$

Burada, q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dak^{-1}) , t temas süresidir. Hız sabiti k_1, log (q_e–q_t)'nin t'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır, teorik q_e değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanır.

2.9.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S.Ho tarafından geliştirilmiştir. Bu model aşağıdaki şekilde ifade edilir (Ho ve Mckay, 1999).

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$t / q_t = (1 / k_2 q_e^{\,2}) + (t / q_e) \qquad (2.9)$$

Burada q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 hız sabitidir (g/mg.min). Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 q_e^{\,2}$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/ q_t 'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin kesişim ve eğiminden hesaplanır.

2.9.3. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir. Aşağıdaki gibi ifade edilir (Weber ve Morris, 1963; Doğan ve Alkan, 2003).

$$q_t = k_i \, .t^{1/2} + C \qquad (2.10)$$

Burada, k_i partikül içi difüzyon hız sabiti ($mg/g.min^2$), C adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i, q_t'nin $t^{1/2}$'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır. C ise kesişim değerine eşittir.

Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

2.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilmesi) için aşağıdaki denklemde ΔH değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996; Nollet ve ark., 2003).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (2.11)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi(kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Gaz sabiti(8.314 J/molK)

k_c : Denge sabiti

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = C_a / C_e \qquad (2.12)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibss serbest enerjisi bulunur (Dakiky ve ark., 2002).

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c \qquad (2.13)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, ln K_c değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi $\Delta H^{0'}$ı ve kesişim noktası da ΔS^0'i verecektir (Nollet ve ark., 2003).

$$\ln K_c = (\Delta S^0 - \Delta H^0 / R) \times 1/ T \qquad (2.14)$$

$\Delta H^{0\ '}$ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibss serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir.

2.11. Boya Giderimi ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Özdemir (2008), tarafından yapılan çalışmada Metilen Mavisi model boya çözeltisi hazırlanarak melamin-formaldehit-üre reçinesi adsorban olarak seçilmiş ve optimum koşullarda deri sanayi atıksularının boya ve renkten arıtılıp çevreye deşarj edilmesi sağlanmıştır.

Eren ve Aniş (2006), tarafından tekstil atıksularının ozonlama ile renk giderimi için bir çalışma gerçekleştirilmiş ve çalışma şartlarından, düşük ve yüksek pH'larda nötr ortama göre daha yüksek verim alındığı, mekanik karıştırmanın kütle transferini artırarak verimi yükselttiği, ozon dozundaki artışın etkinliği artırdığı ve sıcaklığın artmasıyla ozon çözünürlüğünün azalmasına karşın reaksiyon hızının arttığı verimin çok fazla değişmediği görülmüştür.

Kapdan ve Kargı (2000)'nın, yapmış olduğu çalışma ile toz aktif karbona alternatif olabilecek ucuz adsorbanların renk giderim kapasiteleri incelenmiş, odun külünün PAC'a alternatif adsorban olabileceği bulunmuştur.

Nas (2006), sepiyolit, uçucu kül ve alumina gibi adsorbentler kullanarak Remazol Turkuaz Mavisi G–133 (RTM) boyası üzerine giderim verimlerini araştırmış ve Remazol Turkuaz Mavisi boyasının gideriminde kullanılan adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin değerlerini literatürdeki değerlerle karşılaştırmış ve bu adsorbentlerin iyi bir potansiyele sahip olduğunu görmüştür.

Özdemir ve ark. (2011), sentetik tekstil atıksularından renk giderimi için Fenton ve Sono-Fenton oksidasyonu süreçlerini kullanarak yaptıkları çalışmada, Fenton oksidasyonu ile %89,9, Sono-Fenton oksidasyonu ile %91,8'lik giderim verimi elde etmişler, yaptıkları çalışmaya göre en iyi verimi Sono-Fenton oksidasyonu ile sağlandığını görmüşlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

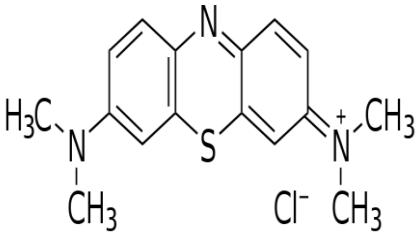
3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan boyar maddeler

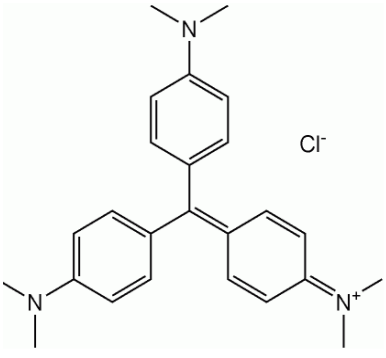
Bu çalışmada; renk verici boyar madde olarak bazik boyar maddelerden Metilen Mavisi (MM) ve Kristal Violet (KV) kullanılmıştır. Bu boyar maddeler Merck Kimyasal'dan temin edilmiştir. MM ve KV'ye ait özellikler Çizelge 3.1'de verilmiştir. MM ve KV'ye ait açık formüller ise Şekil 3.1'de verilmiştir. Boya çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. pH ayarlamalarında, seyreltik hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Boyar maddelerin özellikleri (http://en.wikipedia.org)

Boyar Madde	Kapalı Formülü	Molekül Ağırlığı(g/mol)	CAS Numarası
Metilen Mavisi	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	319,85	61-73-4
Kristal Violet	$C_{25}N_3H_{30}Cl$	407,979	548-62-9



Şekil 3.1. a) Metilen Mavisi açık formülü



b) Kristal Violet açık formülü

3.1.2. Kullanılan adsorbent ve özellikleri

3.1.2.1. Pirina nedir?

Pirina zeytinyağı üretiminden geriye kalan zeytin çekirdeği ve posasından oluşan bir katı atıktır. Zeytinyağı fabrikalarının bir atığı olduğundan Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütledir. Zeytinyağı üretim teknolojisine göre %2-12 yağ içeren "ham pirina", yağı alındıktan sonra "yağsız pirina" adını almaktadır.

3.1.2.2. Pirina'nın karakteristik özellikleri ve kullanım alanları

Ham Pirina'nın (Alperujo) temel karakteristikleri Çizelge 3.2'de gösterilmektedir (Cegarra ve ark., 2000).

Çizelge 3.2. Ham Pirina'nın (Alperujo) temel karakteristikleri

Parametreler	**Miktar aralığı**
Nem (%)	55,6-74,5
pH(suda)	4,86-6,45
Elektriksel iletkenlik (dSm^{-1})	0,88-4,76
Organik madde (gKg^{-1})	848,9-976,0
Lignin (gKg^{-1})	323,0-556,5
Selüloz (gKg^{-1})	140,2-249,0
Hemiselüloz (gKg^{-1})	273,0-415,8
Toplam organik karbon (gKg^{-1})	495,0-539,2
Toplam Azot (gKg^{-1})	7,0-18,4
C/N oranı	28,2-72,9
Toplam yağ (gKg^{-1})	77,5-194,6
Suda çözülebilir karbonhidratlar (gKg^{-1})	12,9-164,0
Suda çözülebilir fenoller (gKg^{-1})	6,2-23,9
Fosfor (gKg^{-1})	0,7-2,2
Potasyum (gKg^{-1})	7,7-29,7
Kalsiyum (gKg^{-1})	1,7-9,2
Magnezyum (gKg^{-1})	0,7-3,8
Sodyum (gKg^{-1})	0,5-1,6
Demir (gKg^{-1})	78-1462
Bakır (gKg^{-1})	12-29
Mangan (gKg^{-1})	5-39
Çinko (gKg^{-1})	10-37

Pirina hayvan yemi katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır. Besin değeri olarak 1,6 kg Pirina 1 kg kepeğe karşılık gelmektedir. Toksik madde içermeyen ve organik madde içeriği yüksek olan kompostlanmış Pirina bahçe bitkilerinin yetiştirilmesinde ve toprağın güçlendirilmesinde kullanılmıştır (Paredes ve ark., 2001). Pirina'dan fermantasyon yoluyla lipase enzimi elde edilmektedir. Hidroliz edildikten sonra destile edilerek aktif karbon, metanol ve asetik asit elde edilmiştir (Alkhamis ve ark., 1999). Pirina'nın içerdiği yüksek lignin içeriği nedeniyle diğer biyokütlelere göre piroliz yoluyla aktif karbon elde edilmesinin daha uygun olduğu belirlenmiştir (Zanzi ve ark., 2001).

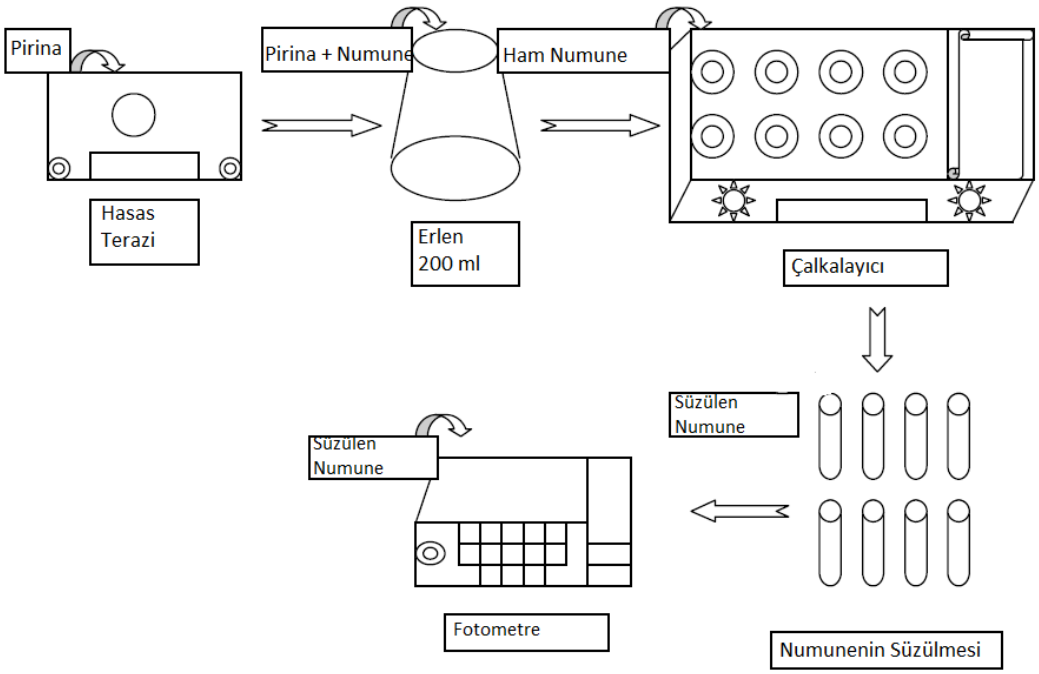
3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Kullanılan alet ve teçhizatlar

Adsorbent olarak kullanılan yağı alınmış Pirina numuneleri 0,2 - 0,4 mm arasındaki eleklerden geçirilerek saf su ile iyice yıkandıktan sonra 105 ^{0}C'de etüvde kurutularak kullanılmıştır. Deneyler, 250 ml'lik cam erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri için bir adet ısıtmalı çalkalayıcı (ZHWY-200B, ZHICHENG Analytical Co., Ltd, Çin) kullanılmıştır. Cihazda 14 adet erlen haznesi bulunmakta olup karıştırma hızı, süresi ve sıcaklık parametreleri dijital olarak ayarlanabilmektedir. Karıştırma işlemlerinden sonra numuneyi adsorbentten ayırmak için 0,45 μm'lik membran filtreler (Millipore Corp., Bedford, Mass.) kullanılmıştır. Süzülen numunelerin adsorbans değerlerini okumak için Hach Lange DR 2800 model Spektrofotometre kullanılmıştır.

3.2.2. Deneyin yürütülüşü

Tez çalışması süresince kullanılan malzeme ve cihazlardan oluşan deney sistemi Şekil 3.2'de basit bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Yapılan çalışmalarda kullanılan deney düzeneği

Adsorpsiyon denemeleri kesikli çalışan bir sistemde sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar şu sıralamada gerçekleştirilmiştir.

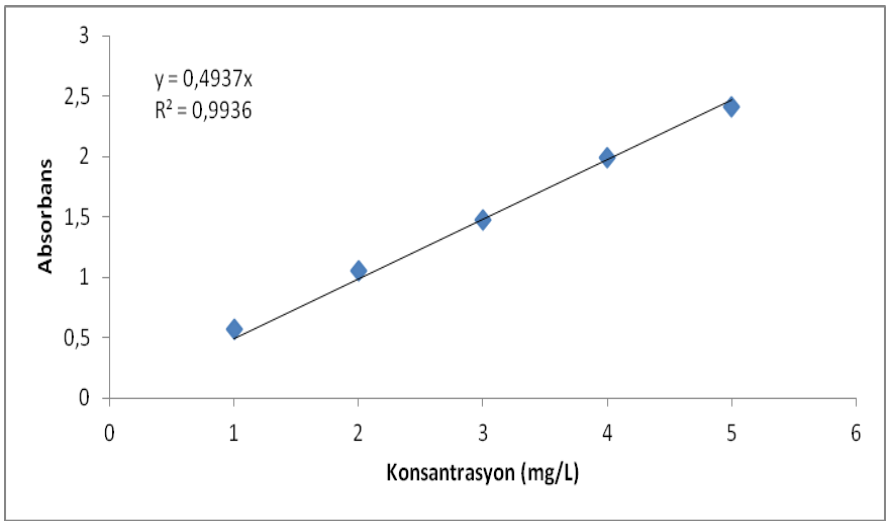
1) Öncelikle her iki boyar maddeden 500 mg/l'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır.
2) Daha sonra adsorpsiyon işleminin optimum tepkime süresini belirlemek amacıyla belli konsantrasyonda ve belli zaman aralıklarında numuneler alınarak verimleri ölçülmüştür.
3) Optimum süreyi belirledikten sonra bu sürede sabit konsantrasyonda farklı adsorbent dozları uygulanarak elde edilen verim grafiğinden optimum doz belirlenmiştir.
4) Optimum doz ve optimum tepkime süresinden sonra farklı sıcaklıklarda çalışılarak optimum sıcaklık değeri belirlenmiştir.
5) Daha önce belirlediğimiz optimum şartlar altında çalışarak hız ve pH parametreleri içinde optimum şartlar belirlenmiştir.
6) Daha sonra ise farklı başlangıç konsantrasyonlarının verim üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Numunelerin analizleri ise;

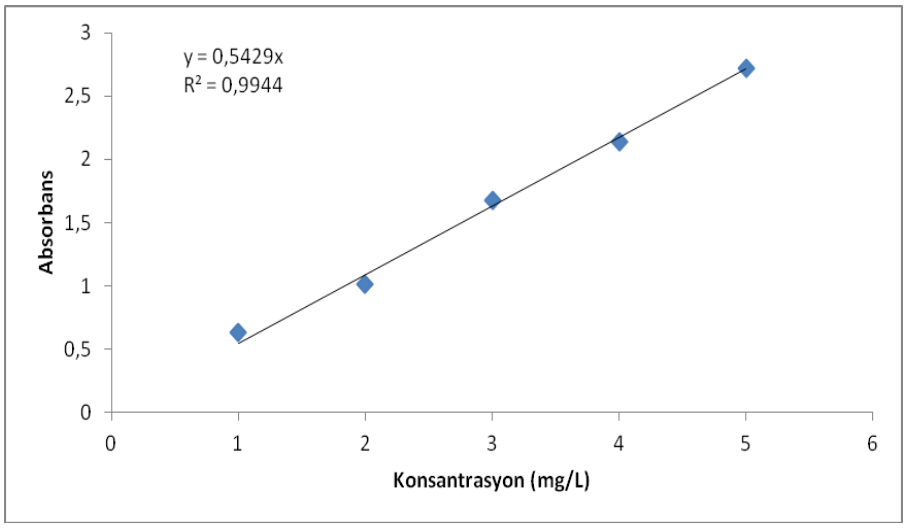
Belirli şartlar altında kesikli arıtıma tabi tutulan numuneler membran filtre kağıdından süzülmüştür. Süzüntüde renk analizi yapılabilmesi için önce her iki boyar maddenin etkin dalga boyları belirlenmiş ve Çizelge 3.3'de belirtilmiştir. Cihaz kalibre edilmiş ve boyar maddelere ait kalibrasyon eğrileri belirlenmiş ve bunlar şekil 3.3(a) ve 3.3(b)'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.3. Boyar maddelerin etkin dalga boyları

Boyar Madde	**Etkin Dalgaboyları**
MM	661 nm
KV	590 nm



Şekil 3.3(a). Metilen Mavisi için kalibrasyon eğrisi (661 nm)



Şekil 3.3(b). Kristal Violet için kalibrasyon eğrisi (590nm)

Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması;

MM ve KV'e ait 500 mg/l stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanan, 1-2-3-4-5 mg/l boya çözeltilerinin adsorbans değerleri okunarak hazırlanmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, zeytinyağı endüstrisi katı atığı olan Pirina'nın adsorbent olarak seçilmesiyle, sularda renkliliğe sebep olan boyar maddelerin giderimi ve adsorbentin adsorplama kapasitesi belirlenmiştir. Adsorpsiyon denemelerinde boyar maddelerin sulu ortamdan gideriminde adsorpsiyonun süresi, adsorbent dozu, sıcaklık, karıştırma hızı, pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonuna bağlılığı incelenmiştir.

4.1. Çalışma Süresinin Etkisi ve Optimum Çalışma Süresinin Belirlenmesi

Boyar maddeler MM ve KV'nin adsorpsiyonlarında sürenin etkisini araştırmak ve adsorpsiyon kapasitesinin optimum alıkonma süresini belirlemek amacıyla 240 dakika süreyle ön denemeler yapılmıştır. 240 dakika boyunca 5-10-15-20-25-30-45-60-75-90-105-120-150-180-210-240. dakikalarda numune alınıp verim değerleri okunmuştur. Yapılan okumalar sonucunda MM için 60. dakikada ve KV için ise 120. dakikada dengeye ulaşıldığı gözlemlenmiştir. İki boya için yapılan çalışma sonucunda da 240 dakikalık süreçte desorpsiyon gözlemlenmemiştir. Bu çalışma esnasındaki ortam şartları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Metilen Mavisi ve Kristal Violet için zamana karşı adsorpsiyonun değişimini belirlemek amacıyla yapılan okumalar Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

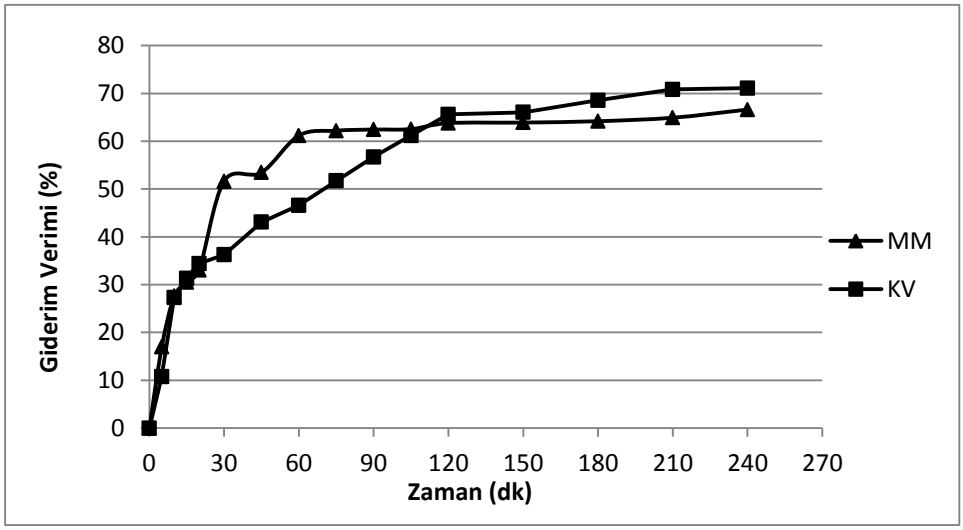
Çizelge 4.1. Çalışma süresinin belirlenmesi esnasındaki ortam şartları

Parametreler	Metilen Mavisi	Kristal Violet
Doz(mg/200 ml)	100	100
Sıcaklık(^{0}C)	25	25
Hız(RPM)	200	200
pH	5,7-6,5	5,7-6,5
Boya Konsantrasyonu(mg/L)	100	100
Ads. Okuması için Yapılan Seyreltme Oranı	1/20	1/20

Çizelge 4.2. Metilen Mavisi ve Kristal Violet için zamana karşı adsorpsiyonun değişimini belirlemek amacıyla yapılan okumalar

Metilen Mavisi				**Kristal Violet**		
100 mg Pirina				**100 mg Pirina**		
Zaman (dk)	**Adsorbans**	**Kons.(mg/L)**	**Verim (%)**	**Adsorbans**	**Kons.(mg/L)**	**Verim (%)**
5	2,050	83,05	17	2,428	89,26	11
10	1,787	72,39	28	1,978	72,72	27
15	1,716	69,52	30	1,868	68,68	31
20	1,653	66,96	33	1,784	65,59	34
30	1,194	48,37	52	1,734	63,75	36
45	1,149	46,55	53	1,548	56,91	43
60	0,958	38,81	61 X	1,453	53,42	47
75	0,933	37,80	62	1,313	48,27	52
90	0,927	37,55	62	1,178	43,31	57
105	0,925	37,47	63	1,056	38,82	61
120	0,894	36,22	64	0,935	34,38	66 X
150	0,891	36,09	64	0,924	33,97	66
180	0,884	35,81	64	0,855	31,43	69
210	0,866	35,08	65	0,793	29,15	71
240	0,824	33,38	67	0,786	28,90	71

Çizelge 4.1'de belirtilen ortam şartlarında alınan numune sonuçlarına göre Çizelge 4.2.'de gösterilen okumalarda, MM ve KV boyar maddelerinin adsorplayıcı tarafından zamana karşı giderilme verimleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Metilen Mavisi ve Kristal Violet için zamana karşı verim grafiği

Şekil 4.1'de de görüldüğü üzere Metilen Mavisi için zaman arttıkça verimde artış gerçekleşmiş, fakat 60. dakikadan sonra belirgin bir artış gerçekleşmemiştir. Kristal Violet için de zaman arttıkça verim artmış, 120. dakikadan sonra belirgin bir artış gerçekleşmemiştir.

4.2. Adsorplayıcı Madde Dozunun Etkisi

En etkin adsorplayıcı madde dozunu belirlemek amacıyla Çizelge 4.3'deki şartlar altında 200 ml numuneye 50-75-100-125-150-175-200-225-250 mg Pirina dozlanmıştır. Doğal olarak her adsorplayıcı madde gibi düşük dozlarda daha az adsorplama verimi gözlemlenmiştir. Adsorplayıcı madde dozu arttıkça adsorplama verimi de artmıştır. Ancak kullanılan adsorplayıcı madde için adsorplayıcı madde dozunu çok fazla arttırmak adsorpsiyon veriminde çok büyük artışlar göstermemiştir. Adsorpsiyon veriminindeki artışın azalmaya başladığı nokta optimum doz olarak kabul edilmiştir.

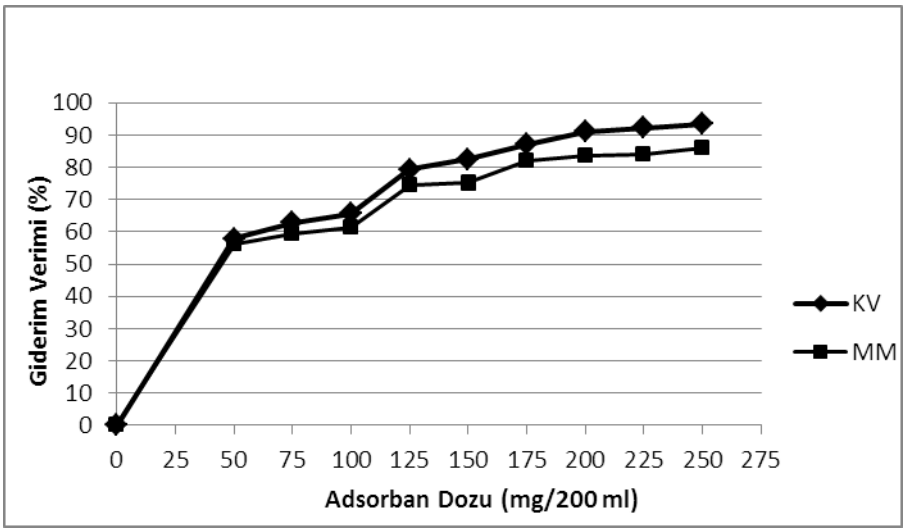
Çizelge 4.3. Adsorpsiyon dozunun belirlenmesi esnasındaki ortam şartları

Parametreler	Metilen Mavisi	Kristal Violet
Denge Süresi(dk)	60	120
Sıcaklık(^{0}C)	25	25
Hız(RPM)	200	200
pH	5,7-6,5	5,7-6,5
Boya Konsantrasyonu(mg/L)	100	100
Ads. Okuması için Yapılan Seyreltme Oranı	1/20	1/20

Çizelge 4.4. Metilen Mavisi ve Kristal Violet için uygulanan doza karşı verim sonuçları

Metilen Mavisi				Kristal Violet		
Doz (mg)	**Adsorbans**	**Kons. (mg/L)**	**Verim (%)**	**Adsorbans**	**Kons. (mg/L)**	**Verim (%)**
50	1,077	43,63	56	1,144	42,06	58
75	0,998	40,43	60	1,01	37,13	63
100	0,958	38,81	61	0,935	34,38	66
125	0,627	25,40	75	0,56	20,59	79
150	0,611	24,75	75	0,473	17,39	83
175	0,446	18,07	82 X	0,351	12,90	87 X
200	0,409	16,57	83	0,245	9,01	91
225	0,395	16,00	84	0,21	7,72	92
250	0,343	13,90	86	0,177	6,51	93

Çizelge 4.4'de MM ve KV için uygulanan doza karşı verim sonuçları verilmiştir. MM ve KV'nin doza karşı verim grafikleri Şekil 4.2 incelendiğinde ikisi içinde optimum dozun 175 mg olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise 175 mg'ın üzerindeki dozlarda beklendiği gibi fazla bir artış gerçekleşmemiştir. Yani fazla miktarlardaki Pirina'nın hemen hepsi etkili bir şekilde kullanılamamaktadır. Bu yüzden kullanılan doz miktarının karşılığındaki verim incelendiğinde fayda/maliyet analizi temeline göre en etkin dozun 175 mg olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.2. MM ve KV için doza karşı verim grafiği

4.3. Tepkime Sıcaklığının Etkisi

Adsorpsiyonun gerçekleşeceği en etkin sıcaklık değerini bulmak için daha önce belirlenen optimum denge süresi ve dozda 20-25-30-35-40-45 ^{0}C sıcaklıklarda çalışma ortam koşulları Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Optimum tepkime sıcaklığının belirlenmesi esnasındaki ortam şartları

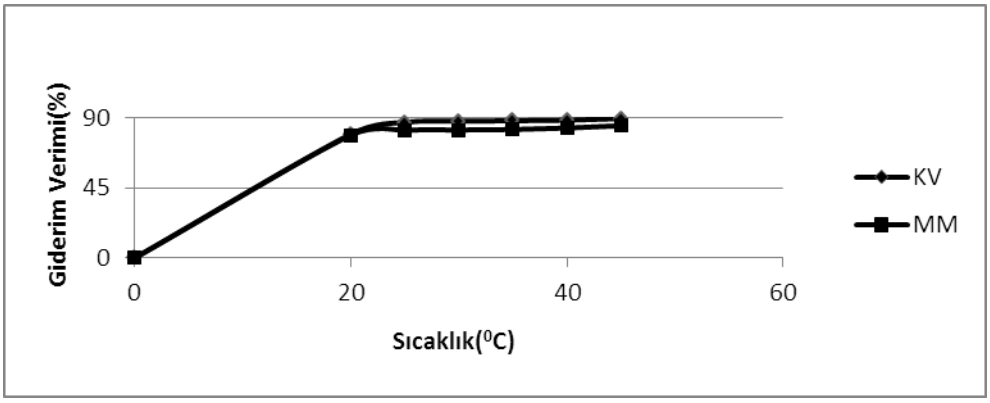
Parametreler	Metilen Mavisi	Kristal Violet
Denge Süresi(dk)	60	120
Doz(mg/200 ml)	175	175
Hız(RPM)	200	200
pH	5,7-6,5	5,7-6,5
Boya Konsantrasyonu(mg/L)	100	100
Ads. Okuması için Yapılan Seyreltme Oranı	1/20	1/20

Doz parametresinde olduğu gibi (Şekil 4.2) sıcaklıkta da, sıcaklık arttıkça verim artmaktadır. Fakat sıcaklık parametresinin Pirina ile boyar madde adsorpsiyonundaki etkisi süre ve doz kadar etkin değildir.

Çizelge 4.6. Metilen Mavisi ve Kristal Violet için uygulanan sıcaklığa göre elde edilen sonuçlar

Metilen Mavisi				Kristal Violet		
Sıcaklık (^{0}C)	**Adsorbans**	**Kons. (mg/L)**	**Verim (%)**	**Adsorbans**	**Kons. (mg/L)**	**Verim (%)**
20	0,523	21,19	79	0,56	20,59	79
25	0,446	18,07	82 X	0,351	12,90	87 X
30	0,44	17,82	82	0,333	12,24	88
35	0,433	17,54	82	0,325	11,95	88
40	0,41	16,61	83	0,314	11,54	88
45	0,373	15,11	85	0,287	10,55	89

Çizelge 4.6'da MM ve KV için uygulanan sıcaklığa göre elde edilen sonuçlar verilmiştir. Şekil 4.3'de sıcaklığa karşı verim grafiği incelendiğinde sıcaklık arttırıldıkça adsorpsiyon veriminde beklendiği kadar yüksek bir verim artışı gözlenmemiştir. Bu yüzden optimum sıcaklık değerinin belirlenmesinde normal şartlara yakın olduğundan 25^{0}C uygun görülmüştür.



Şekil 4.3. MM ve KV için sıcaklığa karşı verim grafiği

4.4. Karıştırıcı Hızının Etkisi

Kesikli işletilen sistemlerde en önemli şartlardan biri; adsorplayan maddenin, adsorplanacak madde ile en etkin şekilde temas etmesinin sağlanmasıdır. Adsorplayan maddenin adsorplayacak madde ile temasının düşük hızlarda olması halinde de adsorbent tabana çökelerek verimin düşmesine sebep olabilir. Bu yüzden adsorpsiyon üzerinde karıştırma hızı verimi etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Karıştırma hızı direk enerji ile ilgili olduğundan maliyeti arttırıcı etkisi de vardır.

Bu çalışmada sırasıyla 100-150-200-250-300-350 RPM'de hız çalışması yapılmıştır. Çalışma sırasındaki ortam şartları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Optimum karıştırma hızının belirlenmesi esnasındaki ortam şartları

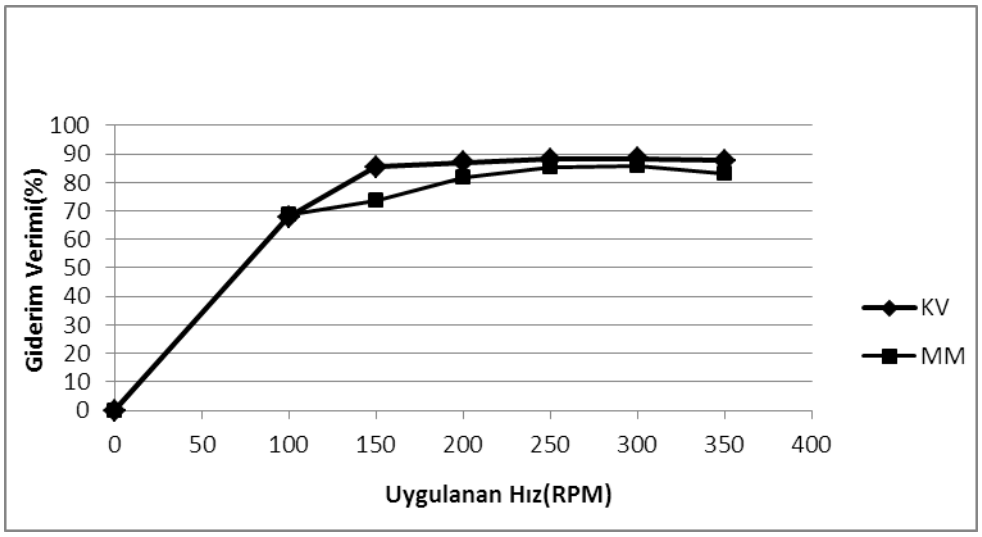
Parametreler	Metilen Mavisi	Kristal Violet
Denge Süresi(dk)	60	120
Doz(mg/200 ml)	175	175
Sıcaklık(^{0}C)	25	25
pH	5,7-6,5	5,7-6,5
Boya Konsantrasyonu(mg/L)	100	100
Ads. Okuması için Yapılan Seyreltme Oranı	1/20	1/20

Yukarıda verilmiş olan Çizelge 4.7'deki şartlarda yapılan çalışma sonucunda hız arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı, optimum hıza ulaşıldıktan sonra verimde önemli bir artış olmadığı, hız artırılmaya devam edildiğinde ise verimde az da olsa bir azalma olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.8. Metilen Mavisi ve Krsital Violet için uygulanan hıza göre elde edilen sonuçlar

	Metilen Mavisi			Kristal Violet		
Hız (RPM)	**Adsorbans**	**Kons. (mg/L)**	**Verim (%)**	**Adsorbans**	**Kons. (mg/L)**	**Verim (%)**
100	0,771	31,23	69	0,872	32,06	68
150	0,65	26,33	74	0,398	14,63	85
200	0,446	18,07	82	0,351	12,90	87 X
250	0,364	14,75	85 X	0,323	11,88	88
300	0,352	14,26	86	0,318	11,69	88
350	0,422	17,10	83	0,333	12,24	88

Çizelge 4.8'de MM ve KV için uygulanan hıza göre MM için en etkin hız 250 RPM, KV için en etkin hız ise 200 RPM olduğu görülmüştür. Hız parametresi çok düşük olduğunda adsorbentin çökelmesinden kaynaklı verimin düşeceği, aynı şekilde hız parametresinin çok yüksek olduğu zamanda adsorpsiyonun stabilitesi bozulacağı bilindiğinden verimin yeniden düşmeye başladığı (MM için hız-verim) Şekil 4.4'de de görülmüştür.



Şekil 4.4. MM ve KV için uygulanan hıza karşı verim grafiği

4.5. pH'ın Etkisi

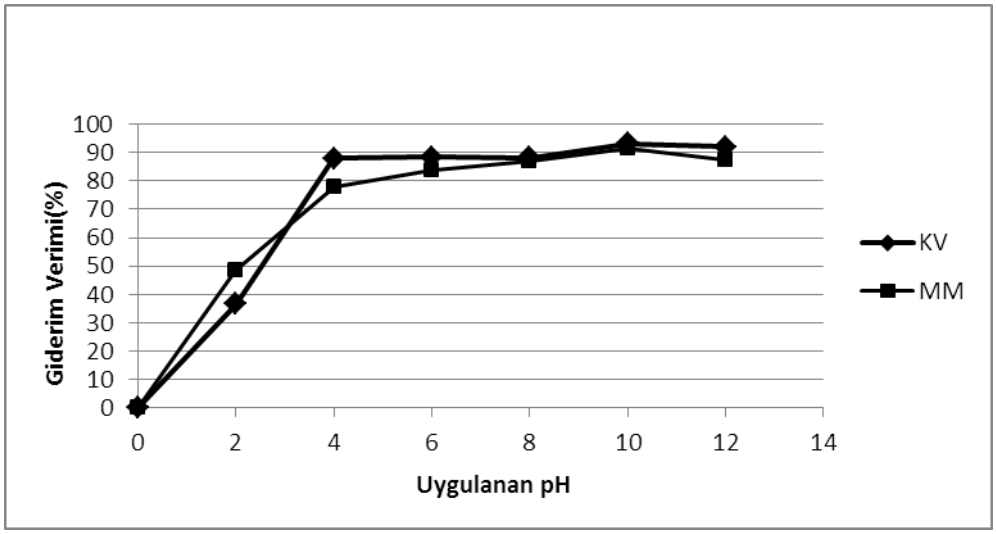
pH'ın adsorpsiyon verimi üzerinde etkisi önemli bir parametredir. Daha önceki çalışmalarda belirlediğimiz ve Çizelge 4.9'da verilen optimum şartlar altında pH 2-4-6-8-10-12'deki adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. pH ayarlamaları hazırlamış olduğumuz 0,1 ve 1 N HCl ve 0,1-1 ve 6 N NaOH ile ayarlanmıştır ve pH okuma işlemi pH metre ile yapılmıştır.

Çizelge 4.9. Optimum pH'nın belirlenmesi esnasındaki ortam şartları

Parametreler	Metilen Mavisi	Kristal Violet
Denge Süresi(dk)	60	120
Doz(mg/200 ml)	175	175
Sıcaklık(^{0}C)	25	25
Hız(RPM)	250	200
Boya Konsantrasyonu(mg/L)	100	100
Ads. Okuması için Yapılan Seyreltme Oranı	1/20	1/20

Çizelge 4.10. Metilen Mavisi ve Kristal Violet için uygulanan pH'a göre elde edilen sonuçlar

Metilen Mavisi					Kristal Violet				
pH (Giriş)	**Adsorbans**	**Kons. (mg/L)**	**Verim (%)**	**pH (Çıkış)**	**pH (Giriş)**	**Adsorbans**	**Kons. (mg/L)**	**Verim (%)**	**pH (Çıkış)**
2	1,273	51,57	48	Okunmadı	**2**	1,721	63,27	37	2,1
4	0,543	22,00	78	3,4	**4**	0,329	12,10	88	2,57
6	0,404	16,37	84	3,62	**6**	0,315	11,58	88	4,1
8	0,622	25,20	87	3,8	**8**	0,324	11,91	88	4,3
10	0,213	8,63	91	6,12 X	**10**	0,186	6,84	93 X	5,3
12	0,309	12,52	87	11,83	**12**	0,215	7,90	92	11,6



Şekil 4.5. Metilen Mavisi ve Kristal Violet için uygulanan pH'a göre elde edilen verim grafiği

Çizelge 4.10'da verilen sonuçlarla elde edilen veriler yardımıyla çizilen Şekil 4.5 incelendiğinde pH arttıkça verimde bir artış gözlenmiştir. İki boyada da pH 10'da en etkin verim elde edilmiştir. MM'de pH 12'de arıtım verimi 10'a göre düşüş göstermiştir. Orjinal pH'ları 5,7-6,5 aralığında olan iki boyada nötr şartlara yakın olduğunda verimde beklenenin dışında bir arıtım verimi gözükmese de asit karakter kazandığında verimde büyük bir düşüş, bazik karakter kazandığında ise verimde büyük bir artış gözlemlenmemiştir.

4.6. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Süre, doz, sıcaklık, hız ve pH gibi önemli tüm parametreler incelenmiş ve bunların Pirina ile adsorpsiyona etkisi saptanmıştır. Etkileri sonucunda da Pirina ile adsorpsiyon için en ideal şartlar belirlenmiştir. Çizelge 4.11'de verilen bu optimum şartlar ışığında farklı kirlilik yüklerinde adsorpsiyon verimini incelemek için elimizdeki 500 mg/L stok boya çözeltilerinden 100-150-200-250-300-350-400-500 mg/L boya konsantrasyonları saf su kullanılarak seyreltilip hazırlanmıştır.

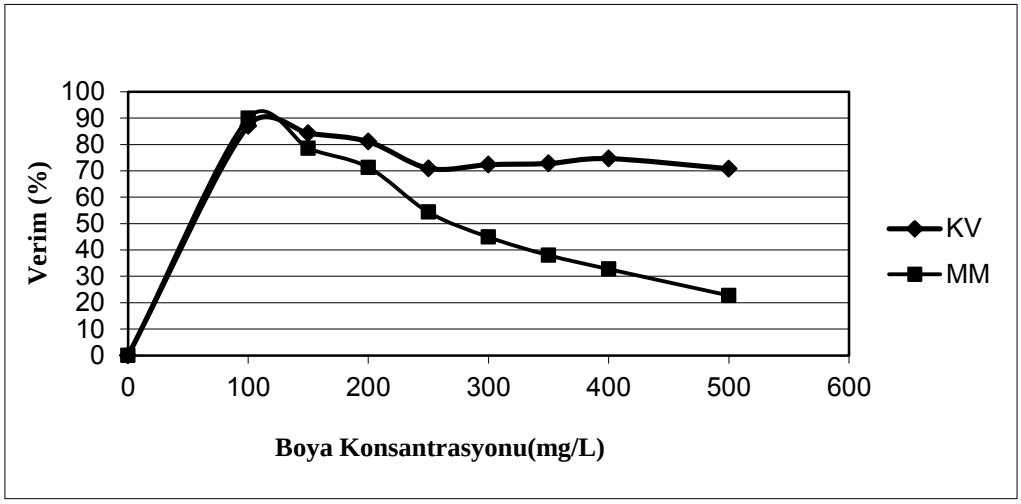
Çizelge 4.11. Pirina ile adsorpsiyondaki en ideal şartlar

Parametreler	Metilen Mavisi	Kristal Violet
Denge Süresi(dk)	60	120
Doz(mg/200 ml)	175	175
Sıcaklık(^{0}C)	25	25
Hız(RPM)	250	200
pH	10	10

Çizelge 4.12. Metilen Mavisi ve Kristal Violet için uygulanan boya konsantrasyonuna göre elde edilen sonuçlar

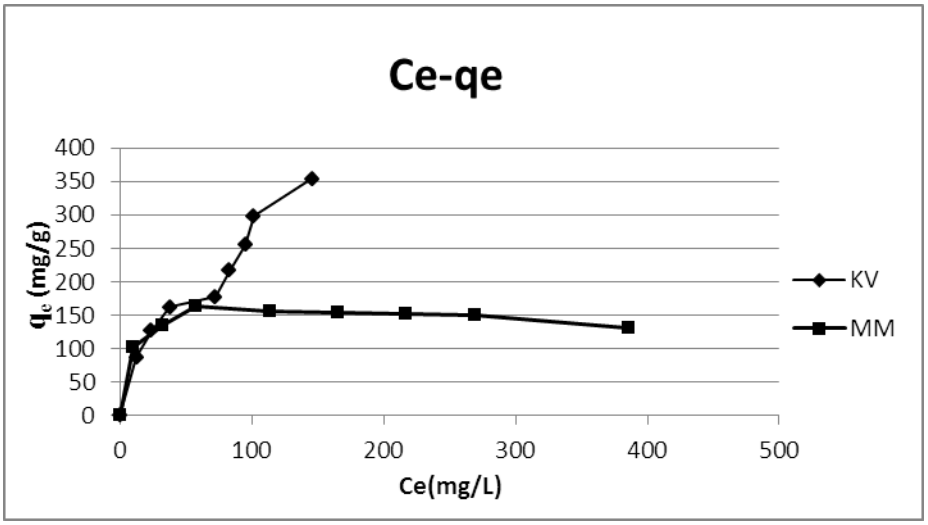
Metilen Mavisi					Kristal Violet			
Boya Kons.	**Adsorbans**	**Kons. (mg/L)** C_e	**Verim (%)**	q_e	**Adsorbans**	**Kons. (mg/L)** C_e	**Verim (%)**	q_e
100	0,248	10,05	90	102,8039	0,351	12,90	87	87,09559
150	0,794	32,17	79	134,6682	0,644	23,68	84	126,3235
200	1,416	57,36	71	163,014	1,031	37,90	81	162,0956
250	1,409	114,16	54	155,2475	1,975	72,61	71	177,3897
300	2,041	165,36	45	153,8702	1,129	83,01	72	216,9853
350	1,856	217,00	38	152	1,295	95,22	73	254,7794
400	2,657	269,09	33	149,6108	1,38	101,47	75	298,5294
500	1,907	386,27	23	129,9806	1,984	145,88	71	354,1176
25 ^{o}C								

Çizelge 4.12'de MM ve KV için uygulanan boya konsantrasyonuna göre elde edilen sonuçlar görülmektedir.



Şekil 4.6. Metilen Mavisi ve Kristal Violet için uygulanan boya konsantrasyonuna göre elde edilen verim grafiği

Optimum şartlar altında yürütülen deney sonucunda Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi MM'de artan konsantrasyon ile birlikte verim hızlı bir şekilde düşüşe geçmiştir. KV'de ise konsantrasyon arttıkça daha yavaş verim kayıpları görülmüştür. Şekil 4.7'de MM ve KV için C_e - q_e grafiği görülmektedir.



Şekil 4.7. Metilen Mavisi ve Kristal Violet için C_e - q_e grafiği

4.7. Metilen Mavisiyle Yapılan Çalışma Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar

Pirina ile yürütülen işlemde: Sabit konsantrasyon altında ve sabit dozda öncelikle denge süresi tespit edilmiştir. 60 dk. olarak belirlenen optimum sürede daha sonra farklı dozlarda çalışılarak en uygun doz seçilmiştir. Doz seçimi, doz miktarının artmasıyla verimin fazla artış göstermemeye başladığı noktada seçilmiştir. Bunun sebebi verimdeki artışa oranla Pirina maliyetinin fayda/maliyet ilişkisine negatif yönde etki yapmaya başlamasıdır. Bundan ötürü optimum doz 175 mg/200 ml seçilmiştir. Daha sonra sıcaklık, hız ve pH içinde aynı şekilde optimum şartlar sabit kılınarak yapılan çalışmalar sonucunda sırasıyla 25^0C, 250 rpm ve 10 pH optimum düzey olarak belirlenmiştir. pH'nin artmasıyla birlikte H^+ iyon konsantrasyonunun azalması, ortamda daha fazla negatif yük yoğunluğunun oluşması, renk giderme verimini az da olsa yükseltmiştir.

Çizelge 4.13'de bu çalışma sonucunda MM için elde edilen veriler görülmektedir. C_e

Çizelge 4.13. Çalışma sonucunda Metilen Mavisine ait sonuçlar

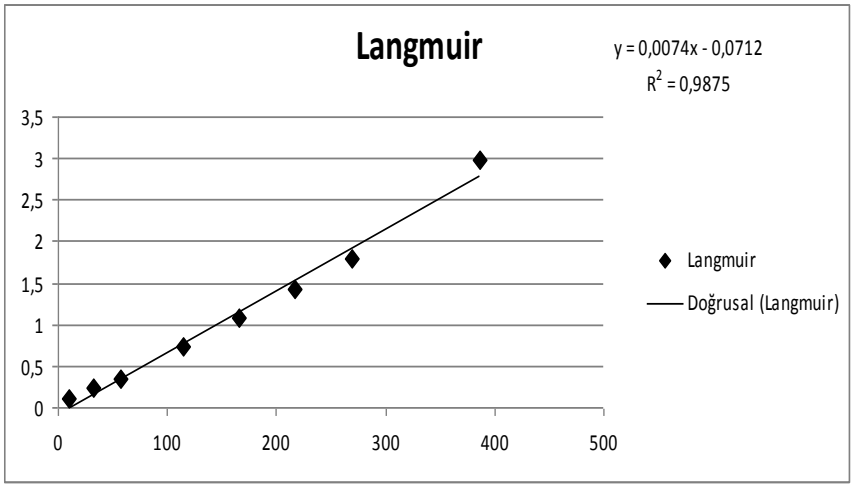
Boya Kons.	**Adsorbans**	**Kons.(mg/L)** C_e	**Verim(%)**	**q_e**	**ln(C_e)**	**ln(q_e)**	**C_e/q_e**
100	0,248	10,05	90	102,8039	2,307233	4,632823	0,097726
150	0,794	32,17	79	134,6682	3,470888	4,902814	0,238848
200	1,416	57,36	71	163,014	4,049396	5,093836	0,351889
250	1,409	114,16	54	155,2475	4,737587	5,045021	0,735331
300	2,041	165,36	45	153,8702	5,108147	5,036109	1,074695
350	1,856	217,00	38	152	5,379897	5,023881	1,427632
400	2,657	269,09	33	149,6108	5,595048	5,008037	1,798604
500	1,907	386,27	23	129,9806	5,956529	4,867385	2,971728

Metilen Mavisi boyar maddesi ile hazırlanan sulu çözeltinin arıtılması için Pirina üzerine adsorpsiyon izotermleri süre (dk), doz (mg), hız (rpm), sıcaklık (^{0}C), pH kontrollü incelenmiştir. Ortamdaki Pirina derişimleri 50-250 mg/L arasında değiştirilerek gram adsorban üzerine adsorplanan kirletici miktarının 25 ^{o}C sabit sıcaklık ve 250 rpm sabit karıştırma hızında çalışan karıştırıcıda dengedeki çözeltide kalan kirletici miktarı ile değişimi belirlenerek elde edilen izotermler aşağıda verilmiştir.

Burada deneylerden elde edilen verilere üç değişik izoterm modeli uygulanmıştır. Bunlar, Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleridir.

4.7.1. Metilen Mavisi için Langmuir İzotermi uygulaması

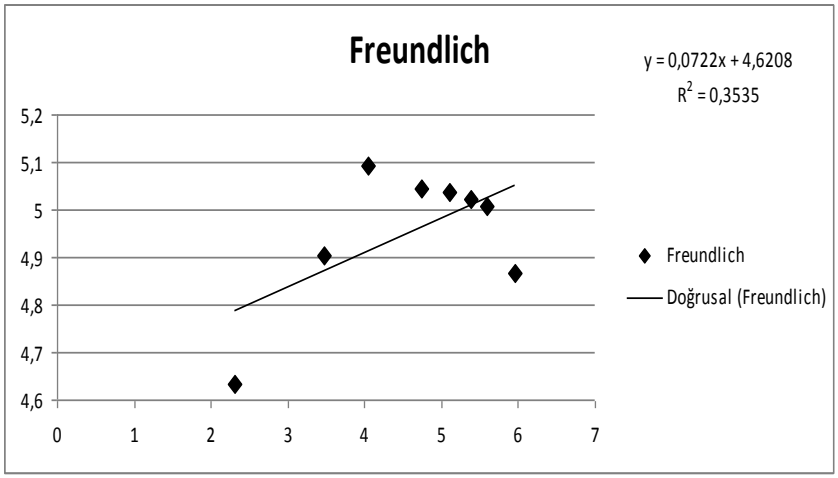
Bölüm 2.8.1'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. Şekil 4.8 Metilen Mavisi için C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafiği vermektedir.



Şekil 4.8. Metilen Mavisi için Langmuir İzoterm grafiği

4.7.2. Metilen Mavisi için Freundlich İzotermi uygulaması

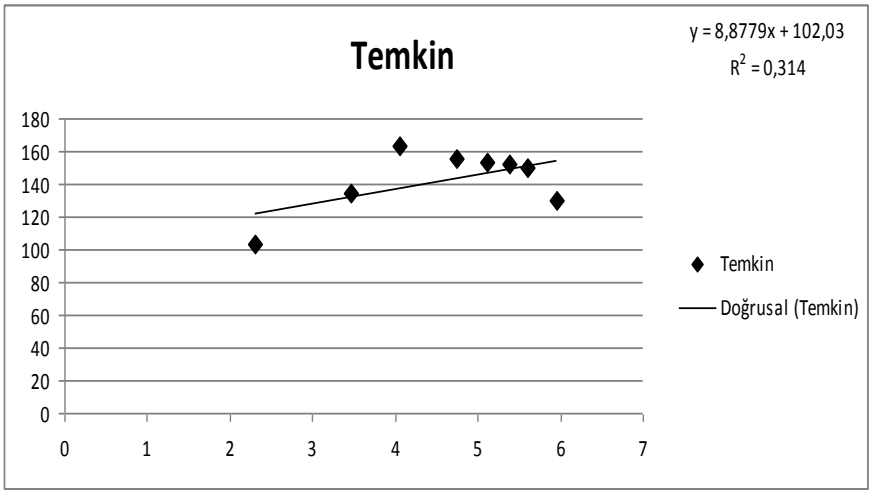
Bölüm 2.8.2'de verilen denklemlere göre hesaplanmış ve Şekil 4.9 Metilen Mavisi için log q_e ile log C_e arasında çizilen grafiği vermektedir.



Şekil 4.9. Metilen Mavisi için Freundlich İzoterm grafiği

4.7.3. Metilen Mavisi için Temkin İzotermi uygulaması

Bölüm 2.8.3'de verilen denklemlere göre hesaplanmış ve Şekil 4.10 Metilen Mavisi için q_e ile ln C_e arasında çizilen grafiği vermektedir.



Şekil 4.10. Metilen Mavisi için Temkin İzoterm grafiği

R^2 (korelasyon) değerleri bakımından kıyaslandığı vakit genel olarak Metilen Mavisi için farklı üç izoterm içinde, Langmuir İzotermine daha çok uygunluk gösterdiği görülmektedir ve Pirina ile MM adsorpsiyonunda Çizelge 4.14'de belirtilen en ideal şartlar altında arıtma verimi %91'e ulaşmıştır.

Çizelge 4.14. Pirina ile MM adsorpsiyonundaki en ideal şartlar

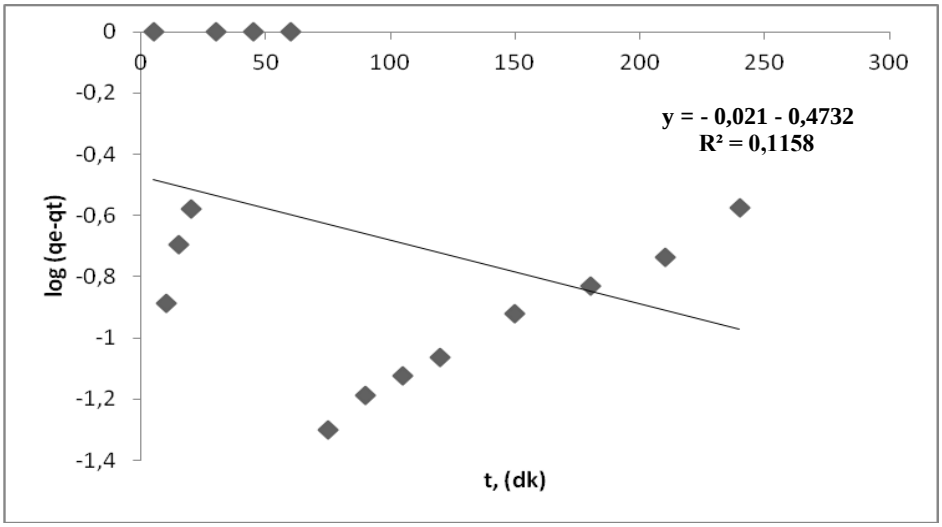
Parametreler	**Metilen Mavisi**
Denge Süresi(dk)	60
Doz(mg/200 ml)	175
Sıcaklık(^{0}C)	25
Hız(RPM)	250
pH	10

4.7.4. Metilen Mavisi için adsorpsiyon kinetiği uygulaması

Çalışmanın bu bölümünde genel olarak Yalancı birinci derece kinetik modeli, Yalancı ikinci derece kinetik modeli, partikül içi difüzyon model eşitliklerine göre analiz yapılmıştır.

4.7.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

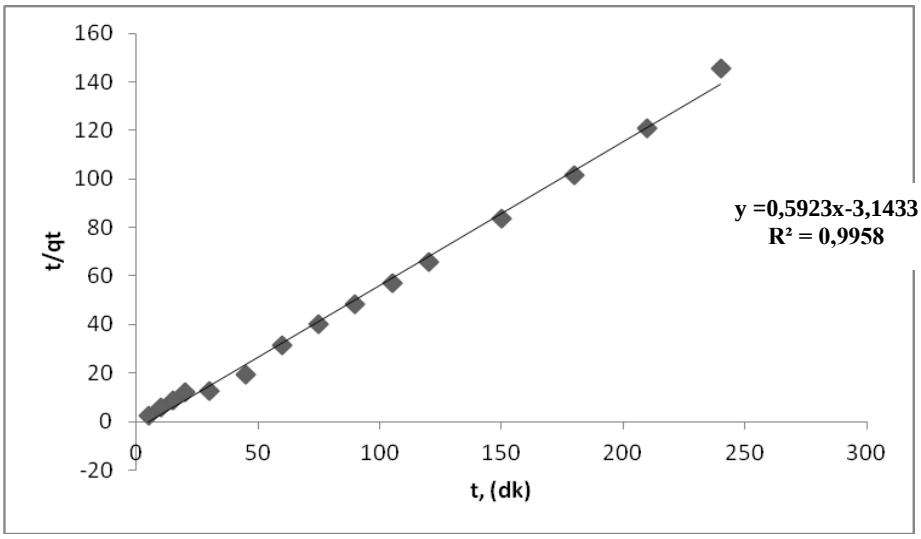
Bölüm 2.9.1'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. 175 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 25 ^{0}C sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.11'de Pirina üzerine Metilen Mavisi adsorpsiyonu incelenen sulu çözelti için, log (q_e-q_t) ile t arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Metilen Mavisi adsorpsiyonuna ait Yalancı Birinci Dereceden Kinetik modeli grafiği

4.7.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

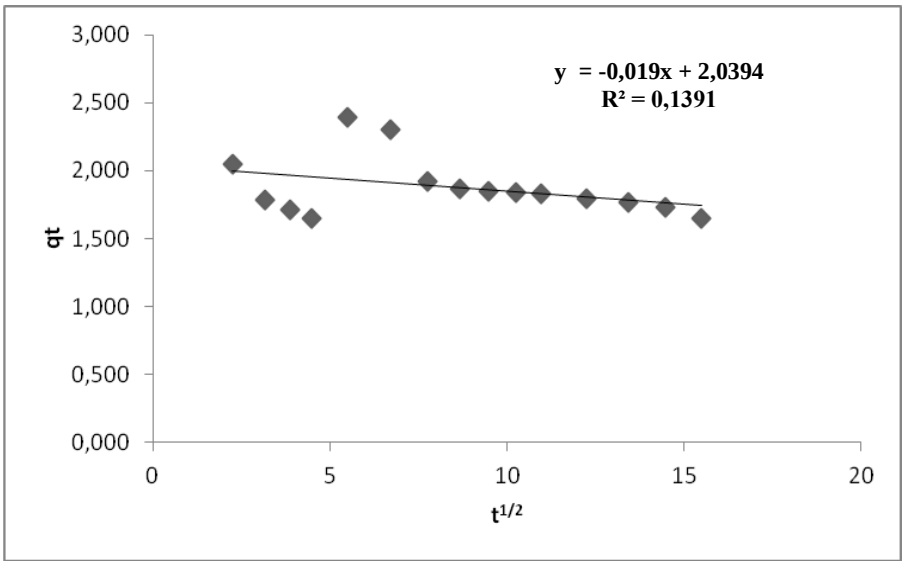
Bölüm 2.9.2.'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. 175 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 25 ^{0}C sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.12'de Pirina üzerine Metilen Mavisi adsorpsiyonu incelenen sulu çözelti için, t/q_t ile t arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Metilen Mavisi adsorpsiyonuna ait Yalancı İkinci Dereceden Kinetik modeli grafiği

4.7.4.3. Partikül içi difüzyon modeli

Bölüm 2.9.3.'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. 175 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 25 ^{0}C sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.13'de Pirina üzerine Metilen Mavisi adsorpsiyonu incelenen sulu çözelti için, $t^{1/2}$ ile qt arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Metilen Mavisi adsorpsiyonuna ait Partikül İçi Difüzyon Modeli grafiği

Grafiklerden elde edilen sonuçlara istinaden yapılan hesaplamalarla Çizelge 4.15 hazırlanmıştır. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli R^2 değeri Metilen Mavisi için 1'e oldukça yakındır. Çizelge 4.15'den de görüldüğü gibi MM için R^2 (korelasyon) değeri 1'e yakın olduğundan yalancı ikinci dereceden kinetik modeline çok iyi uymakta olduğu diğer kinetik modellere iyi uymadığı görülmektedir.

Çizelge 4.15. MM için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

	q_e deneysel	Yalancı birinci dereceden kinetik modeli		Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli		Partikül içi difüzyon modeli	
		k_1	R^2	k_2	R^2	k_3	R^2
Metilen Mavisi	1,917	0,00133	0,1158	0,6085	0,995	0,001702	0,139

4.7.5. Metilen Mavisi için adsorpsiyon termodinamiği uygulaması

Pirina üzerine Metilen Mavisi üzerine adsorpsiyonunun termodinamik hesaplamaları bölüm 2.10'da verilen formüllere göre hesaplanmış Gibbs serbest enerjisi, ΔH^0 entalpi değişimi ve ΔS^0 entropi değişimi bulunmuştur. Çizelge 4.16'da Metilen Mavisine göre elde edilen termodinamik parametreler verilmiştir.

Çizelge 4.16. Pirinanın Metilen Mavisi üzerine 25 ^{0}C sıcaklıktaki termodinamik parametreleri

273+25 ^{0}C									
Co	**Ce**	**Max qe**	**Kc**	**ΔG^0**	**1/T**	**log Kc**	**ln Kc**	**ΔH^0**	**ΔS^0**
100	10,05	102,8039	10,2292438	-5,76098	0,003356	1,009844	2,325251	-5926,126	-19,867
150	32,17	134,6682	4,18614388	-3,54734		0,621814	1,43178	-3646,917	-12,22
200	57,36	163,014	2,84194519	-2,5878		0,453616	1,044489	-2661,93	-8,924
250	114,16	155,2475	1,35991195	-0,76166		0,133511	0,30742	-803,871	-2,695
300	165,36	153,8702	0,93051641	0,178424		-0,03128	-0,07202	183,448	0,615
350	217	152	0,70046083	0,882057		-0,15462	-0,35602	907,100	3,041
400	269,09	149,6108	0,555988	1,454356		-0,25493	-0,58701	1495,924	5,015
500	386,27	129,9806	0,33650196	2,698451		-0,47301	-1,08915	2775,58	9,305

Tabloda görüldüğü gibi ΔG^0 konsantrasyon arttıkça pozitif değer almıştır. Bundan da anlaşılacağı üzere düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon spontane iken konsantrasyon yükseldikçe bu özelliğini kaybetmiştir.

4.8. Kristal Violet'le Yapılan Çalışma Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar

Pirina ile yürütülen işlemde: Sabit konsantrasyon altında ve sabit dozda öncelikle optimum denge süresi 120 dk olarak tespit edilmiştir. 120 dk olarak belirlenen optimum sürede daha sonra farklı dozlarda çalışılarak en uygun doz seçilmiştir. Doz seçimi, doz miktarının artmasıyla verimin fazla artış göstermemeye başladığı noktada seçilmiştir. Bunun sebebi verimdeki artışa oranla Pirina maliyetinin fayda/maliyet ilişkisine negatif yönde etki yapmaya başlamasıdır. Bundan dolayı optimum doz 175 mg/200 ml seçilmiştir. Daha sonra sıcaklık, hız ve pH içinde aynı şekilde optimum şartlar sabit kılınarak yapılan çalışmalar sonucunda sırasıyla 25 ^{0}C, 200 rpm ve 10 pH optimum düzey olarak belirlenmiştir. pH'nin artmasıyla birlikte H^+ iyon konsantrasyonunun azalması, ortamda daha fazla negatif yük yoğunluğunun oluşması, renk giderme verimini az da olsa yükseltmiştir. Çizelge 4.17'de çalışma sonucunda KV için hesaplanan sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.17. Çalışma sonucunda Kristal Violete ait sonuçlar

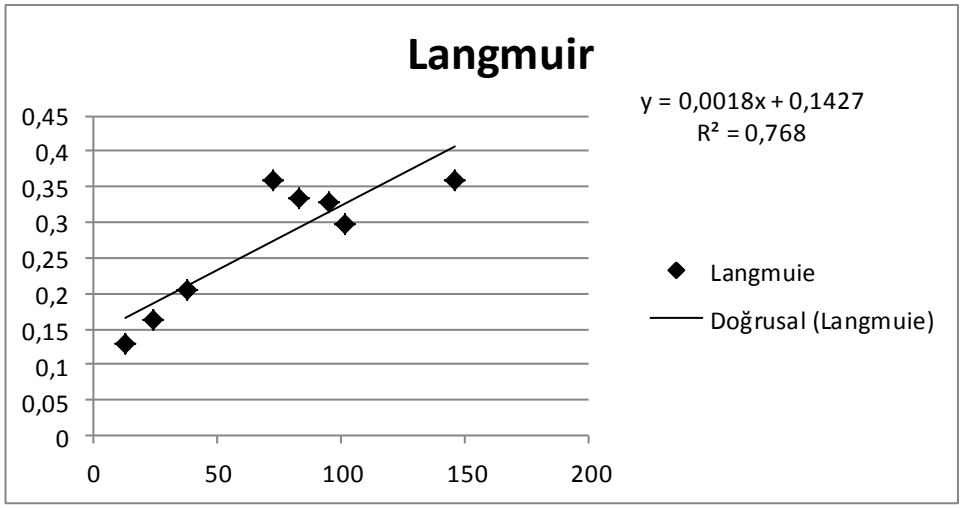
Boya Kons.	**Adsorbans**	**Kons.(mg/L) C_e**	**Verim (%)**	**q_e**	**ln(C_e)**	**ln(q_e)**	**C_e/q_e**
100	0,351	12,90	87	99,53782	2,557227	4,600538	0,129599
150	0,644	23,68	84	144,3697	3,164631	4,972377	0,164023
200	1,031	37,90	81	185,2521	3,634951	5,221718	0,204586
250	1,975	72,61	71	202,7311	4,285103	5,31188	0,358159
300	1,129	83,01	72	247,9832	4,418961	5,513361	0,33474
350	1,295	95,22	73	291,1765	4,55619	5,67393	0,327018
400	1,38	101,47	75	341,1765	4,619763	5,8324	0,297412
500	1,984	145,88	71	404,7059	4,982784	6,003161	0,360459

Kristal Violet boyar maddesi ile hazırlanan sulu çözeltinin arıtılması için Pirina üzerine adsorpsiyon izotermleri süre (dk), doz (mg), hız (rpm), sıcaklık (^{0}C), pH kontrollü incelenmiştir. Ortamdaki Pirina derişimleri 50-250 mg/L arasında değiştirilerek gram adsorban üzerine adsorplanan kirletici miktarının 25 ^{o}C sabit sıcaklık ve 200 rpm sabit karıştırma hızında çalışan karıştırıcıda dengedeki çözeltide kalan kirletici miktarı ile değişimi belirlenerek elde edilen izoterm aşağıda verilmiştir.

Burada, deneylerden elde edilen verilere üç değişik izoterm modeli uygulanmıştır. Bunlar, Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleridir.

4.8.1. Kristal Violet için Langmuir İzotermi uygulaması

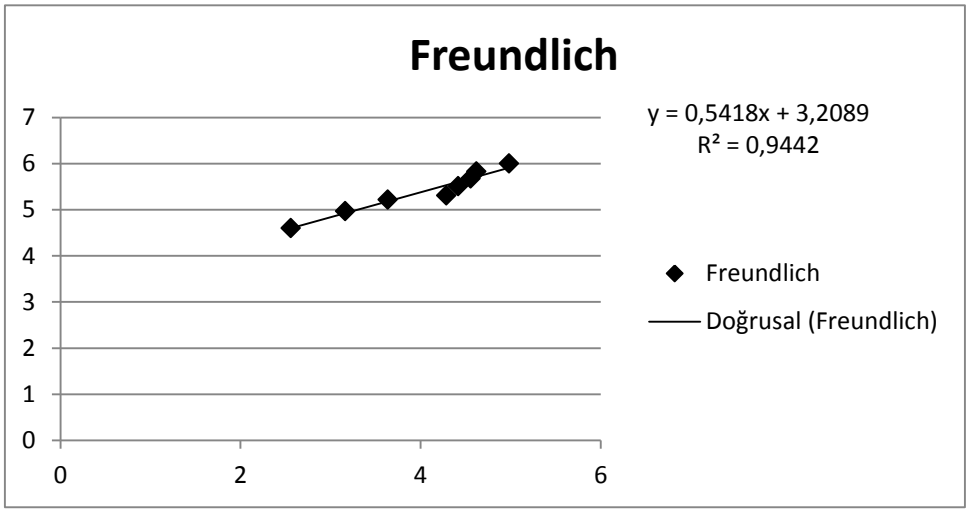
Bölüm 2.8.1'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. Şekil 4.14 Kristal Violet için C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafiği vermektedir.



Şekil 4.14. Kristal Violet için Langmuir İzoterm grafiği

4.8.2. Kristal Violet için Freundlich izotermi uygulaması

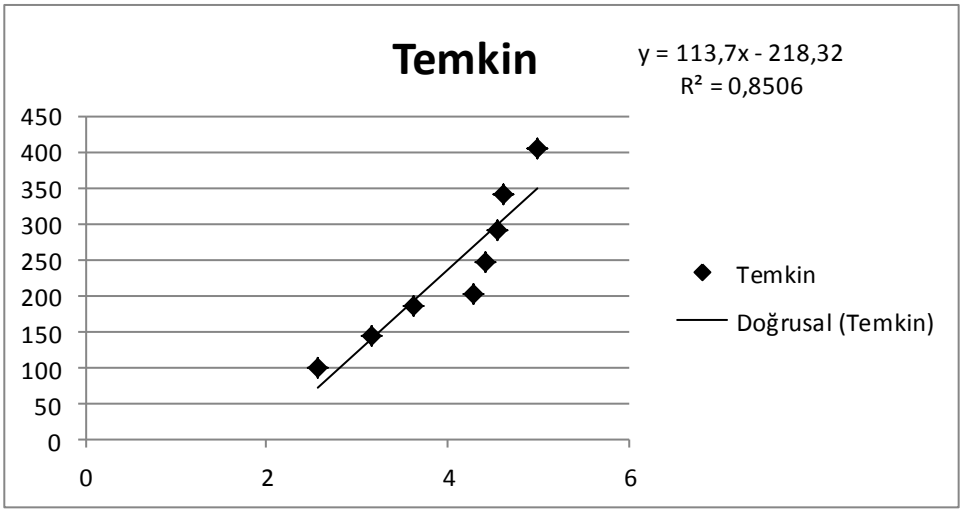
Bölüm 2.8.2'de verilen denklemlere göre hesaplanmış ve Şekil 4.15 Metilen Mavisi için log q_e ile log C_e arasında çizilen grafiği vermektedir.



Şekil 4.15. Kristal Violet için Freundlich İzoterm grafiği

4.8.3. Kristal Violet için Temkin izotermi uygulaması

Bölüm 2.8.3'de verilen denklemlere göre hesaplanmış ve Şekil 4.16 Metilen Mavisi için q_e ile ln C_e arasında çizilen grafiği vermektedir.



Şekil 4.16. Kristal Violet için elde edilen Temkin İzoterm grafiği

R^2 (korelasyon) değerleri bakımından kıyaslandığı vakit genel olarak Kristal Violet için farklı üç izoterm içerisinde, Freundlich İzotermine daha çok uygunluk gösterdiği görülmektedir ve Pirina ile KV adsorpsiyonunda Çizelge 4.18'de belirtilen en ideal şartlar altında arıtma verimi %93'e ulaşmıştır.

Çizelge 4.18. Pirina ile KV adsorpsiyonundaki en ideal şartlar

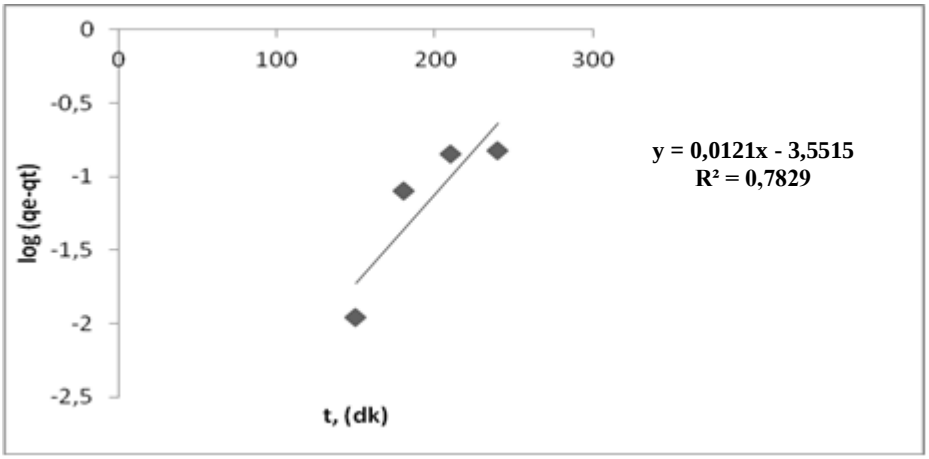
Parametreler	**Kristal Violet**
Denge Süresi(dk)	120
Doz(mg/200 ml)	175
Sıcaklık(^{0}C)	25
Hız(RPM)	200
pH	10

4.8.4. Kristal Violete ait kinetik uygulaması

Çalışmanın bu bölümünde genel olarak Yalancı birinci derece kinetik modeli, Yalancı ikinci derece kinetik modeli, partikül içi difüzyon model eşitliklerine göre analiz yapılmıştır.

4.8.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

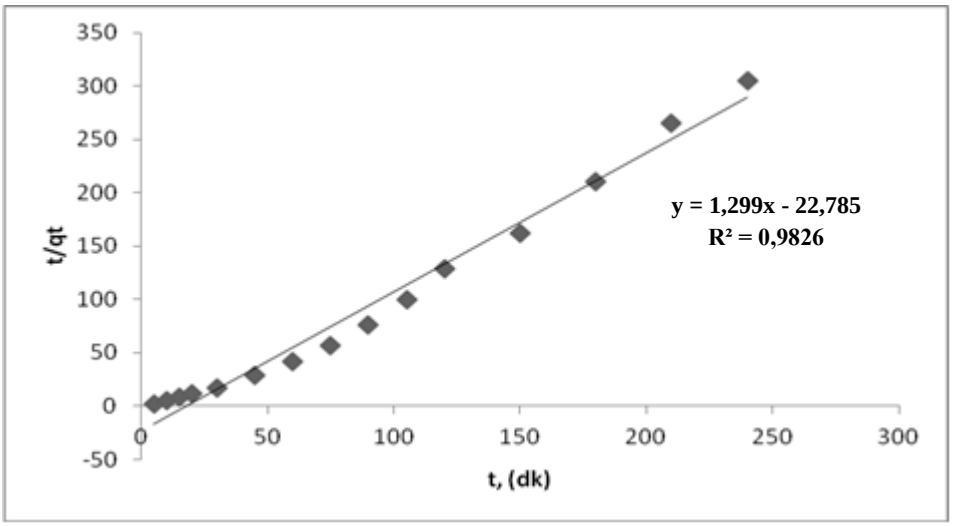
Bölüm 2.9.1'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. 175 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 25 ^{0}C sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.17'de Pirina üzerine Kristal Violet adsorpsiyonu incelenen sulu çözelti için, log (q_e-q_t) ile t arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.17. Kristal Violet adsorpsiyonuna ait Yalancı Birinci Dereceden Kinetik modeli grafiği

4.8.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

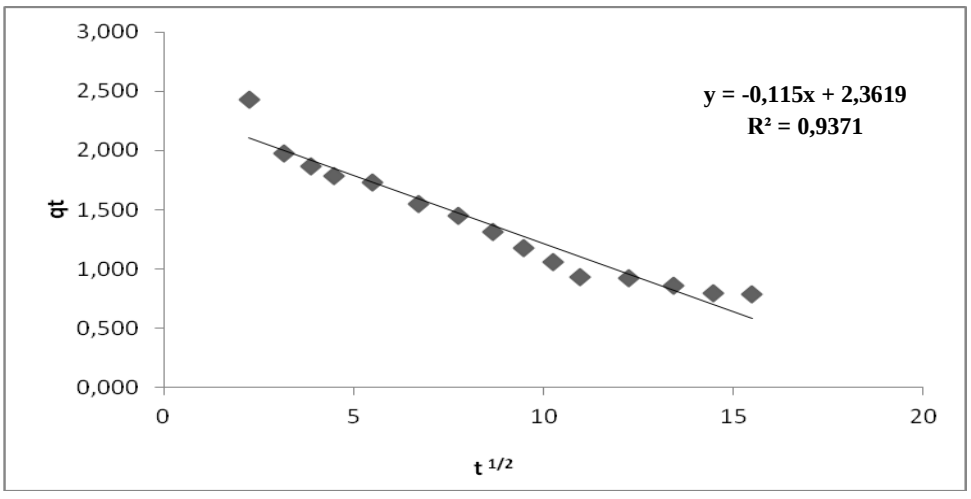
Bölüm 2.9.2.'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. 175 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 25 ^{0}C sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.18'de Pirina üzerine Kristal Violet adsorpsiyonu incelenen sulu çözelti için, t/q_t ile t arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.19'de verilmiştir.



Şekil 4.18. Kristal Violet adsorpsiyonuna ait Yalancı İkinci Dereceden Kinetik modeli grafiği

4.8.4.3. Partikül içi difüzyon modeli

Bölüm 2.9.3.'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. 175 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 25 ^{0}C sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.19'da Kristal Violet üzerine Pirina adsorpsiyonu incelenen sulu çözelti için, $t^{1/2}$ ile qt arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. Kristal Violet adsorpsiyonuna ait Partikül İçi Difüzyon Modeli grafiği

Grafiklerden elde edilen sonuçlardan elde edilen verilerle yapılan hesaplamalarla Çizelge 4.19 hazırlanmıştır. Görüldüğü gibi, Pirina'nın Kristal Violet üzerindeki adsorpsiyonu, Yalancı ikinci derece hız kinetiğine çok iyi uymaktadır. Diğer kinetik

modellere iyi uymadığı görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli R^2 değeri Kristal Violet için 1'e oldukça yakındır.

Çizelge 4.19. KV için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

	q_e deneysel	Yalancı birinci dereceden kinetik modeli		Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli		Partikül içi difüzyon modeli	
		k_1	R^2	k_2	R^2	k_{int}	R^2
Kristal Violet	0,935	0,013	0,7829	1,2906	0,982	0,123	0,937

4.8.5. Kristal Violet için adsorpsiyon termodinamiği uygulaması

Pirina üzerine Kristal Violet adsorpsiyonunun termodinamik hesaplamaları bölüm 2.10'da verilen formüllere göre hesaplanmış Gibbs serbest enerjisi, ΔH^0 entalpi değişimi ve ΔS^0 entropi değişimi bulunmuştur. Çizelge 4.20'de Kristal Violete göre elde edilen termodinamik parametreler verilmiştir.

Çizelge 4.20. Pirinanın Kristal Violet üzerine 25 ^{0}C sıcaklıktaki termodinamik parametreleri

273+25 ^{0}C									
C_a	C_e	Max qe	K_c	ΔG^0	1/T	log K_c	ln K_c	ΔH^0	ΔS^0
100	12,90	99,53782	7,71611	-5,06245	0,003356	0,887398	2,04331	-5207,55	-17,458
150	23,68	144,3697	6,096693	-4,47882		0,785094	1,807747	-4607,23	-15,445
200	37,90	185,2521	4,887918	-3,93133		0,689124	1,586766	-4044,05	-13,557
250	72,61	202,7311	2,792055	-2,54392		0,445924	1,026778	-2616,86	-8,77
300	83,01	247,9832	2,987389	-2,71145		0,475292	1,0944	-2789,19	-9,35
350	95,22	291,1765	3,057934	-2,76928		0,485428	1,11774	-2848,68	-9,55
400	101,47	341,1765	3,362339	-3,00439		0,526641	1,212637	-3090,53	-10,36
500	145,88	404,7059	2,774238	-2,52806		0,443144	1,020376	-2600,54	-8,7181

$\Delta G^{0'}$nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden) olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR

✓ Yapılan süre çalışmasında MM için denge süresi 60 dakika bulunmuştur. Bu süredeki verim ise %61 bulunmuştur. Aynı çalışma KV için tekrarlandığında denge süresi 120 dakika bulunmuştur. Optimum sürede KV giderim verimi ise %66 bulunmuştur.

✓ Optimum adsorpsiyon süreleri belirlenen MM ve KV için doz analizi yapılmıştır. MM için optimum doz 175 mg Pirina bulunmuştur arıtım verimi ise %82 olarak hesaplanmıştır. KV için de optimum doz 175 mg Pirina bulunmuştur ve arıtım verimi %87 hesaplanmıştır.

✓ Optimum süre ve dozda yapılan çalışma ile optimum sıcaklık çalışmasında MM için optimum sıcaklık 25^0C ve giderim verimi %82 bulunmuştur. KV için ise 25^0C ve %87 verim bulunmuştur.

✓ Optimum süre, doz ve sıcaklıkta yapılan çalışma ile MM için optimum hız 250 RPM ve giderim verimi %85 bulunmuştur. KV için ise 200 RPM ve %87 verim bulunmuştur.

✓ Optimum süre, doz, sıcaklık ve hızda yapılan deney sonucunda ise; MM için optimum pH 10 ve %91 verim ile en iyi şartlar sağlanmıştır. KV için ise pH 10'da %93 verim ile en etkin adsorpsiyon sağlanmıştır.

✓ Sonuç olarak bu çalışmada deneysel veriler adsorpsiyon izotermi olan Langmuir, Freundlich, Tempkin izotermlerine uygulandığında; Metilen Mavisi ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında R^2 için 1'e en yakın sonuç elde edilen Langmuir izotermine, Kristal Violet ile yapılan çalışmada R^2 için 1'e en yakın sonuç elde edilen Freundlich izotermine uyum gösterdiği gözlemlenmiştir.

✓ Kinetik açıdan incelendiğinde; Kristal Violet ve Metilen Mavisinin Yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyum sağladığı gözlemlenmiştir.

✓ Termodinamik açıdan incelendiğinde; Metilen Mavisi için düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon spontane iken konsantrasyon yükseldikçe bu özelliğini kaybetmiştir. Kristal Violet için ise hesaplanan $\Delta G^{0'}$nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden) olduğunu göstermiştir.

✓ Sonuç itibariyle baktığımızda ise Pirina üzerine Metilen Mavisi ve Kristal Violet gibi temel boyalar ile adsorpsiyon metodu kullanılarak yapılan çalışmada Pirina'nın iyi bir adsorbent olduğu görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

Acemioğlu, B., 2004, Removal of Fe(II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes, *Bioresource Technology*, 93, 99-102.

Achkar, M., 1989, Tekstil Endüstrisindeki Atıksu Problemi ve Mevcut Tesislerin İncelenmesi, Lisans tezi, *U.Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü*, Bursa.

Akbal, F., 2005, Adsorption of Basic Dyes From Aqueous Solution onto Pumice Powder, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 455–458.

Akgün, T., 1999, Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksularının Renklerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 79s.

Aksu, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Eng*. J., 7:79-84.

Aksu, Z., Yener, J., 2001, A Comperative Adsorption/Biosorption Study Of Mono-Chlorinated Phenols Onto Various Sorbents, *Waste Management*, 21: 695-702.

Aksu, Z., Tezer, S., 2005, Biosorption Of Reactive Dyes On The Green Alga Chlorella Vulgaris, *Process Biochemistry*, 40, 1347–1361.

Aksu, Z., İsoğlu, I. A., 2006, Use Of Agricultural Waste Sugar Beet Pulp For The Removal of Gemazolturquoise Blue-G Reactive Dye from Aqueous Solution, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 418–430.

Allen, G., Müller R-A, Courchesne E., *2004*, Cerebellar function in autism: functional magnetic resonance image activation during a simple motor task, *Biol Psychiatry 56*: *269*-278.

Alkhamis, T.M.; Kablan, M.M., 1999, Olive cake as an energy source and catalyst for oil shale production of energy and its impact on the environment, *Energy Conversion & Management*, 40(17), 1863–1870.

Alaton, İ.A., Teksoy, S., 2007, Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, *Dyes and Pigments*, 73, 31-39.

Aniş, P ve Eren, H.A. (1998) Boyahane Atıksularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi, *Tekstil Terbiye & Teknik*, 3(31), 74-79.

Barlas, H., 1999, Endüstriyel Atıksular İçin Renk Parametresi Önerisi. *Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, 14-15 Ekim Gebze YTE., 576-585.

Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006, Adsorption of Acid Dye onto Organobentonite, *Journal of Hazardous Materials*, B128, 138–144.

Başer, İ. ; İnanıcı, Y., 1990, "Boyar Madde Kimyası", *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları*, İstanbul, 2115s.

Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M., Çelik, M.S., 2005, Modification of organozeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors, *Water Research*, 39, 487–493.

Calabro, V., Drioli, E., Matera, F., 1991, Membrane Distillation İn The Textile Wastewater Treatment, *Desalination*, 83, 209-224.

Cegarra, J., Amor, J.B., Gonz_alvez, J., Bernal, M.P., Roig, A., 2000, Characteristics of a new solid olive-mill by-product (''alperujo'') and its suitability for composting. In: Warman, P.R., Taylor, B.R. (Eds.), *Proceedings of the International Composting Symposium ICS'99*, vol. 1. CBA Press Inc., pp.124–140.

Clark, R.M. and B.W. Lykins Jr., 1989, Granular Activated Carbon: Design, Operation, and Cost, *Lewis Publishers*, p335.

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Environ. Res*., 6:533-540.

Dikmen, F., 1998, Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir çalışma, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s.75.

Dinçer, A. R., Güneş, Y., Karakaya N., 2007, Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 529–535.

Doğan, M., Alkan, M., 2003. Adsorption kinetices of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50(4), 517-528.

EPA, 1997, Profile Of The Textile Industry, *U.S Goverment Printing Office Superintendent of Documents*, Washington.

Eren, H.A., Aniş, P., 2006, Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 11, Sayı 1.

Eyvaz, M., Bayramoğlu, M., Kobya, M., 2006, Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtılması: Teknik Ve Ekonomik Değerlendirme, *İtüdergisi /E Su Kirlenmesi Kontrolü*, Cilt:16, Sayı:1-3, 55-65.

Gahr, F., Hermanutz, F., Oppermann, W., 1994, Ozonation – an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment, *Wat. Res*., 30.

Gönder, Z. B., Barlas, H., 2005, Fenton Prosesi İle Renkli Atıksulardan Renk ve KOİ Giderimi, *II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi*, 17-18 Kasım 2005 İstanbul, 562-567. http://www.istanbul.edu.tr/mbgak/bildiriler/Cevre/C1-7.pdf.

Gül, T., 2001, Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, Yük.Lis.Tezi, *GYTE Çevre Müh.A.B.D.,* Gebze, Kocaeli.

Ho, S.Y., McKay, G., 1999, Yalancı-second order model far sorption processes, *Process Biochemistry* 34: 451-465.

Ho, Yuh-Shan; CHIANG, Tzu-Hsuan and HSUEH, Yu-Mei., 2005, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a bioadsorbent, *Process Biochemistry,* vol. 40, no. 1, p. 119-124.

Jumasiah, A., Chuah, T.G., Gimbon, J., T.S.Y. Choong, Azani I, 2005, Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: Sorption equilibrium and kinetics studies, *Desalination,* 186: 57-64.

Kabdaşlı, I.; Tünay, O.; Eremektar, G.; Orhon, D., 1996, Color Removal From Textile Wastewaters, *Water Science and Technology,* 34 (11) : 9-16.

Karapınar Kapdan, İ., Kargı, F., 2000, Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, *Tübitak Turk J Engin Environ Sci*, (24), 161-169.

Kaykıoğlu, G., Debik, E., 2006, Color Removal From Textıle Wastewater Wıth Anaerobıc Treatment Processes (Anaerobik Arıtım Prosesleri ile Tekstil Atıksularından Renk Giderimi), *Sigma Mühendislik Ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2006/4, 59-68.

Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., 1994, Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları, *Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları*, Erzurum, Sayı No:35, p:148-175.

Kılınç Alpat, S., Özbayrak, Ö., Alpat, Ş., Akçay, H., 2008, The Adsorption Kinetics and Removal Of Cationic Dye, Toluidine Blue O, from Aqueous Solution with Turkish Zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 213–220.

Kobya, M., 2004, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon, kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 91, 317–321.

Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002, Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi,* Cilt 7, Sayı 1, 47-55.

Lagergren, S., Bil. K. Sven.,1898, *Vatenskapasad. Handl*, p. 24.

Langmuir, I., 1916, The Constitution and Fundemental Properties of Solids and Liquids, J. *American Chem. Soc*., 38, 2221-2232.

Lin, S. H., Chen, M. L., (1997). Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse, *Water Research,* 31, 868–876.

Mahramanlıoğlu, M., Arkan, B., 2002, Kömürden Elde Edilen Adsorbent ile Boyar madde Uzaklaştırılması, *Türkiye 13 Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı*, 29-31 Mayıs Zonguldak, 205-215.

Manu, B., Chaudhari S., 2002. Anaerobic Decolorisation of Simulated Textile Wastewater Containing Azo Dyes. *Bioresource Technology*, 82, 225-231.

Moral, E., 2006, Farklı iyon değiştirici reçineler ve doğal adsorbanlarla hazırlanan katıfaz kolonlarla krom türleri tayini, Kimya A.B.D. Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

Nas, M.Z., 2006, Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53:655-665.

O'Neill, C., 1999, Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent, School of Applied Sciences, *University of Glamorgan, Pontypridd*, Mid Glamorgan, CF37 1DL, UK.

Ölmez, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O., 2003. Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarında Ozon İle Renk Giderimine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi. *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, Cilt 13, Sayı 1, sh. 19-24.

Özcan, Y., 1978, Tekstil elyaf boyama tekniği, *İ.Ü. Yayınları*, Kimya Fakültesi Fatih Yayın Evi Matbaası, İstanbul.

Özcan, Y., Ulusoy, E., 1984, Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, *Fatih Yayınevi, İ.Ü*, s. 56, İstanbul.

Özcan, A.S., Özcan, A., 2004a, Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 39–46.

Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S., 2007, Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19, *Journal Of Hazardous Materials,* 140 , 173–179.

Özdemir, Ayça, F., 2008, Atıksulardan boya giderimi için yeni bir yöntem, Yük.Lis.Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Özdemir, C., Öden, M.K., Şahinkaya, S., Güçlü, D., 2011, The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange 127, *Coloration Technology* Volume 27, Issue 4, Page 268-273.

Pala, A., 1998, Tekstil Atıksularının İstatistiksel Karakterizasyonu ve Kaynakta Renk Giderim Çalışmaları. *İtü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 3-5 Haziran 1998 İstanbul, 15-27.

Paredes, C., Bernal, M.P., Roig, A., Cegarra, J., 2001, Effects of olive mill wastewater addition in composting of agroindustrial and urban wastes, *Biodegradation 12*, 225–234.

Rauf M.A., Bukallah, S.B., Hamour, F.A., Nasir, A.S., 2008, Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions onto Sand and Their Kinetic Behavior, *Chemical Engineering Journal*, 137, 238–243.

Shore, J., 1990, Society of Dyers and Colourists,Colorants and Auxiliaries Volume 1-Colorants, *John Shore, editor, BTTG.*

Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., 2000. İndigo Boyar Maddelerinin Anaerobik Arıtılabilirliklerinin İncelenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 2, Sayı: 3, 23-34.

Stephenson, R.J., and Sheldon, J.B., 1996, Coagulation And Precipitation of a Mechanical Pulping Effluent. By: I Removal Of Carbon Color and Turbidity, *Water Research*, 30 (4), 781-792.

Temkin, M.J. and V. Pyzhev, 1940, Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta Physiochim, USSR*, 12: 217-222

Tsezos, M., Veolesky, B., 1981, Biosorption of Uranium and Thorium; *Biotech and Bioeng* 23, 583-604.

Tünay, O., 1996, Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, *İTÜ Yayınları*, İstanbul.

Tünay, O., Kabdaşlı, I., 1996, Fiziksel Kimya, 1.baskı*, İTÜ Yayınları*, İstanbul, 168.

Vandevivere, P.C., Bianchi, R. and Verstreate, W. (1998) Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet Processing Industry: Review of Emerging Technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302.

Zanzi, R., X. Bai, P. Capdevila, E. Bjornbom, 2001, Pyrolysis of biomass in presence of steam for preparation of activated carbon, liquid and gaseous products, *Proceedings of the 6th World Congress of Chemical Engineering*, September 2001, Melbourne, Australia, pp: 23-27.

Weber, W.J. ve Morris, J.C., 1963, "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution", *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 89, 31.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Hatice BOZKAN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Birecik-1981
Telefon	**:**	0 532 470 78 93
Faks	**:**	
e-mail	**:**	haticebozkan@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Birecik Lisesi, Birecik, ŞANLIURFA	1997
Üniversite	:	Atatürk Üniversitesi, ERZURUM	2001
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, KONYA	---
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2005	Birecik Belediyesi	Çevre Mühendisi
2010	Kilis İl Çevre ve Orman Müdürlüğü	Çevre Mühendisi
2012	Kilis Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü	Çevre Mühendisi
2012	Gaziantep Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü	Çevre Mühendisi
2012	Kilis Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü	Çevre Mühendisi