

**YÜZEY MODİFİYELİ ŞEKER PANCARI KÜSPESİ
ADSORBENTİ İLE TEKSTİL BOYARMADESİ
ADSORPSİYONUNUN SÜREKLİ DÜZENDE ÇALIŞAN
DOLGULU KOLONDA İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF TEXTILE
DYES BY SURFACE-MODIFIED SUGAR BEET PULP
ADSORBENT IN A CONTINUOUS PACKED BED COLUMN
SYSTEM**

ZEYNEP ACAR YAZGI

**Prof. Dr. Zümriye AKSU
Tez Danışmanı**

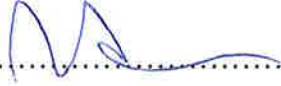
Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ZEYNEP ACAR YAZGI' nın hazırladığı “**Yüzey Modifiyeli Şeker Pancarı Küspesi Adsorbenti ile Tekstil Boyarmaddesi Adsorpsiyonunun Sürekli Düzende Çalışan Dolgulu Kolonda İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Afife GÜVENÇ
Başkan


.....

Prof. Dr. Zümriye AKSU
Danışman


.....

Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN
Üye


.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Salih Bülent ALTEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

23/12/2016

ZEYNEP ACAR YAZGI

ÖZET

YÜZEY MODİFİYELİ ŞEKER PANCARI KÜSPESİ ADSORBENTİ İLE TEKSTİL BOYARMADDESİ ADSORPSİYONUNUN SÜREKLİ DÜZENDE ÇALIŞAN DOLGULU KOLONDA İNCELENMESİ

Zeynep ACAR YAZGI

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zümriye AKSU

Aralık 2016, 109 sayfa

Bu tez çalışmasında kurutulmuş şeker pancarı küspesi (ŞPK) ve bir katyonik yüzey aktif madde olan cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere tekstil atıksularında bulunan anyonik yapıdaki Remazol Black B (RBB) ve katyonik yapıdaki Methlene Blue (MB) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolon sistemlerde incelenmiştir. Kesikli sistem çalışmalarında kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbenti ile yapılan çalışmada RBB ve MB'nun en yüksek kapasite ile adsorplandığı pH değerlerinin sırası ile 2 ve 8 olduğu görülmüştür. 20 g/L CTAB ile muamele edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda en uygun pH değeri 2'den 8 e kaymıştır. Aynı adsorbentle MB adsorpsiyonunda ise en uygun çalışma pH değeri yine 8 olarak kalmıştır. Yine kesikli sistemde kurutulmuş ŞPK adsorbente RBB ve MB adsorpsiyonunda en uygun tanecik boyut aralığı 500–707 µm olarak bulunmuş ve diğer tüm çalışmalar bu boyut aralığında gerçekleştirilmiştir.

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolon adsorpsiyon çalışmalarında 0.8 ml/dk akış hızında en yüksek kolon kapasite ve verim değerlerine ulaşıldığından diğer tüm çalışmalar 0.8 ml/dk akış hızında gerçekleştirilmiştir. Dolgulu kolonda RBB' nin kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbente pH 2.0 ve pH 8.0 deki adsorpsiyonunda, besleme derişiminin kolon kapasitesine etkileri incelendiğinde, en yüksek kolon kapasite değerleri 500 mg/L besleme derişiminde sırasıyla 36.9 ve 2.6 mg/g olarak bulunmuştur. Aynı besleme derişiminde pH 8'de 20 g/L CTAB ile muamele edilmiş şeker pancarı küspesine RBB adsorpsiyonunda ise adsorpsiyon kapasitesi artarak 140.0 mg/g değerine ulaşmıştır. MB' nun pH 8.0' de kurutulmuş ve 20g/L CTAB ile muamele edilmiş şeker pancarı küspesine adsorpsiyonunda ise, yine 500 mg/L besleme derişiminde, en yüksek kolon kapasite

değerleri sırasıyla 71.6 ve 0.97 mg/g olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar CTAB ile muamelenin kurutulmuş ŞPK adsorbente RBB adsorpsiyon kapasitesini çok yüksek miktarda arttırdığını, aksine MB adsorpsiyonunu ise büyük ölçüde azalttığını göstermektedir.

Dolgulu kolonda her bir boyarmaddenin kurutulmuş ya da CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbente adsorpsiyonunda çalışılan pH değerlerinde elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich denge modellerine uyumu araştırılmış ve dengenin Langmuir modeline daha iyi uyduğu gözlenmiştir. Ayrıca deneysel kırılma eğrisi verileri ile kırılma eğrilerinin tahmininde Adams–Bohart, Thomas ve Yoon–Nelson modelleri kullanılarak, her modele ait kinetik sabitler bulunmuş ve kırılma eğrilerinin Thomas ve Yoon–Nelson modellerine daha iyi uyduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dolgulu kolon, Adsorpsiyon, Şeker pancarı küspesi, Adsorbent, Yüzey modifikasyonu, Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB), Remazol Black B (RBB), Methylene Blue (MB).

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF TEXTILE DYES BY SURFACE-MODIFIED SUGAR BEET PULP ADSORBENT IN A CONTINUOUS PACKED BED COLUMN SYSTEM

Zeynep ACAR YAZGI

Master Program, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Zümriye AKSU

December 2016, 109 pages

In this thesis study, the adsorption of anionic Remazol Black B (RBB) dye ions and cationic Methylene Blue (MB) dye ions, which are present in textile wastewaters on to dried sugar beet pulp and modified sugar beet pulp by cetyl trimethylammonium bromide (CTAB), a cationic surface active material, was investigated in batch stirred and continuous packed bed column systems. From batch system studies performed with dried sugar beet pulp adsorbent, for RBB and MB adsorptions optimum pH values were determined as 2 and 8, respectively. It was observed that the optimum pH value shifted to 8.0. when 20 g/L CTAB treated sugar beet pulp adsorbent was used for the adsorption of RBB. Optimum pH value of adsorption of MB onto the same modified adsorbent didn't change and remained at the same value. Again, optimum particle size range was found as 500-707 μm for the adsorption of RBB and MB onto dried sugar beet pulp adsorbent and all the studies were performed at this particle size range.

In continuous packed bed column studies, as the highest column capacity and yield values were reached at a flow rate of 0.8 ml/min, all other studies were carried out at this flow rate. When the adsorption of RBB on dried sugar beet pulp adsorbent was examined at pH 2.0 and 8.0, the effect of feed RBB dye concentration on the column capacity showed that the highest capacity values were determined as 36.9 and 2.6 mg/g, respectively at 500 mg/L feed concentration. At the same feed concentration column adsorption capacity reached to 140.0 mg/g in the adsorption of RBB to 20 g/L CTAB modified sugar beet pulp adsorbent at pH 8.0. For the adsorption of MB onto dried sugar beet pulp and 20 g/L CTAB modified sugar beet pulp at 8.0, the highest column capacity values were found as 71.6 and 0.97 mg/g, respectively, at 500 mg/L feed concentration. The results show that

the treatment of dried sugar beet pulp with CTAB increased the adsorption capacity of RBB significantly, but decreased the adsorption capacity of MB importantly.

For the packed column studies, the suitability of Langmuir and Freundlich equilibrium models to the experimental data obtained for each dye-adsorbent system and for each pH value studied was examined and the results show that the Langmuir model defined each system more accurately. Besides, by using Adams-Bohart, Thomas and Yoon-Nelson models, breakthrough curves were predicted and kinetic parameters belonging to each model were obtained for each dye-adsorbent system and for each pH value studied. The results showed that experimental data fitted to Thomas and Yoon-Nelson models more accurately.

Key Words: Packed bed column, Adsorption, Sugar beet pulp, Surface modification, Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB), Remazol Black B (RBB), Methylene Blue (MB).

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca gerek iş, gerek hayat tecrübesi ve engin bilgisi ile beni yönlendiren; özveri ve zamanını esirgemeyerek üzerimde büyük emeğe sahip olan tez danışmanım, çok değerli hocam Prof. Dr. Zümriye AKSU' ya,

İnsanlara olan sevgisi, güzel kalbi ve örnek aldığım karakteriyle çok sevdiğim saygıdeğer hocam Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ'a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan, güler yüzleri ve yardımseverlikleriyle güzel bir çalışma ortamı sağlayan Arş. Gör. Dr. S. Pınar KODAL ve Arş. Gör. Hande YÜCEL' e,

Ne zaman yardıma ihtiyacım olsa beni geri çevirmeyen, laboratuvar çalışmalarımındaki katkılarını ödeyemeyeceğim güler yüzlü arkadaşım Arş. Gör. İlkay KOÇER' e,

Üniversite ve laboratuvar çalışmalarımında desteklerini esirgemeyen ve birlikte güzel günler geçirdiğimiz değerli arkadaşlarım Merve ÖZKUTLU, Uğurcan KARSLI, Ebru DOĞANGÜN, Yahya BEŞER ve ismini saymadığım diğer tüm arkadaşlarıma,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana tüm imkanlarını sunan Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü' ne,

Yaşamımın her anında olduğu gibi tez çalışmamda da desteklerini esirgemeyen, benimle birlikte gecesini gündüzüne katan, üzerimdeki emek ve haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim çok değerli annem Güler ACAR ve babam İlhan ACAR' a,

Hayattaki en büyük şanslarım, başarıları gurur, varlıkları mutluluk sebebim olan, desteklerini her zaman hissettiğim, üzerimdeki hakları büyük olan kardeşlerim Ayşegül ve Mustafa ACAR' a,

Çalışmamın başından sonuna kadar, en zor anlarımda yanımda olup, yardımlarını esirgemeyen, desteğini hep hissettiğim hayat arkadaşım, canım eşim Musa YAZGI'ya,

Katkılarından dolayı sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ŞİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1. Boyarmaddeler.....	3
2.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	3
2.1.2. Anyonik Boyarmaddeler	4
2.1.3. Katyonik Boyarmaddeler	7
2.2. Atıksular.....	8
2.2.1. Atıksu Arıtma Yöntemleri.....	8
2.2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuları ve Arıtım Yöntemleri.....	9
2.3. Adsorpsiyon	13
2.3.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları	14
2.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	15
2.3.3. Adsorbentler	16
2.3.4. Adsorbent Hazırlamada Uygulanan Ön İşlemler	17
2.4. Yüzey Aktif Maddeler	18
2.4.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	20
2.4.2. Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)	21
2.5. Tez Konusu ile İlgili Son Yıllarda Yapılan Çalışmalar	21
3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI	24
3.1. Kesikli Karıştırmalı Kap	24
3.1.1. Adsorpsiyon Hızı.....	24
3.1.2. Denge Adsorpsiyon Kapasitesi	24
3.1.3. Adsorpsiyon Verimi	25
3.2. Sürekli Düzende Çalışan Dolgulu Kolon.....	25

3.2.1. Kolon Denge Değerlerinin Tanımlanması	25
3.2.2. Kolon Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Modellenmesi.....	27
3.2.3. Kolon Performansının Hesaplanması	29
3.2.4. Kırılma (Breakthrough) Eğrilerinin Elde Edilmesi.....	29
3.2.5. Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi	31
4. DENEY SİSTEMİ ve YÖNTEMLERİ	36
4.1. Adsorbentin Hazırlanması	36
4.1.1. Kurutulmuş Adsorbentin Hazırlanması.....	36
4.1.2. CTAB ile Muamele Edilmiş Biyosorbentin Hazırlanması.....	36
4.2. Remazol Black B ve Methlene Blue Boyarmadde Çözeltilerinin Deneysel Çalışmalar için Hazırlanması	36
4.3. Çalışmalarda Kullanılan Deney Düzenegi.....	37
4.4. Deneylerin Yapılışı	37
4.4.1. Kesikli sistem çalışmaları.....	37
4.4.2. Sürekli Sistem Çalışmaları	37
4.5. Analiz Yöntemleri.....	38
4.5.1. Remazol Black B Analizi	38
4.5.2. Methylene Blue Analizi	38
5. DENEYSEL SONUÇLAR	39
5.1. Kesikli Sistem Çalışmaları	39
5.1.1. RBB ile Yapılan Çalışmalar	39
5.1.2. MB ile yapılan çalışmalar	42
5.2. Sürekli Sistem Çalışmaları	44
5.2.1. Kurutulmuş Şeker Pancarı Küspesi Adsorbent ile Yapılan Çalışmalar.....	44
5.2.2. Yüzey Modifiyeli Şeker Pancarı Küspesi Adsorbent ile Yapılan Çalışmalar ...	68
6. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	84
KAYNAKLAR.....	101
EKLER	105
ÖZGEÇMİŞ	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. RBB'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
Çizelge 2.2. MB'nun fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Çizelge 2.3. Bazı boyama atıksularının karakteristik özellikleri.....	10
Çizelge 2.4. Kuru şeker pancarı küspesinin bileşimi	17
Çizelge 2.5. CTAB'ın fiziksel özellikleri.....	21
Çizelge 5.1. RBB'nin kurutulmuş ve farklı CTAB derişimleriyle muamele edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon hızı ve % giderim değerlerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1$ g/L, Parçacık Boyut Aralığı=500-707 μm , Karıştırma Hızı=100 rpm)	41
Çizelge 5.2. pH 2'de RBB'nin kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen adsorpsiyon hızı, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarı ve % RBB giderim değerleri ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm).....	42
Çizelge 5.3. MB'nun kurutulmuş ve farklı CTAB derişimleriyle muamele edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon hızı ve % giderim değerlerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1$ g/L, Parçacık Boyut Aralığı=500-707 μm , Karıştırma Hızı=100 rpm)	43
Çizelge 5.4. pH 8'de MB'nun kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen adsorpsiyon hızı, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarı ve % MB giderim değerleri ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm).....	44
Çizelge 5.5. pH 2'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kolona yollanan toplam RBB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve kolon performansları ($C_F=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $W=4$ g).....	45
Çizelge 5.6. pH 2'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kolona gönderilen toplam RBB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan RBB derişimleri ve kolon performansları ($T=25^\circ\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8$ mL/dk, $W=4$ g).....	47
Çizelge 5.7. pH 2'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve korelasyon katsayıları ($T=25^\circ\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8$ mL/dk, $W=4$ g).....	48

Çizelge 5.8. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Thomas modeli kinetik hız sabitleri teorik kolon kapasitesi, deneysel kolon kapasitesi değerleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4g)	49
Çizelge 5.9. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı RBB besleme derişimlerinde elde edilen Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik, deneysel süreler ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk ve W=4 g)	51
Çizelge 5.10. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)	52
Çizelge 5.11. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kolona gönderilen toplam RBB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan RBB derişimleri ve kolon performansları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)	54
Çizelge 5.12. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)	55
Çizelge 5.13. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Thomas modeli kinetik hız sabitleri, teorik ve deneysel kolon kapasite değerleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)	57
Çizelge 5.14. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı RBB besleme derişimlerinde elde edilen Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen Yoon-Nelson modelinden bulunan deneysel ve teorik süreler ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk ve W=4 g)	58
Çizelge 5.15. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)	60
Çizelge 5.16. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen kolona gönderilen toplam MB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan MB derişimleri ve	

kolon performansları ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8\text{ mL/dk}$, $W=4\text{ g}$).....	62
Çizelge 5.17. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve korelasyon katsayıları ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8\text{ mL/dk}$, $W=4\text{ g}$).....	63
Çizelge 5.18. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Thomas modeli kinetik hız sabitleri, teorik ve deneysel kolon kapasite değerleri, korelasyon katsayıları ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8\text{ mL/dk}$, $W=4\text{ g}$).....	64
Çizelge 5.19. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı MB besleme derişimlerinde elde edilen Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen Yoon-Nelson modelinden bulunan deneysel ve teorik süreler ve korelasyon katsayıları ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8\text{ mL/dk}$ ve $W=4\text{ g}$).....	66
Çizelge 5.20. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8\text{ mL/dk}$, $W=4\text{ g}$).....	67
Çizelge 5.21. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kolona gönderilen toplam RBB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütle başına adsorplanan RBB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan RBB derişimleri ve kolon performansları ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8\text{ mL/dk}$, $W=4\text{ g}$).....	69
Çizelge 5.22. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve korelasyon katsayıları ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8\text{ mL/dk}$, $W=4\text{ g}$).....	70
Çizelge 5.23. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Thomas modeli kinetik hız sabitleri, teorik ve deneysel kolon kapasite değerleri ve korelasyon katsayıları ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8\text{ mL/dk}$, $W=4\text{ g}$).....	72
Çizelge 5.24. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı RBB besleme derişimlerinde elde edilen Yoon-Nelson hız sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik ve deneysel süreler ve korelasyon katsayıları ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8\text{ mL/dk}$ ve $W=4\text{ g}$).....	73

- Çizelge 5.25.** pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g) 75
- Çizelge 5.26.** pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı MB derişimlerinde elde edilen kolona gönderilen toplam MB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan MB derişimleri ve kolon performansları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)..... 77
- Çizelge 5.27.** pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g) 78
- Çizelge 5.28.** pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Thomas modeli kinetik hız sabitleri, teorik ve deneysel kolon kapasite değerleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707µm, Q=0.8 mL/dk, W=4g) 79
- Çizelge 5.29.** pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı MB besleme derişimlerinde elde edilen Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik ve deneysel süreler ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk ve W=4 g) 81
- Çizelge 5.30.** pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g) 82
- Çizelge 6.1.** pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kolon kapasite ve kolon performans değerleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, W=4 g)..... 86
- Çizelge 6.2.** Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentlere pH 2 ve pH 8’de RBB ve MB adsorpsiyonlarında farklı besleme boyarmadde derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimleri, dengede birim kuru küspe başına adsorplanan boyarmadde miktarları ve kolon performans değerleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g) 87
- Çizelge 6.3.** Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentlere pH 2 ve pH 8’de RBB ve MB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitlerinin ve korelasyon katsayılarının karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g) .. 90

Çizelge 6.4. pH 2 ve pH 8’de her bir boyarmadde-adsorbent sistemi için Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden bulunan kinetik sabitler ve regresyon katsayıları..... 98

Çizelge 6.5. Literatürde çeşitli boyarmaddelerle, adsorbentlerle ve sistem işletim koşullarında bulunan sonuçların tez sonuçları ile karşılaştırılması..... 99

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Reaktif boyarmaddenin yapısı.....	5
Şekil 2.2. RBB'nin kimyasal yapısı	6
Şekil 2.3. MB'nun kimyasal yapısı	7
Şekil 2.4. Yüzey aktif maddelerin molekül yapısı	19
Şekil 2.5. Yüzey aktif madde (YAM) molekülünün su içerisinde yapılanması.....	19
Şekil 2.6. CTAB'ın kimyasal yapısı.....	21
Şekil 3.1. Dolgulu kolonda kırılma eğrisinin oluşumu	30
Şekil 3.2. Adsorpsiyon bölgelerinin dolgulu kolondaki değişimleri.....	31
Şekil 5.1. RBB'nin kurutulmuş ve farklı CTAB derişimleriyle muamele edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarına etkisi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o = 1$ g/L, Parçacık Boyut Aralığı=500-707 μm , Karıştırma Hızı =100 rpm)	40
Şekil 5.2. MB'nun kurutulmuş ve farklı CTAB derişimleriyle muamele edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarına etkisi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o = 1$ g/L, Parçacık Boyut Aralığı=500-707 μm , Karıştırma Hızı =100 rpm)	43
Şekil 5.3. pH 2'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri ($C_F=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı = 500-707 μm , $W=4$ g).....	45
Şekil 5.4. pH 2'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri ($T=25^\circ\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8$ mL/dk, $W=4$ g)....	46
Şekil 5.5. pH 2'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Adams-Bohart modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması ($T=25^\circ\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8$ mL/dk, $W=4$ g).....	48
Şekil 5.6. pH 2'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması ($T=25^\circ\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8$ mL/dk, $W=4$ g).....	50
Şekil 5.7. pH 2'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması ($T=25^\circ\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8$ mL/dk, $W=4$ g).....	51

Şekil 5.8. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin deneysel denge verileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	53
Şekil 5.9. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)....	54
Şekil 5.10. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25 °C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g) .	56
Şekil 5.11. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	57
Şekil 5.12. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	59
Şekil 5.13. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin deneysel denge verileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	60
Şekil 5.14. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)....	61
Şekil 5.15. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g) .	63
Şekil 5.16. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	65
Şekil 5.17. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	66
Şekil 5.18. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm	

eğrilerinin deneysel denge verileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	68
Şekil 5.19. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 ml/dk, W=4 g).....	69
Şekil 5.20. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Adams-Bohart modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g) .	71
Şekil 5.21. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	72
Şekil 5.22. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g) ..	74
Şekil 5.23. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin deneysel denge verileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	75
Şekil 5.24. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	76
Şekil 5.25. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	78
Şekil 5.26. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	80
Şekil 5.27. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g) ..	81

- Şekil 5.28.** pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin deneysel denge verileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)..... 83
- Şekil 6.1.** RBB ve MB boyarmaddelerinin kurutulmuş ve 20 g/L CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarlarının karşılaştırılması (C_o=100 mg/L, T=25°C, X_o=1 g/L, Parçacık Boyut Aralığı=500-707 µm, Karıştırma Hızı =100 rpm)..... 85
- Şekil 6.2.** Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda farklı pH değerlerinde 25 ve 500 mg/L besleme RBB derişimlerinde RBB’nin kurutulmuş ŞPK ve modifiye ŞPK adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)..... 88
- Şekil 6.3.** Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda pH 8’de 25 ve 500 mg/L besleme MB derişimlerinde MB’ nun kurutulmuş ŞPK ve modifiye ŞPK adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)..... 89
- Şekil 6.4.** pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK ile RBB adsorpsiyonunda 25 (a) ve 500 (b) mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)..... 92
- Şekil 6.5.** pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK ile RBB adsorpsiyonunda 25 (a) ve 500 (b) mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)..... 93
- Şekil 6.6.** pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda modifiye ŞPK ile RBB adsorpsiyonunda 25 (a) ve 500 (b) mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)..... 94
- Şekil 6.7.** pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK’ya MB adsorpsiyonunda (a) 25 ve (b) 500 mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)..... 95
- Şekil 6.8.** pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda modifiye ŞPK’ya MB adsorpsiyonunda (a) 25 ve (b) 500 mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen kırılma

eğrileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g).....	96
Şekil E.1.a. RBB'nin çalışma spektrumu	105
Şekil E.1.b. RBB derişiminin tayininde kullanılan çalışma doğrusu.....	106
Şekil E.2.a. MB'nun çalışma spektrumu	107
Şekil E.2.b. MB derişiminin tayininde kullanılan çalışma doğrusu.	108

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_{dk}	Dolgulu kolonda adsorpsiyon eğrisi altında kalan alan (mg.dk/L)
b	Dolgulu kolonda Langmuir modelinde adsorpsiyon entalpisi ile ilgili kirletici bileşenin adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren adsorpsiyon sabiti (L/mg)
β_a	Dış kütle aktarımı için kinetik katsayı (1/dk)
β_o	Eksenel dağılım katsayısının ihmal edildiği durumdaki dış taraf kütle aktarım katsayısı (1/dk)
C	Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
C_{ad}	Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanan boyarmadde derişimi (mg/L)
C_b	Dolgulu kolon içindeki yığın boyarmadde derişimi (mg/L)
C_{den}	Dengede adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan çözeltide kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
$C_{den,kol}$	Dolgulu kolonda dengede adsorplanmadan çözeltide kalan boyarmadde derişimi (mg/L),
C_F	Besleme boyarmadde derişimi (mg/L)
C_o	Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
C_s	Herhangi bir t anındaki katı-sıvı ara yüzeyindeki adsorplanan boyarmadde derişimi (mg/L)
CTAB	Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide
D	Eksenel difüzyon katsayısı (cm^2/dk)
d_p	Tanecik boyutu (μm)
E	Dağılım katsayısı (cm^2/dk)
ε	Kolon gözenekliliği (cm/dk)
k_{AB}	Adams-Bohart kinetik sabiti (L/mg.dk)
K_F	Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren Freundlich adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$)
k_{Th}	Thomas hız sabiti (mL/dk.mg)
k_{YN}	Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk)

MB	Methylene Blue
M_{top}	Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan boyarmadde miktarı (mg)
n	Freundlich adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon derecesini gösteren sabit
N_o	Adams-Bohart ve Wolborska modellerinde doygunluk derişimi (mg/L)
q	Adsorpsiyon ortamında herhangi bir zamanda birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
q_{den}	Dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
$q_{den, kol}$	Dolgulu kolonda, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (Kolon Kapasitesi) (mg/g),
$q_{den, Thomas}$	Thomas modelinde dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (Kolon Kapasitesi) (mg/g)
q_{top}	Dolgulu kolonda toplam adsorplanan boyarmadde miktarı (mg)
Q	Besleme akış hızı (mL/dk)
Q^o	Dolgulu kolonda Langmuir adsorpsiyon modeline göre yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
r_{ad}	Adsorpsiyon hızı (mg boyarmadde/g adsorbent dk)
R^2	Korelasyon katsayısı
RBB	Remazol Black B
ŞPK	Şeker pancarı küspesi
t	Zaman (dk)
t_b	Dolgulu kolonda kırılma zamanı (dk)
t_{den}	Dengeye ulaşma süresi (dk)
t_{∞}	Dolgulu kolonda toplam akış süresi (dk)
T	Sıcaklık (°C)
τ	Dolgulu kolonda %50 adsorplama için gerekli zaman (dk),
τ_{teo}	Dolgulu kolonda teorik olarak %50 adsorplama için gerekli zaman (dk),
U_o	Boş kule hızı (cm/dk)
W	Kolondaki toplam adsorbent miktarı (g)
X_o	Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)
V_{top}	Dolgulu kolondan geçirilen toplam çözelti hacmi (akış hacmi) (mL)
v	Aktarım hızı (cm/dk)

YAM	Yüzey aktif madde
z	Dolgulu kolon yüksekliği (cm)
%P	Dolgulu kolon performans

1. GİRİŞ

Gittikçe artan nüfus ve sanayi, teknolojinin gelişmesi, yaşadığımız çevre için çözümü zor olan kirliliği de beraberinde getirmiştir. Ortaya çıkan bu kirlilik, giderek kontrol edilemeyecek boyutlara ulaşmakta ve gelecek için tehlike oluşturmaktadır. Sanayi tesislerinin yoğun olduğu yerlerde, nüfusun da artması ile daha çok gözlenen hava, su ve toprak kirliliklerinin giderimi için yüksek maliyetli tesislere ihtiyaç duyulmaktadır. En önemli çalışmalar ise su kirliliği üzerine yapılmaktadır. Sular; çeşitli atıkların deşarj edilmesi, toprak ve havadaki kirleticilerin yıkama yoluyla sulara karışması gibi nedenlerle toprak ve havadan daha fazla miktarda kirliliğe maruz kalmaktadır. Yeryüzünde bulunan su kaynaklarının ise çok küçük bir kısmı kullanılabilir olduğundan, su kirliliği alanında yapılan çalışmalar her geçen gün önem kazanmakta ve her daim araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Son zamanlarda kullanım alanı gittikçe artan tekstil boyarmaddeleri alıcı sulara verildiğinde gözle görülebilir düzeyde kirlilik yaratmaktadır. Boyarmaddelerin karışması sonucu oluşan tekstil atıksuları ekolojik dengeyi bozmakta ve çevreye zarar vermektedir. Ayrıca tekstil boyarmaddeleri kanserojen etkilerinden dolayı insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir. Tüm bu olumsuzlukları ve çevreye verilen zararı azaltmak için son yıllarda kirlilik kontrolü büyük önem kazanmıştır.

Günümüzde tekstil atıksularından boyarmadde giderimi ve kirlilik kontrolünün sağlanmasında; oksidasyon, membran ayırma, filtrasyon, ozonlama, koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon gibi çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Atıksulardan boyarmadde giderimi için kullanılan arıtma prosesleri pahalı oldukları ve işletme maliyeti yüksek oldukları için tercih edilmemektedir. Klasik yöntemler ayrıca yüksek enerji gereksinimi ve oluşturduğu kirleticiler, zehirli çamurun giderimi gibi problemler ortaya çıkarmaktadır. Bu sebeplerle alternatif olarak az maliyetli, verimi yüksek, kullanımı kolay, çevreyi kirletmeyen bir yöntem olan adsorpsiyon prosesleri önem kazanmış ve araştırmalar bu yönde yoğunlaşmıştır. Bu amaçla mikroorganizmalar ve şeker pancarı küspesi gibi tarımsal atıklar yüksek absorplama özelliğinden dolayı adsorpsiyonda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tarımsal atıkların ucuz ve doğada bol miktarda bulunması adsorbent olarak tercih edilmelerini sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında; kurutulmuş ve katyonik yapıda bir yüzey aktif madde olan cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere tekstil endüstrisi atıksularında sıkça rastlanılan anyonik yapıdaki Remazol Black B (RBB) ve katyonik yapıdaki Methlene Blue (MB) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı kaptaki ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda incelenmiştir. Kesikli sistemde her iki boyarmaddenin kurutulmuş ve modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi (ŞPK) adsorbentlere adsorpsiyonunda belirlenen en uygun çalışma pH değerlerinde ve tanecik boyut aralığında gerçekleştirilen kolon çalışmalarında besleme akış hızı ve besleme boyarmadde derişiminin kolon adsorpsiyon hız ve kapasitesine etkileri araştırılmıştır. Kolon adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu araştırılmış ve ayrıca kolon kırılma eğrileri Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelleriyle tahmin edilerek kolon kinetik sabitleri de belirlenmiştir.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler; bir cisim ile muamele edildiklerinde cisme renk veren kimyasal maddelerdir. Fakat her renk veren madde boyarmadde değildir. Boyalar cismi renkli hale getirmek, güzel görünüm sağlamak ve dış etkilere karşı korumak amaçlı kullanılırlar. Uygulandıkları yüzeyin sadece görünümünde değişiklik yaparlar. Boyarmaddeler ise cisme devamlı bir şekilde birleşerek cisimden ayrılmayan ve cisim yüzeyini yapı olarak değiştiren organik bileşiklerdir. Cisme uygulanan herhangi bir fiziksel etki ile cisim başlangıçtaki renksiz halini alamaz. Boyarmaddeler cisim yüzeyinde kimyasal ve/veya fizikokimyasal bağ(lar) ile etkileşmektedirler. Bu açıdan boya ve boyarmadde birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Boya, yüzeyi bir katman halinde kapatırken, boyarmadde yüzeye bağ yaparak cisimle birleşir. Boyarmaddeler renk vereceği yüzeye; hidrojen, Van der Waals, koordinasyon ve elektrostatik bağlar gibi fiziksel bağlar ile bağlanırlar. Boyarmaddelerin renk verebilmeleri için; benzen, antrasen, naftalin gibi çift bağ içeren aromatik yapıları içermesi gerekir [1].

Renk bir cismin üzerine gönderilen ışınların yansımaları ve adsorpsiyonu sonucunda oluşur. Madde moleküllerinde bulunan elektronlar, aktifleşmeleri için gerekli enerjiye denk ışınları absorblarlar ve geri kalanı yansıtırlar [2].

Boyarmaddeler iki temel gruptan oluşur; boyarmaddenin bağlanmasını sağlayan fonksiyonel grup, diğeri renk veren kromofor gruptur. Kromofor gruplar nitro, azot, karbonil grubu gibi çift bağ içeren yapılar içerir [3].

2.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler; kimyasal yapıları, çözünürlükleri, kullanıldıkları yerler ve boyama özelliği gibi karakteristik özellikleri göz önüne alınarak sınıflandırılabilir [1].

a) Çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

- Suda çözünen boyarmaddeler: en az bir tane tuz oluşturabilecek grup taşıyan boyarmaddelerdir. Suda çözünmeyi sağlayan grup, boyarmadde sentezi esnasında sonradan eklenerek de çözünürlük sağlanabilmektedir. Tercih edilen, çözünmeyi sağlayan iyonik grubun başlangıçta eklenmesidir.
- Suda çözünmeyen boyarmaddeler

b) Kimyasal yapılarına göre

- Azo boyarmaddeler
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeler
- Polimetin boyarmaddeler
- Arilmetin boyarmaddeler
- Karbonil boyarmaddeler
- Kükürt boyarmaddeler

c) Boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

- Anyonik boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler
- Katyonik (bazik) boyarmaddeler
- Direkt boyarmaddeler
- Metal kompleks boyarmaddeler

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılmakta olan anyonik bir reaktif boyarmadde olan Remazol Black B (RBB) ve katyonik bir boyarmadde olan Methylene Blue (MB) boyarmaddeleri kullanılmıştır.

2.1.2. Anyonik Boyarmaddeler

Sulu çözeltilerde ayrışarak negatif yüklü olarak reaksiyon veren boyarmaddelerdir. Selülozu ve yün elyafı boyamada kullanılır.

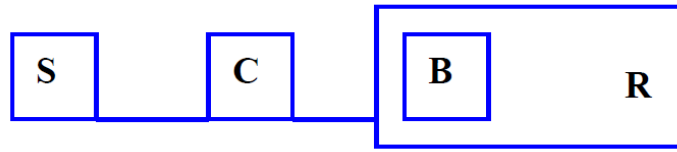
2.1.2.1. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddelerin en önemli ayırt edici özelliği, yapılarında kovalent bağ oluşturabilen bir ya da iki reaktif grup bulundurmasıdır. Boyarmaddelerin kromofor gövdesini selüloza bağlayan aktif gruba reaktif grup denir. Boyarmaddenin reaktif grubu, boyanacak kumaşın selüloz substratı üzerinde bulunan iyonize hidroksil grupları ile reaksiyon vererek boyama işlemini gerçekleştirir.

Reaktif boyarmaddelerin tüketimi ve gelişiminin son yıllarda hızlı bir şekilde artmasının sebepleri; selüloz ve elyaf kullanımının, reaktif boyaların etkin olduğu pamukluların kullanımının artması ve bu grup boyarmaddelerin suda çözünürlüklerinin fazla olmasıdır. Suda çözünür grup içerdiklerinden direkt boyarmadde çözeltileri ile boyama yapılabilmektedir [4].

Reaktif boyarmaddeler kullanım alanı çokluğu, parlak renkleri ile vazgeçilmez öneme sahiptir. Pamuklu kumaş boyamada, dokuma sektöründe en çok kullanıma sahip boyarmaddelerdir. Tüm boyama yöntemlerine uygunluk gösterir, basit hızlı ve olması yönüyle ekonomik açıdan kazanım sağlar. Tekrarlanabilirlik gösterir. Bunların yanı sıra boyama sonrasında yapılan işlemler uzun sürmekte ve yüksek maliyete sahip olup, su ve atık su problemleri oluşturmaktadır.

Reaktif boyarmaddelerin yapısı; kromofor taşıyan renkli grup, moleküler çözünürlük sağlayan grup ve tepkimeye giren aktif grup olmak üzere üç temel gruptan oluşmaktadır.



Şekil 2.1. Reaktif boyarmaddenin yapısı

- S :Çözünürlük (reaktif boyarmaddenin suda çözünmesini sağlayan) grup.
C :Kromofor (renklenmeyi sağlayan) grup.
B :Köprü (kromofor grup ile aktif grup arasındaki bağı kuran) grup.
R :Reaktif (selülozun hidroksil kökleriyle kimyasal etkileşime girerek boyarmaddenin liflere çekilmesini sağlayan) grup [1].

Reaktif boyarmaddeler üç sınıfa ayrılır. Bunlar: düşük, orta ve yüksek reaktifliğe sahip boyarmaddelerdir.

a) Az reaktifliğe sahip, sıcakta boyanan boyarmaddeler:

Monoklortriazin veya triklorprimidin grubu içeren boyarmaddelerdir. Boyama sıcaklıkları 60-80 °C arasındadır. Reaksiyon kabiliyetleri zayıf olduğu için sıcaklığı yükselterek ve alkali ilavesi artırılarak aktivitenin artması sağlanır. Sıcak boyamada sıcaklığın yüksek olması sebebi ile düzgün boyamalar elde edilir. Boyarmadde nüfuzu mükemmeldir. Bu grup boyarmaddelerin en büyük avantajı: hidroliz tehlikesinin düşük olması ve nüfuzun daha iyi olmasıdır [5].

b) Orta derecede reaktifliğe sahip, ılıkta boyanan maddeler:

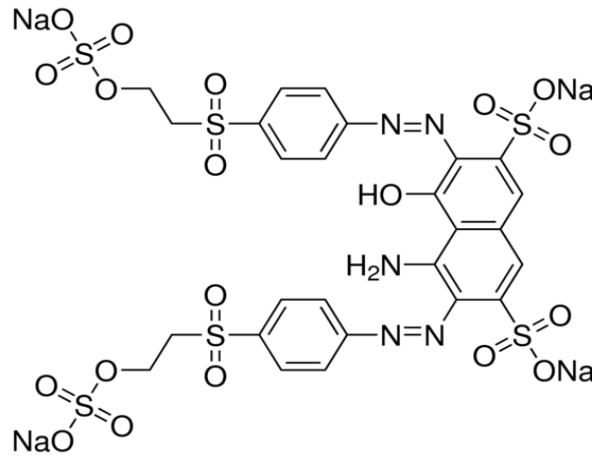
Bu grup sınıflandırma çok yaygın değildir. Ilık ortamda boyanan reaktif boyarmaddeler için sıcaklık 60°C'dir.

c) Yüksek reaktivliğe sahip, soğukta boyanan boyarmaddeler:

Soğukta boyanan reaktif boyarmaddeler için sıcaklık 20-40 °C arasındadır. Reaktivlik yüksektir. Bu sebeple sıcaklığı yükseltmeden, alkali ilavesini artırmadan elyaf ile kolayca reaksiyon verebilir. Hızlı ve yüksek verimde boyama sağlanır [5].

Remazol Black B (RBB)

RBB anyonik yapıda bir reaktif boyarmadde olup, Reactive Black 5, Adizol Black B, Celmazol Black B gibi isimlerle de adlandırılmaktadır. Yapısındaki N=N grubu içerdiği için diazo boyarmaddeler sınıfında yer almaktadır. Yapısında ağır metal bulunmamaktadır. RBB boyarmaddesinin kimyasal yapısı Şekil 2.2’de, özellikleri ise Çizelge 2.1.’de verilmiştir.



Şekil 2.2. RBB'nin kimyasal yapısı [6]

Çizelge 2.1. RBB'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül formülü	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆
Molekül ağırlığı	991.816 g/mol
Erime noktası	>300 °C
UV dalga boyu	598 nm
pH	10g/L suda 4.5
Sudaki çözünürlüğü	>100 g/L (25 °C)
Yoğunluğu	600/m ³

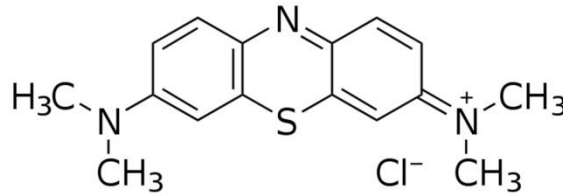
2.1.3. Katyonik Boyarmaddeler

Suda kolaylıkla çözünen ve çözündüklerinde suya pozitif yüklü iyonlar veren boyarmaddelerdir. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomlarını içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden, anyonik grup içeren liflere bağlanırlar. Bu boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir.

Methylene Blue (MB)

Dimetilanilinden elde edilen ve katyonik bir yapıya sahip olan Methylene Blue, parlak yeşilimsi mavi renkte bir boyarmaddedir. Özellikle kenevir, keten ve jüt gibi yumuşak lifleri boyamada kullanılır. Suda, etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetli şekilde tutma özelliği olan koyu mavi renkteki boyarmaddelerdir.

Methylene Blue boyarmaddesi, methylthioninium chloride, tetramethylthionine chloride, 3,7-bis (dimethylamino) phenothiazinium chloride) olarak da adlandırılır. MB boyarmaddesinin kimyasal yapısı Şekil 2.3.'te, özellikleri ise Çizelge 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.3. MB'nun kimyasal yapısı [7]

Çizelge 2.2. MB'nun fiziksel ve kimyasal özellikleri [8]

Molekül formülü	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl.3H ₂ O
Molekül ağırlığı	319.85 g/mol
Erime noktası	100-110°C
UV dalga boyu	663 nm
pH	3-4.5g/L
Sudaki çözünürlüğü	Az çözünen
Özgül ağırlığı	1230 kg/m ³

2.2. Atıksular

Endüstri kuruluşları, atölye ve imalathaneler, organize sanayi bölgeleri gibi tesislerden kaynaklı yıkama sonrası oluşan artık sular, proses sonucunda oluşan işlem suları endüstriyel atık sular olarak tanımlanır [9].

Endüstriyel atıksular evsel atıksular ile kıyaslandığında önemli farklılıklara sahiptirler. Evsel atıksular aşırı miktarda kirletici içermediği sürece zararlı olmayan inorganik bileşiklere mikroorganizmalar tarafından dönüştürülebilirler. Endüstriyel atıksular ise içerisinde kirletici biriktirme, belirli miktarın üstüne çıktığında ise canlılar üzerinde toksik etki yaratma eğilimindedir [10].

2.2.1. Atıksu Arıtma Yöntemleri

Atıksu halini alan suları, kaybettikleri fiziksel, biyolojik ve kimyasal özellikleri tekrar kazanabilmek ve döküldükleri alıcı ortamlarda çevresel özellikte değişiklik meydana getirmeyecek hale getirmek için yapılan işlemlere atıksu arıtımı denir. Atıksu arıtımı; fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere sınıflandırılmıştır [11].

Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleri, atıksuların içerisinde bulunan askıdaki kolloidal partiküller ve katı maddeleri atıksudan ayıran ve sonraki proseslerde arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir.

Bu yöntemlere örnek olarak:

- Izgaralar
- Kum tutucular
- Çökeltme tankları ile arıtım
- Filtrasyon havuzları ile arıtım

verilebilir.

Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Kimyasal arıtım yöntemleri, atıksuyun içerdiği bileşiklerin kimyasal yapılarında değişiklik meydana getirerek arıtım yapan yöntemlerdir. Kimyasal arıtım sonrasında diğer yöntemlere kıyasla daha az sayıda zararlı/zararsız atıklar oluşmaktadır.

Kimyasal arıtım yöntemlerine örnek olarak:

- Koagülasyon
- Floklaştırma
- İyon değiştirme
- Klrlama
- Ozonlama
- Kimyasal çöktürme

verilebilir.

Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Biyolojik arıtım yöntemleri, endüstriyel proseslerden alıcı sulara geçen organik bileşiklerin mikrobiyal yolla giderildiği önemli yöntemlerdir. Biyolojik arıtım yöntemleri kimyasal ve fiziksel yöntemlere oranla ekonomik olması, tehlikeli yan ürünler oluşturmaması, daha az çamur üretmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu yöntemlere örnek olarak;

- Biyolojik filtreler
- Aktif çamur prosesleri
- Stabilizasyon havuzları
- Anaerobik sistemler

verilebilir [9].

2.2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuları ve Arıtım Yöntemleri

Tekstil atıksuları genel olarak gri renkte ya da boyama işleminde kullanılmış olan boyarmaddenin rengindedir. Toplam çözünmüş madde, alkalinite, BOİ ve sıcaklık gibi değerler tekstil atıksularında oldukça yüksek değerlerdedir. Boyanan maddenin işlenmesinde kullanılmış kimyasalları ve boyanan maddeden ekstrakte olmuş kirleticileri içermektedir. Renklendirici bileşikler oluşan atıksuyu görüntü olarak kötüleştirmekte ve yaşam için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını da daha düşük seviyelere çekmektedir. Ayrıca bazı boyarmaddeler bir takım mikroorganizmalar için toksik etki göstererek, inhibisyona sebep olurlar [12].

Tekstil ürünleri imalatının artmasıyla tekstil endüstrisi atıksu miktarı da giderek artmakta ve endüstriyel kaynaklı oluşan kirliliğe katkı sağlamaktadır. Günden güne yenilenen ve gelişme gösteren işletme prosesleri ve uygulanan teknolojidaki farklılıklar ortaya çıkan atıksu bileşimine yansımaktadır. Farklı teknolojiler paralelindeki uygulanan her işlem

açığa çıkan atıksuların standart bir arıtma yöntemi ile arıtılmasını olanaksız hale getirmektedir.

Bu alanda oluşan atıksular bileşim ve miktar yönünden oldukça değişkenlik göstermektedir. Örneğin; boyama, yıkama ve ağartma işlemleri fazla miktarlarda su kullanımı gerektirdiğinden organik madde miktarı az, renkli ve hacim olarak yüksek miktarda atıksu oluşmasına sebebiyet vermektedirler. Tekstil endüstrisi prosesleri birçok işlem basamakları içermektedir. Her işlemde kullanılan maddeler açığa çıkacak atıksuyun içeriğini oluşturur. Çizelge 2.3.' te bazı boyama atıksularının karakteristik özellikleri verilmiştir [13].

Çizelge 2.3. Bazı boyama atıksularının karakteristik özellikleri

Boya türü	Elyaf çeşidi	Renk ADMI	BOİ mg/L	TOK mg/L	AKM mg/L	ÇKM mg/L	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif (kesikli proses)	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif (sürekli proses)	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers (yüksek sıcaklık)	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

ADMI : Amerikan boya imalatçıları enstitüsü renk birimi

BOİ : Biyolojik oksijen ihtiyacı

TOK : Toplam organik karbon

AKM : Askıda katı madde

ÇKM : Çözülmüş katı madde.

Tekstil endüstrisi atıksularından boyarmadde arıtımı genellikle fiziksel ve kimyasal yollarla gerçekleştirilmektedir, fakat bu yöntemler pahalı olması ve fazla miktarda zehirli çamur oluşturması gibi sorunlar teşkil ettiği için alternatif yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. Geliştirilen biyolojik yöntemlerle hem ekonomik hem de etkili arıtım sağlanmaya başlanmıştır [14], [11].

2.2.2.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

- **Adsorpsiyon:** Adsorpsiyon teknolojisi verimli, etkili ve ekonomik olması sebebiyle son yıllarda ilgi gören bir yöntemdir. Özellikle adsorbent maliyetinin düşük olması, ön işlem gerektirmemesi tekstil atıksularının arıtımında iyi bir alternatif yöntem sunmaktadır.
- **Membran filtrasyon:** Yöntem sürekli şekilde boyarmaddelerin atıksulardan ayırımını sağlamaktadır. Diğer yöntemlere göre üstünlüğü, sıcaklığa ve mikrobiyal aktiviteye karşı dayanıklılık sağlamasıdır. En büyük dezavantajı ise yüksek yatırım maliyetidir [15].
- **İyon değişimi:** Yöntem boyarmaddelerin çok farklı yapıda olmalarından dolayı çok yaygın kullanıma sahip değildir. Anyonik ve katyonik boyarmaddeleri içeren atıksuların arıtımında kullanılan yöntemdir. Yöntemin dezavantajı yüksek maliyettir. Kullanılan organik solventlerin maliyeti ve dispers boyarmaddeleri gidermedeki yetersizliği nedeniyle bu yöntemin kullanım alanı sınırlıdır [16].

2.2.2.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Kimyasal arıtım yöntemleri uzun yıllardır kullanılan yöntemlerdir. Atıksuda bulunan bileşiklerin kimyasal yapısında değişiklik yaparak arıtım sağlayan proseslerdir. Oksidasyon, kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemleri tekstil endüstrisi atıksuları arıtımında kullanılan en yaygın kimyasal yöntemlerdir [17].

- **Oksidasyon:** Oksidasyon yöntemi uygulama kolaylığına sahip olması sebebiyle en çok kullanıma sahip kimyasal yöntemdir. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyarmadde giderilir [18].
- **Ozonlama:** Ozonlama aromatik hidrokarbonlar, pestisitler, klorlu hidrokarbonlar, boyarmadde ve KOİ gideriminde kullanılmaktadır. Gaz fazda gerçekleştiği için çevreye çamur gibi atık maddeler bırakmaz. Maliyetinin yüksek olması ve ozonun yarı ömrünün kısa olması yöntemin dezavantajlarıdır.
- **Kimyasal floklaştırma ve çöktürme:** Bu yöntem ile atıksuya kimyasal madde katarak floklaşmayla kolloidlerin ve çözünen maddelerin giderimi sağlanmaktadır. Yöntemde en çok kullanılan kimyasallar $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireçtir. Kimyasal çöktürme yönteminde floklaşma maddeleri ve oluşan çamurun bertarafı gibi giderler maliyetin önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

2.2.2.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Atık suların biyolojik arıtımında kullanılan başlıca mikroorganizmalar; bakteriler, mantarlar ve alglerdir. Biyolojik arıtım yöntemleri tekstil endüstrisi için önerilen fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin düşük olması veya alıcı ortamlar için daha az zararlı yan ürünlerin oluşması gibi avantajlarından dolayı tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için en uygun çözüm olarak kabul edilmiştir [11]. Son yıllarda geliştirilen biyolojik yöntemlerde yer alan mekanizmalar; biyobozunma (biodegradation), biyosorpsiyon (biosorption) ve biyobirikim (bioaccumulation)'dir.

- **Biyobozunma:** Biyolojik araçlarla kimyasal bileşiklerin parçalanmasına biyobozunma denir. Belli bir grup mantarda boya giderimi esnasında biyobozunma yapabilmektedir. Lakkaz, mangan peroksidaz, lignin peroksidaz gibi enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül fungusların aerobik koşullarda tekstil boyarmaddelerini yüksek verimde biyolojik bozunmaya uğrattıkları bilinmektedir. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyarmaddelerin ise, anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalara literatürde rastlanılmaktadır. Ancak parçalanma ürünü olan aminlerin zehirli etkilerinden dolayı arıtımın tam olarak sağlanamaması söz konusudur [19], [9].
- **Biyosorpsiyon:** Sudaki çözünmüş ağır metal iyonu veya boyarmadde gibi organik veya inorganik kirleticilerin biyokütle (bakteriler, mayalar, mantarlar gibi mikroorganizmalar, tarımsal atıklar vb.) tarafından aktif ya da pasif alınımı biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Biyosorpsiyon, doğal ya da kontrol edilemeyen durumlarda, aktif ve pasif taşınım mekanizmaların bir kombinasyonu biçiminde ortaya çıkar [20]. Tekstil boyarmaddeleri değişik kimyasal yapıdadır. Bu sebeple biyokütleyle olan etkileşimi hem boyarmaddenin hem de biyosorbentin kimyasal yapısına bağlıdır. Biyosorpsiyonda kullanılacak biyosorbentin cinsine ve adsorplanacak boyarmaddeye bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri oluşmaktadır [21]. Biyosorbentin türü ve biyosorbentin yüzey alanı, adsorplanan bileşenin cinsi ve özellikleri, ortamın pH'ı ve sıcaklığı gibi birçok parametre biyosorpsiyonu etkilemektedir [3].

- **Biyobirikim:** Mikroorganizmaların kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme yeteneğinden yararlanılması temeline dayanan bir yöntemdir. Biyobirikim, akışkan fazda çözülmüş halde bulunan belirli bileşenlerin aynı ortamdaki bir canlı hücre zarından geçerek, hücre içerisinde biriktirilmesi olayıdır. Canlı hücrelerin ürettiği ortamdaki belirli bileşenlerin hücre içine alımı, hücre içi ve dışı derişim farkından dolayı oluşan sürücü güç ile bu maddelerin hücre zarından geçerek, hücre içinde birikmesi şeklinde olmaktadır [22], [9].

2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon atom, molekül ve iyonların çekim kuvveti etkisiyle, temasta buldukları yüzeyde tutunması işlemidir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması ise desorpsiyondur. Katı yüzeyine tutunan, adsorplanan maddeye adsorplanan (adsorbat), adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeye sahip maddeye ise adsorbent denmektedir.

Adsorpsiyon boyarmaddeler ve ağır metal iyonları gideriminde oldukça çok kullanılan bir yöntemdir. Özellikle sıvı faz adsorpsiyonu atıksulardan boyarmadde gibi kirleticilerin gideriminde kullanılan en yaygın yöntemlerdendir. Adsorbentin ön işlem gerektirmemesi ve ekonomik oluşu bunun nedenleri arasındadır. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katı yüzeyinde birikir, temel mekanizma adsorbe olacak maddenin katıya yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir [18].

Adsorbent içerisinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir, ancak adsorbent yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri çözelti içerisindeki maddeleri adsorbent yüzeyine çekerler ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenerek çözeltideki maddenin katı adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmiş olur. Adsorpsiyon maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ve Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelmektedir [13].

Atıksulardan kirletici maddelerin ayrımında kullanılan adsorpsiyon iyi bir denge ayırma prosesidir. Sıcaklık ve basınç değişimi olmadığı durumda kendiliğinden gerçekleştiğinden adsorpsiyon esnasında serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz veya sıvı ortamda daha düzensiz halde bulunan adsorplanacak maddeler katı yüzeye tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon serbest entropisi daima negatif işaretli olduğu için, adsorpsiyon sırasında oluşan entalpi değişimi de daima negatif

işaretlidir. Bu da adsorpsiyon prosesinin daima ısıveren (ekzotermik) olduğunu gösterir. Bu ısı adsorbent yüzeyinde bulunan doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasında oluşan etkileşimler sebebiyle oluşmaktadır.

Adsorpsiyonda en çok kullanılan adsorbent aktif karbondur. Aktif karbon yapısı, sahip olduğu geniş yüzey alanı ve kimyasal ön işlemler ile modifikasyona uğratılarak özellikleri arttırılabildiği için boyarmadde adsorpsiyonunda kullanılan en uygun adsorbent olarak görülmektedir. Fakat bazı boyarmaddelerin adsorpsiyonunda etkisiz olması, verimin düşüklüğü, ekonomik yönden pahalı olması gibi yönleri sebebiyle araştırmacılar aktif karbon dışında yeni adsorbentlerin arayışında bulunmaktadırlar.

2.3.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Çözücü içerisindeki adsorplanacak maddenin adsorpsiyonu, adsorplanacağı katının yüzeyi ile olan afinitesine bağlıdır. Afinite kimyasal, fiziksel ve iyonik kuvvetlerle ilişkilidir. Adsorplanacak parçacıklar ile adsorbent yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç türde adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir [23].

2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan boyarmadde ile katı yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri sonucu kendiliğinden oluşur. Düşük sıcaklık aralığındaki değerlerde adsorpsiyon oluşabilir. Van der Waals kuvvetleri etkin olduğu için bağlar zayıftır. Moleküller arası elektron paylaşımı yoktur. Fiziksel adsorpsiyon tek ya da çok tabakalı (multimoleküler) olarak gerçekleşir.

2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbent yüzeyi ile adsorplanan moleküller arasında oluşan kimyasal etkileşimin sonucudur. Kimyasal adsorpsiyonda yüzey ve tanecikler arasında kimyasal bağ oluşmaktadır. Adsorplanan madde ve adsorbent arasında elektron paylaşımı olduğu için oluşan kimyasal bağlar kuvvetlidir. Oluşan kimyasal bağ genellikle kovalent bağlıdır. Adsorbent yüzeyine adsorbe olmuş moleküllerin uzaklaşması zordur. Oluşan kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı (monomoleküler) olarak gerçekleşir. Adsorpsiyon ısısı yüksektir ve yüksek sıcaklık gerektirir.

2.3.1.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonlar elektrostatik çekim gücünün etkisi ile yüzeyde bulunan yüklü bölgelere tutunurlar. Boyanın sahip olduğu moleküler yapı ve çözünürlük adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen önemli faktörlerdendir. Genellikle düşük moleküler ağırlıklı asit ve reaktif

boyarmaddelerin adsorpsiyonunun düşük, yüksek moleküler ağırlıklı bazik ve direkt boyaların adsorpsiyonunun yüksek, hidrofobik özellikli reaktif boyarmaddelerin adsorpsiyonunun ise orta derecede olduğu belirlenmiştir [13].

2.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon;

- Boyarmadde- adsorbent etkileşimi
- Adsorbent yüzey alanı
- Tanecik büyüklüğü
- Sıcaklık
- pH
- Temas süresi

gibi pek çok faktörün etkisi altındadır [11].

Adsorbent özellikleri:

Adsorbent maddenin yapısı da adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasındadır. Adsorbent maddeye yapılan ön işlemler ve sahip olduğu fizikokimyasal yapısı adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Adsorbent olarak kullanılan ham maddelerin çeşitli kimyasallarla aktifleştirildiklerinde daha iyi adsorplama özelliği gösterdikleri yapılan çalışmalarla gözlemlenmiştir.

Adsorbent miktarı arttıkça adsorplanma yüzdesi artmaktadır. Sistem bir süre sonra dengeye ulaşır. Adsorpsiyonun bir yüzey işlemi olması sebebiyle adsorbent maddenin yüzey alanı da adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Spesifik yüzey alanı ile adsorpsiyon orantılı olarak ilerler. Adsorbentın parçacık boyutunun küçük olması ve gözenekli bir yapıya sahip olması adsorpsiyonu artırıcı bir etkiye sahiptir [24], [25], [26].

Adsorplanacak maddenin özellikleri:

Adsorplanacak maddenin kimyasal yapısı, moleküler yapısı, molekül kütlesi, yüzey yükü, çözünürlüğü, derişimi gibi özellikleri adsorpsiyon hız ve kapasitesini etkilemektedir. Adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorlayan maddenin aktif merkez sayısına da bağlı olarak adsorpsiyon hızı artmaktadır. Çözünen maddenin adsorpsiyonu maddenin çözücü içerisinde çözünmesiyle ters orantılıdır. Çözünürlüğün artması adsorpsiyonun daha az olması anlamına gelir. Çözünen maddenin derişimi arttıkça adsorplanma miktarı artar.

Adsorbe olacak maddenin büyüklüğü de önemlidir. Molekül büyüklüğü arttıkça adsorplanacak maddenin gözeneklere adsorpsiyonu zorlaşır. Madde ne kadar küçük olursa reaksiyon o oranda hızlı ilerler.

Cözeltinin özellikleri:

Çözeltinin pH değeri adsorpsiyon için önemli parametrelerdendir. Çözelti pH'ının artması ile adsorpsiyon denge kapasitesinin azaldığı yapılmış bazı çalışmalarda gözlemlenmiştir. Hidronyum ve hidroksit iyonları kuvvetli adsorplandıkları için kalan iyonlar adsorplanırken çözelti pH'ı adsorpsiyon üzerinde etki gösterir. Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimelerdir. Sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon kapasitesi artar [27].

2.3.3. Adsorbentler

Adsorbent, atıksu arıtımında kirletici maddenin bir katı yüzeyine alınması işleminde kullanılan alıcı madde olarak tanımlanır. Adsorbentin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması adsorbent seçiminde en çok dikkat edilen parametrelerin başında gelmektedir. Yüzey alanını arttırmak adsorbent kapasitesini artırır. Adsorbent kapasitesi yüksek malzemeler elde etmek için mikro gözenek boyutunda yapılardan yararlanılır. Adsorbentlerin bu özellikleri reaktör tasarımları ve tesis maliyetlerinin belirlenmesinde göz önüne alınmaktadır. Adsorpsiyon hızı genel olarak gözenek içine olan difüzyon ile kontrol edilir bu nedenle bu faktörlerin adsorbent seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir. Adsorpsiyon işleminde en çok kullanılan adsorbentler aktif karbon, silikajel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkileştirilmiş killerdir.

Bu tez çalışmasında bir tarımsal atık olan şeker pancarı küspesi, RBB ve MB boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılmıştır.

Şeker Pancarı Küspesi:

Atıksulardan boyarmadde gideriminde kullanılacak etkili ve ekonomik adsorbent arayışı, atık yan ürünlerin adsorbent olarak kullanılmasında etkili olmuştur. Küspe şeker fabrikalarında yoğun olarak bulunan bir endüstriyel yan üründür. Küспенin üretim sonrası fabrikalardan uzaklaştırılması gereksinimi, ucuz bir ürün olması ve pahalı adsorbentlere göre atıksulardan boya gibi çeşitli kirleticileri adsorplayabilme kabiliyeti küspeye atıksu arıtımında kullanılabilir bir özellik katmıştır. Boyarmadde gideriminde adsorbent olarak küspe kullanılan çalışma sayısı oldukça çoktur. Yapılan çalışmalar küспенin sulu çözeltilerden boyarmadde gideriminde ideal bir adsorbent olduğunu ortaya koymuştur [21].

Küspenin yapısı temel olarak suda çözünmeyen hemiselüloz ve pektin gibi karbonhidratlardan oluşmaktadır. Şeker pancarı küspesi doğal bir polisakkarit olup, bileşimi üretildiği bölgelere göre farklılık göstermekle birlikte, %20'si selülozik ve %40'dan fazlası kompleks heteropolisakkarit peptik yapılardan oluşmaktadır. Peptik yapı, karboksilgrupları taşıyan poligalakturonik asitleri, arabinozu, galaktozu ve ramnozu ihtiva etmektedir. Çizelge 2.4.'te kuru şeker pancarı küspesinin bileşimi verilmiştir [13].

Çizelge 2.4. Kuru şeker pancarı küspesinin bileşimi

Bileşim maddeleri	%
Su	10.5- 13.4
Ham protein	8.0-8.6
Ham yağ	0.3-0.6
Ham selüloz	13.6-16.2
Azotsuz maddeler	56.4-59.4
Kül	3.4-4.0
Nişasta değeri	52.1-55.2

2.3.4. Adsorbent Hazırlamada Uygulanan Ön İşlemler

Adsorbentlere çeşitli ön işlemler uygulanarak, adsorbent yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısı artırılabilir, farklı kirletici bağlama merkezleri açığa çıkarılabilir veya adsorpsiyonu engelleyen yüzey karakteristiklerinin/gruplarının uzaklaştırılması sağlanabilir. Böylece adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi artırılabilir. Ön işlemler kimyasal ve fiziksel olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel ön işlemler arasında;

- Otoklavlama,
 - Kurutma,
 - Vakum ve dondurarak kurutma,
 - Kaynatma ve ısıtma,
 - Mekanik parçalama
- sayılabilir.

Kimyasal ön işlemler:

- Yüzey aktif maddelerle muamele,
- Organik maddeler (etanol, aseton, formaldehit) ile muamele,
- İnorganik maddeler (NaOH, H₂SO₄, HNO₃, CaCl₂) ile muamele şeklindedir.

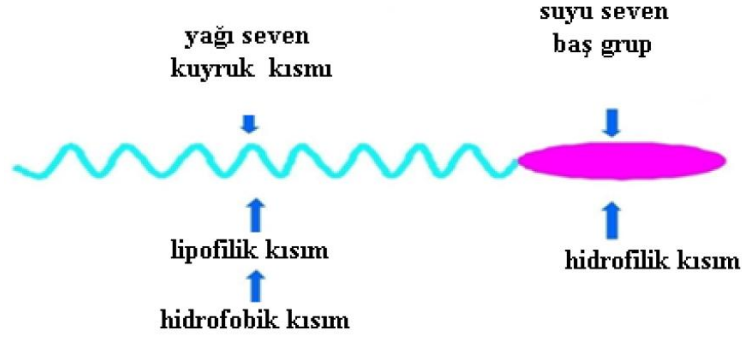
Kimyasal ön işlemler arasında yer alan yüzey aktif malzemelerle muamelede ters yüklü yüzey aktif maddeler kullanılarak, adsorbent yüzeyinin yükü değiştirilerek adsorpsiyonun pH'a bağıllığı ortadan kaldırılabilir ve adsorpsiyon kapasitesi artırılabilir [13].

2.4. Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler günlük hayatta birçok alanda kullanılan, endüstriyel anlamda büyük boyutlarda üretime sahip olan kimyasal maddelerdir. Çözelti ve ara yüzey özellikleri sayesinde kağıt, çimento, tarım, nanoteknoloji, tıp ve biyoteknolojide çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Endüstriyel anlamda başta temizlik olmak üzere tekstil, elyaflar, kimya ve polimer endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Sulu bir çözültide, suda veya susuz ortamda çözündüğünde sıvı yüzeyini küçülten, yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Aynı zamanda iki sıvı arası yüzey gerilimini de etkilemektedirler. Su içerisinde kendi kendine organize olabilen maddeler olan yüzey aktif maddelerin uzun hidrokarbon zincirlerine ve polar gruplara sahip olmaları önemli özelliklerindedir [9].

Yüzey aktif madde yapısında uzun hidrokarbon zinciri, molekülün suyu sevmeyen (hidrofobik) kısmı olup, yüzey aktif özelliği sağlayan kısımdır. Yapıdaki polar grup molekülün suyu seven (hidrofilik) kısmını oluşturup suda çözünmeyi sağlamaktadır (Şekil 2.4.) [28].

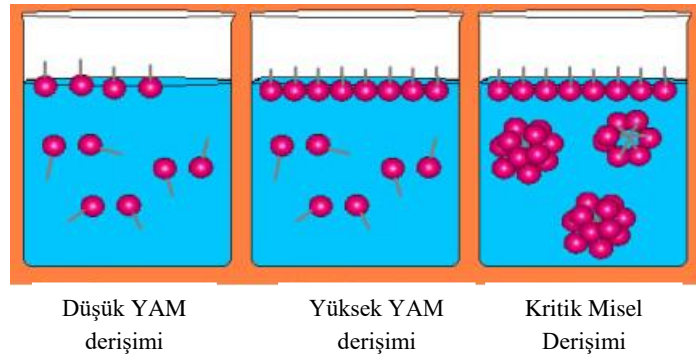


Şekil 2.4. Yüzey aktif maddelerin molekül yapısı

Yüzey aktif maddeler hava ile suyun birleştiği bölgede yoğunlaşırlar ve suya eklendiğinde öncelikle hidrofobik grup su dışında su-hava ara yüzeyinde kalacak şekilde yerleşir, hidrofilik grup ise çözelti içine adsorplanır. Adsorpsiyon sonucu su molekülleri arasındaki etkileşim kuvveti düşer. Böylelikle çözeltinin yüzey geriliminde azalma meydana gelir.

Sudaki yüzey aktif madde derişimi arttıkça miseller oluşmaya başlar. Misel derişimi seviyesi kritik derişim seviyesine ulaştıktan sonra etki göstermeye başlar [29].

Misel oluşumu belli bir yüzey aktif madde derişiminden sonra meydana gelir. Yüzey aktif madde molekülleri artık yüzeyde adsorplanacak yer bulamadıkları için çözeltinin içine doğru ilerleyerek misel oluştururlar. Yeterli miktarda sürfaktan çözeltide çözüldüğünde, yüzey gerilimi, hidrokarbonlardaki çözünürlük, iletkenlik gibi çözelti özelliklerinden bazıları önemli ölçüde değişir. Bu değişimlerin gözlenmeye başlandığı minimum sürfaktan derişimine kiritik misel konsantrasyonu denir. Bu şekilde misel oluşumunun başladığı an kiritik misel konsantrasyonu olarak adlandırılır [28].



Şekil 2.5. Yüzey aktif madde (YAM) molekülünün su içerisinde yapılanması [28]

2.4.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler sahip oldukları hidrofilik grup özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır.

- **Anyonik aktif maddeler**

Suda çözündüğünde hidrofilik grup negatif yük taşımaktadır. Temizleme yetenekleri yüksek olduğundan genellikle sentetik temizlik malzemelerinde kullanılmaktadırlar. Tekstil endüstrisinde ve kumaşlarda kalan kimyasal maddelerin temizliğinde kullanılırlar. Etki ve çözünürlükleri sıcaklığın artmasıyla artmaktadır. Örnek olarak; sabun, alkil benzen sülfonat (ABS) verilebilir.

- **Katyonik aktif maddeler**

Suda çözündüğünde hidrofilik grupları pozitif yük taşıyan yüzey aktif maddelerdir. Yüzeyde güçlü olarak adsorplandıklarından katyonik yüzey aktif maddeler yüzey modifikasyonunda kullanılmaktadır. Kir çıkarma özellikleri zayıftır. Yumuşaklık sağladıklarından yumuşatıcılarda ve dezenfeksiyon özellikleri dolayısıyla da çamaşır suları gibi yıkama sonrası temizlik ürünlerinde kullanılmaktadırlar. Anyonik yüzey aktif maddelerle nötralize olduklarından dolayı uyumsuz, non-iyonik ve zwitter iyonik yüzey aktif maddelerle ise uyum sağlamaktadırlar. Örnek olarak: cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), dodesilamin hidroklorür, hekzadesiltrimetil amonyum bromür verilebilir [28].

- **Non-iyonik aktif maddeler**

Non-iyon aktif maddeler hidrofilik bölümünde iyonik bir yük içermezler. Suda çözündüklerinde yüklü tanecik oluşturmaz ve iyonlaşmazlar. Negatif ve pozitif yük içermediklerinden su sertliğine karşı dayanıklılık gösterirler. Yağ bazlı kirleri uzaklaştırabildikleri için temizleyici maddelerde kullanılmaktadırlar. Örnek olarak: sodyum dodesil sülfat (SDS), poli oksietilen alkol, alkilfenol etoksilat verilebilir.

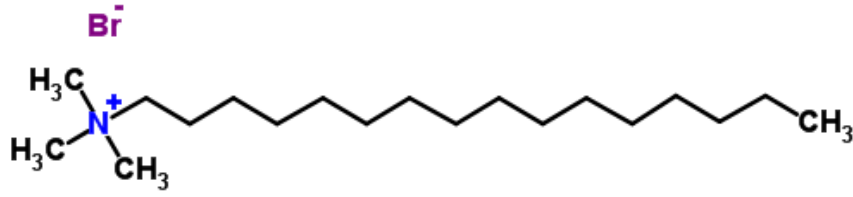
- **Amfoterik aktif maddeler**

Aynı molekül içinde hem pozitif hem negatif hidrofilik grubu taşıyan aktif maddelerdir. Dermatolojik özelliği nedeniyle kozmetik sanayisinde kullanılmaktadır.

Yapılan tez çalışmasında şeker pancarı küspesi adsorbentinin modifikasyonunda katyonik bir yüzey aktif madde olan cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) kullanılmıştır.

2.4.2. Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)

CTAB, katyonik bir yüzey aktif madde olup, $C_{19}H_{42}BrN$ molekül formülüne sahiptir. IUPAC adlandırması ‘hexadecyl-trimethyl-ammoniumbromide’dir. Ayrıca ‘metyltrimethylammonium bromide’ ve ‘hexadecyltrimethylammonium bromide’ şeklinde de isimlendirilmektedir. CTAB’ın kimyasal yapısı Şekil 2.6.’da verilmiştir. CTAB da diğer yüzey aktif maddeler gibi sulu çözeltilerde miseller oluşturmaktadır. CTAB, DNA izolasyonunda, altın nanopartiküllerin sentezinde ve saç bakım ürünlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Çizelge 2.7.’de CTAB’ın fiziksel özellikleri verilmiştir [13].



Şekil 2.6. CTAB’ın kimyasal yapısı [30]

Çizelge 2.5. CTAB’ın fiziksel özellikleri

Görünüm	Beyaz toz
Molekül Ağırlığı	364.45 g/mol
Molekül Formülü	$C_{19}H_{42}BrN$
Erime Noktası (°C)	237 – 243 °C (bozunma)

2.5. Tez Konusu ile İlgili Son Yıllarda Yapılan Çalışmalar

Anyonik ve katyonik boyarmaddelerin modifiye edilmiş ve edilmemiş adsorbentlere sürekli ve kesikli sistemlerde adsorpsiyonuyla ilgili son yıllarda yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlardan birkaç tanesi aşağıda özetlenmiştir.

Aksu ve Işoğlu [31] kesikli sistemde Gemazol Turquoise Blue-G reaktif boyarmadde anyonları ile bakır(II) katyonlarının kurutulmuş şeker pancarı küspesine biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada, pH ve tekli ve ikili karışımların adsorbentin adsorpsiyon kapasitesine etkileri araştırılmıştır. En uygun pH değerleri GemazolTurquoise Blue-G için 2 ve bakır(II) için 4 olarak belirlenmiştir. Her iki pH değerinde de başlangıç derişiminin boyarmadde için 750 mg/L’ye kadar, bakır (II) için ise 200 mg/L’ye kadar artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. İkili karışımların adsorpsiyonunda ise

bakır(II) derişimindeki artışın boyarmaddenin adsorpsiyonunu artırırken, boyarmadde derişimindeki artışın bakır(II) adsorsiyonunu azalttığı belirlenmiştir.

Akar ve Divriklioğlu [32] yaptıkları bir çalışmada, Reactive Red 2 boyarmaddesinin CTAB ile muamele görmüş makro funguslara biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapılan çalışmada; pH, biyokütle miktarı, temas süresi, sıcaklık, başlangıç derişimi gibi parametrelerin sürece etkileri araştırılmıştır. CTAB ile yüzey modifikasyonunun biyosorpsiyon için gerekli biyosorbent miktarını azalttığı saptanmıştır.

Cardoso vd. [33] kesikli sistemde Remazol Black B'nin Brezilya ananas kabuğuna ve aktif karbona adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Karıştırma süresi, adsorbent dozajı ve pH' ın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini araştırıldığında en uygun pH değerleri 2 ile 2.5 aralığında bulunmuştur. Adsorbent dozajı 20 mg ile 200 mg aralığında değiştirildiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin ananas kabuklarının dozajı ile azaldığı, aktif karbon dozajı ile önce artığı sonra azaldığı gözlenmiştir. Dengeye ulaşmak için karıştırma süresi ananas kabuğu için 12 saat, aktif karbon için ise 4 saat olarak belirlenmiştir.

Gürses vd. [34] kesikli sistemde Methylene Blue'nun linyite adsorpsiyonunda. adsorpsiyon kapasitesi üzerine iyonik güç, pH, başlangıç boyarmadde derişimi, sıcaklık, karıştırma süresi ve karıştırma hızının etkilerini araştırmışlardır. Adsorpsiyon denge verilerinin Freundlich, Temkin, Langmuir, BET, Halsey, Smith, Harkins-Jura, Henderson ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile uyumu incelenmiş ve adsorpsiyonun Langmuir modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir.

Guo vd. [35] yaptıkları bir çalışmada; kesikli sistemde, Methylene Blue (MB) boyarmaddesinin NaOH ile muamele görmüş bambu (CMB) biyosorbentine biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada; başlangıç boyarmadde derişiminin, temas süresinin, pH, biyosorbent derişiminin ve sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesine etkilerini araştırmışlardır. Biyosorbent kapasitesini, pH ve biyosorbent derişimi artırırken sıcaklık azaltmıştır. En yüksek biyosorbent kapasitesi 606 mg/g olarak elde edilmiştir.

Markovic vd. [36] kesikli sistemde Methylene Blue'nun şeftali kabuklarına biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada biosorbent miktarının, karıştırma süresinin, pH' ın ve başlangıç derişiminin biyosorpsiyon verimine etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda en uygun biosorbent miktarı 400 mg/100 mL, pH 5.5 ve dengeye

ulaşma süresi ise 180 dk olarak belirlenmiştir. Biosorpsiyonun Freundlich ve BET izotermelerine iyi uyduğu belirlenmiştir.

Lafi vd. [37] yaptıkları çalışmada; kesikli sistemde, Methyl Orange (MO) boyarmaddesinin cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) ve cetylpyridinium chloride (CPC) ile muamele görmüş ticari kahve atıklarına biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada; pH, temas süresi ve biosorbent derişiminin biyosorpsiyon kapasitesine etkileri araştırılmıştır. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesine (62.5 mg/g, 25°C) pH 3.5 değerinde ve 0.1 g/50 mL CPC ile muamele görmüş biosorbent derişiminde ulaşılmıştır.

Mishra vd. [38] yaptıkları bir çalışmada, sürekli düzende çalışan sabit yatak kolon sisteminde, krom (VI) ve nikel (II) iyonlarının Fenton ile muamele görmüş kurutulmuş Hydrilla biyokütlesine (FMB) biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada; yatak yüksekliği, akış hızı, besleme derişimi ve tanecik boyut aralığının biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Yatak yüksekliğinin artması, besleme akış hızı, besleme derişimi ve tanecik boyut aralığının azalması adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır.

Messaoudi vd. [39] yaptıkları bir çalışmada; sürekli düzende çalışan sabit yatak kolon sisteminde, Congo Red (CR) boyarmaddesinin hünnap meyve kabuklarına biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada yatak derinliği (2, 4 ve 6 cm), tanecik boyut aralığı (50-100, 100-315, 315-500 ve 500-1000 µm), besleme derişiminin (100, 200 ve 300 mg/L) ve besleme akış hızının (2.8, 4.5 ve 6.4 mL/dk) biyosorpsiyon kapasitesine etkilerini araştırmışlardır. En yüksek biyosorsiyon kapasitesine (80.49 mg/g) 4 cm yatak derinliğinde, 50-100 µm tanecik boyut aralığında, 100 mg/L besleme derişiminde ve 2.8 mL/dk akış hızı koşullarında ulaşıldığını belirlemişlerdir.

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

3.1. Kesikli Karıştırılmalı Kap

Küçük ölçekte adsorpsiyon işlemleri için kullanılan kesikli karıştırılmalı kapta zamana bağlı adsorplanan madde derişimindeki değişim ölçülerek; kesikli sistemdeki denge, kinetik ve termodinamik sabitler bulunabilmektedir.

3.1.1. Adsorpsiyon Hızı

Birim adsorbent kütlesince adsorplanan boyarmadde miktarına (q) karşı zaman grafiğinde t=0 anında çizilen teğetin eğimi adsorpsiyon hızı olarak tanımlanır.

$$r_{ad} = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad (3.1.)$$

Burada,

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg boyarmadde/g adsorbent dk)

t : Zaman (dk)

q : Adsorpsiyon ortamında herhangi bir zamanda birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g) dır. q eşitlik (3.2.) ile tanımlanır.

$$q = \frac{C_0 - C}{X_0} \quad (3.2.)$$

Burada,

C_0 : Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)

C : Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)

X_0 : Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)

dir.

3.1.2. Denge Adsorpsiyon Kapasitesi

Denge adsorpsiyon kapasitesi (q_{den}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 3.3.).

$$q_{den} = \frac{C_o - C_{den}}{X_o} \quad (3.3.)$$

Burada,

q_{den} : Denge de adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan çözültide kalan boyarmadde derişimi (mg/L)

C_{den} : Denge de adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)

dir.

3.1.3. Adsorpsiyon Verimi

Denge de adsorbent in adsorpladığı boyarmadde derişiminin, başlangıç boyarmadde derişimine oranı adsorpsiyon verimi olarak tanımlanır (Eşitlik 3.4.).

$$\% Ad = \frac{C_o - C_{den}}{C_o} \times 100 \quad (3.4.)$$

3.2. Sürekli Düzen de Çalışan Dolgulu Kolon

Sürekli düzen de çalışan ve adsorpsiyon işlemini gerçekleştirecek adsorbent taneciklerinin kolona doldurulmasıyla elde edilen kolonlar, sıvı veya gaz akışkanlardan adsorpsiyon işlemlerinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Dolgulu kolonlar, kesikli sistemlere nazaran daha karmaşık olmasına karşın sistem denetiminin kolay olması, büyük hacimli atıksu arıtımında sürekli kullanılabilmesi ve arıtılmış suyun sistemden kolaylıkla ayrılabilmesi bakımından oldukça avantaj sağlamaktadır [10], [40], [41].

3.2.1. Kolon Denge Değerlerinin Tanımlanması

Dolgulu kolonda denge de adsorplanan boyarmadde miktarı ($q_{den,kol}$; mg boyarmadde/g adsorbent) toplam akış süresi sonunda kolondaki adsorbent in birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı olarak Eşitlik 3.5. ile tanımlanmıştır [10].

$$q_{den,kol} = \frac{q_{top}}{W} \quad (3.5.)$$

Burada,

$q_{den,kol}$: Dolgulu kolonda dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g),

q_{top} : Dolgulu kolonda toplam adsorbent tarafından adsorplanan boyarmadde miktarı (mg)

W : Kolondaki toplam adsorbent miktarı (g)

dır.

Dolgulu kolonda toplam adsorplanan bileşen miktarı (q_{top}) Eşitlik 3.6. yardımıyla bulunur.

$$q_{top} = A_{dk} \frac{Q}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_0^{t_{\infty}} C_{ad} dt \quad (3.6.)$$

Burada,

Q : Besleme akış hızı (mL/dk)

A_{dk} : Adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alan (mg.dk/L)

C_{ad} : Herhangi bir anda adsorplanan bileşen derişimi (mg/L)

t_{∞} : Toplam akış süresi (dk)

dır.

Adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alanın bulunması amacıyla, zamana karşı belli bir akış hızı ve besleme derişiminde adsorplanan boyarmadde derişimi grafiğe geçirilmiş ve Eşitlik 3.7. ile adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alan (A_{dk}) hesaplanmıştır.

$$A_{dk} = \int_0^{t_{\infty}} C_{ad} dt \quad (3.7.)$$

Dolgulu kolonda, dengede adsorplanmadan kalan bileşen derişimi ($C_{den,kol}$) ise toplam akış süresi sonunda adsorplanmadan kalan bileşen miktarının kolondan geçirilen toplam çözelti hacmine oranı olarak tanımlanmış ve Eşitlik 3.8. ile bulunmuştur.

$$C_{den,kol} = \left(\frac{M_{top} - q_{top}}{V_{top}} \right) 1000 \quad (3.8.)$$

Burada,

$C_{den,kol}$: Dolgulu kolonda dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L),

M_{top} : Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan boyarmadde miktarı (mg),

V_{top} : Dolgulu kolondan geçirilen toplam çözelti hacmi (mL) dir.

dır.

Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan boyarmadde miktarı (M_{top}) Eşitlik 3.9. ile tanımlanır.

$$M_{top} = \frac{C_F t_{\infty} Q}{1000} \quad (3.9.)$$

Burada,

C_F : Boyarmaddenin besleme derişimi (mg/L)

dir.

3.2.2. Kolon Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Modellenmesi

Adsorpsiyon, adsorplanan maddenin çözültide kalan derişimi ile katı adsorbent yüzeyine tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşana kadar devam etmektedir. Bu denge halinde adsorplanan madde katı ve sıvı fazlar arasında belli bir dağılıma sahiptir. Adsorpsiyon dengesini belirlemek için, sabit sıcaklıkta dengede çözülti içerisinde kalan madde derişimine karşı adsorbentin birim kütlesine adsorplanan madde miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi (denge eğrileri) elde edilir. Artan çözünen derişim ile birlikte adsorbentin birim kütlesine adsorplanan madde miktarı artar. Denge modellerinin oluşturulmasında ve sistemlerin tasarımında denge izotermi büyük role sahiptir. Ancak izotermi belirli şartlar altında modele uygunluk gösterirken şartlar değiştiğinde ise uymamaktadır. Bu sebeple birden çok denge modeli bulunmaktadır. Bunlardan en genel olanları Langmuir ve Freundlich eşitlikleridir [42].

Langmuir Modeli

Bu modele göre, adsorbentin yüzeyi belirli sayıda aktif adsorpsiyon merkezine sahiptir. Bu merkezler aynı enerji düzeyindedir. Adsorbent yüzeyinde adsorplanan tanecikler doymuş bir tabaka oluştururlar. Modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir. Bu dengede yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler. Langmuir modeli Eşitlik 3.10.'da ifade edilmektedir.

$$q_{den,kol} = \frac{Q^0 b C_{den,kol}}{1 + b C_{den,kol}} \quad (3.10.)$$

Burada,

$q_{den,kol}$: Kolonda dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g),

$C_{den,kol}$: Kolonda dengede adsorplanmadan çözeltide kalan boyarmadde derişimi (mg/L),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili boyarmaddenin adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağı kuvvetliliğini gösteren bir sabiti (L/mg),

Q^0 : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g) dır.

Eşitlik 3.10' un doğrusallaştırılması ile Eşitlik 3.11. elde edilir.

$$\frac{C_{den,kol}}{q_{den,kol}} = \frac{C_{den,kol}}{Q^0} + \frac{1}{Q^0 b} \quad (3.11.)$$

$C_{den,kol}/q_{den,kol}$ 'e karşı $C_{den,kol}$ grafiğinin eğimi $1/Q^0$ 'ı, y eksenini kesim noktası $1/bQ^0$ 'ı verir. Q^0 olabilecek maksimum giderimi ifade eder, Q^0 ve b ' nin büyük olması adsorpsiyon kapasitesinin de yüksek olduğunu göstermektedir. $bC_{den,kol} \ll 1$ ise adsorpsiyon çok azdır. Bu durumda Eşitlik 3.10. Eşitlik 3.12.'ye dönüşür.

$$q_{den,kol} = Q^0 b C_{den,kol} \quad (3.12.)$$

Adsorpsiyon fazla olduğu durumda ise $bC_{den} \gg 1$ olur ve dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı sabit bir değer olur ve Eşitlik 3.13. elde edilir [25], [43].

$$q_{den,kol} = Q^0 \quad (3.13.)$$

Freundlich Modeli

Adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve Eşitlik 3.14. ile tanımlanır.

$$q_{den,kol} = K_F C_{den,kol}^{1/n} \quad (3.14.)$$

Burada,

K_F :Sıcaklığa, adsorbent özelliğine ve adsorplanan bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$),

n :Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 3.14.'un doğrusallaştırılmış hali Eşitlik 3.15. ile verilir.

$$\ln q_{den,kol} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den,kol} \quad (3.15.)$$

$\ln q_{den,kol}$ 'e karşı $\ln C_{den,kol}$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. Freundlich eşitliğinde $n>1$ olup n ve K_F parametreleri genellikle sıcaklık artışıyla azalır. K_F ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır [25].

3.2.3. Kolon Performansının Hesaplanması

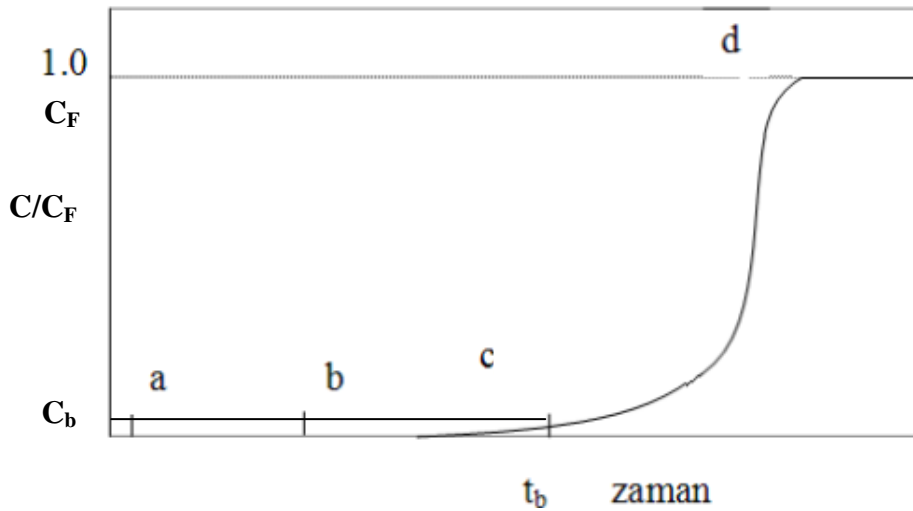
Kolon performansı, adsorplanan toplam boyarmadde miktarının toplam akış süresinde dolgulu kolona yollanan toplam boyarmadde miktarına % oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 3.16.).

$$(\%P) = \frac{q_{top}}{M_{top}} * 100 = \left(\frac{\int_0^{t_{\infty}} C_{ad} dt}{C_F t_{\infty}} \right) * 100 \quad (3.16.)$$

3.2.4. Kırılma (Breakthrough) Eğrilerinin Elde Edilmesi

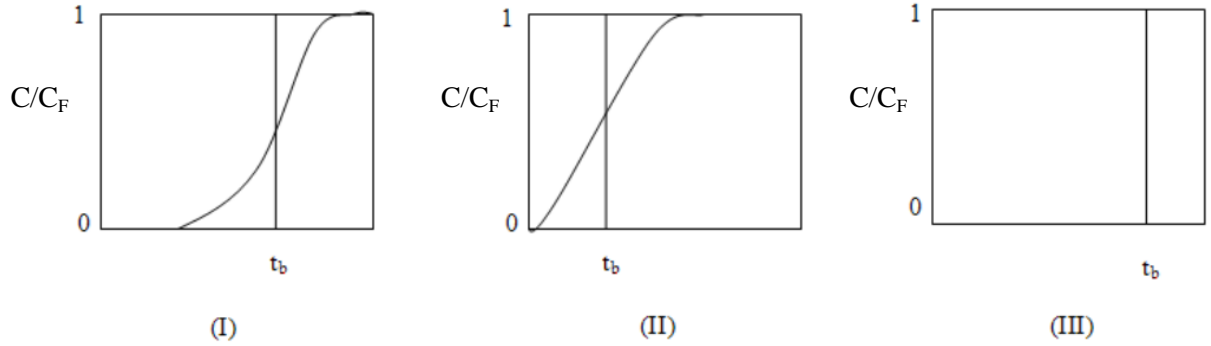
Dolgulu kolonda kırılma eğrileri, toplam akış süresi veya kolona gönderilen toplam çözelti hacmine karşı, kolon çıkışından alınan (boyarmadde derişimi/besleme derişimi) (C/C_F) değerleri grafiğe alınarak elde edilir.

Dolgulu kolonda adsorpsiyon işlemi kolon girişinden itibaren başlar. Kolon yeteri kadar yüksekliği sahipse başlangıçta adsorplanacak çözelti içerisindeki tüm madde adsorplanarak çözelti kolon dışarısına çıkar. Çıkış akımında bileşen gözlenmez. Şekil 3.1.'de (a) ile gösterilen bu bölgede $C/C_F=0$ 'dır. Giriş kısmı bileşence doyar, çözelti kolonda akmaya devam ettikçe zamanla doymuş bölge kolon boyunca ilerler. Doymuş bölgenin ilerleme hızı çözelti akış hızından çok yavaştır. İlerleyen doymuş bölge yatak sonuna geldiğinde ise çıkış çözeltisinde adsorplanmadan kalan madde görülmeye başlar. Şekil 3.1.'de (c) ile gösterilen bu noktada kırılma eğrisinin ilk yükseliş değeri okunur. Okunan bu derişim değeri (C_b) kırılma noktası (breaking point) olarak adlandırılır. Kırılma noktasının oluşumu yatak yüksekliğinin azalması, tanecik büyüklüğünün, akış hızının ve başlangıç derişiminin artışı ile azalır. Daha sonra çıkış akımında adsorplanmadan kalan madde derişimi hızla artmaya başlar, bu adsorpsiyon bölgesi boyunca kolon sonuna kadar devam eder ve (d) noktasından sonra besleme derişimi olan C_F değerine çok yaklaşmış olur ($C/C_F=1$). Böylece kırılma eğrisi tamamlanmış olur. Bu anda adsorbent tanecikler çözeltiliye doydüğundan adsorpsiyon çok az gerçekleşir. Kırılma eğrileri S şekline benzemektedir ve eğri dik olabileceği gibi yatay şekilde de olabilir. Kırılma eğrisine ulaşılması için geçen süre yatak derinliğine, adsorbentin tanecik çapına, besleme akış hızına ve besleme derişimine bağlıdır. Bu parametrelere bağlı olarak oluşan kırılma eğrileri adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir.



Şekil 3.1. Dolgulu kolonda kırılma eğrisinin oluşumu

Adsorbent kapasitesinin büyük bir bölümü kırılma noktasına kadar kullanılmaktadır. Yatak uzunluğu ile karşılaştırıldığında kütle aktarım alanı küçükse kırılma eğrisinin çok daha dik olması beklenir (Şekil 3.2.I). Kütle aktarım alanı yatak kadar büyükse kırılma eğrisi çok daha geniş S şeklini alır (Şekil 3.2.II). Eksenel dağılım etkisinin olmadığı ve kütle aktarım direncinin yok sayıldığı durumda (ideal durum) kütle aktarım bölgesi çok küçük olacağından kırılma eğrisi dik bir çizgi olarak görülür (Şekil 3.2.III) [40].



Şekil 3.2. Adsorpsiyon bölgelerinin dolgulu kolondaki değişimleri

Kırılma noktasının oluşma süresi (t_b); akış hızının artması, kolon yüksekliğinin azalması, tanecik büyüklüğü ve besleme derişiminin artmasıyla azalır.

3.2.5. Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi

Dolgulu kolon adsorpsiyon sisteminde adsorplanan maddenin zamanla ve kolon yüksekliğine bağlı değişiminin tahmini ve kolona ait kinetik sabitlerin saptanması kolon tasarımı için oldukça önemlidir. Parametrelerin saptanması için, çıkış akımında adsorplanmadan kalan madde derişiminin kolon yüksekliği boyunca ve zamanla değişimini, adsorplanan bileşenin kolon içindeki katı yüzey üzerindeki derişimine bağlı olarak gösteren kütle denkliklerinin (Eşitlik 3.17. ve 3.18.) yapılması ve çözülmesi gerekmektedir.

$$\varepsilon \frac{\partial C_b}{\partial t^2} + U_0 \left(\frac{\partial C_b}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon) \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = E \left(\frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} \right) \quad (3.17.)$$

$$(1 - \varepsilon) \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = r \quad (3.18.)$$

Burada

q : Kolonda adsorbentin adsorpladığı boyarmadde derişimi (mg/L),

C_b : Kolon içindeki yığın boyarmadde derişimi (mg/L),

z : Kolon yüksekliği (cm),

U_0 : Boş kule hızı (cm/dk),

ε : Kolon gözenekliliği (cm/dk),

E : Dağılım katsayısı (cm²/ dk),

r : Adsorpsiyon hızı (mg/L.dk)

dır.

Kolon adsorpsiyon prosesinin yatışkın durumda olmamasından dolayı bu diferansiyel denkliklerin yazılması ve çözülmesi çok zordur. Bu konuda çalışan bazı araştırmacılar pratik kırılma eğrilerini tahmin edebilen denklikler türetmişlerdir. Bunlardan en çok kullanılanlar aşağıda açıklanmıştır.

Adams- Bohart Modeli

Adams-Bohart modeli kırılma eğrisinin ilk kısmını ifade eden bir modeldir [22].

Bu modelde kütle aktarım hızları aşağıdaki eşitliklerle ifade edilmiştir.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_{AB} q C \quad (3.19.)$$

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = -\frac{k_{AB}}{U_0} q C \quad (3.20.)$$

Burada;

k_{AB} : Adams-Bohart kinetik sabiti (L/mg.dk)

dir.

Diferansiyel eşitliklerin çözümünde bazı kabuller yapılmıştır.

i. Derişim alanı küçüktür yani $C < 0.15 C_F$ 'dir.

ii. $t \rightarrow \infty$, $q \rightarrow N_o$ 'dır. Burada N_o doygunluk derişimi (mg/L)

dir.

Yapılan kabullerle birlikte diferansiyel eşitlikler çözüldüğünde k_{AB} ve N_o parametrelerine bağlı olarak Eşitlik 3.21. bulunmaktadır.

$$\ln \frac{C}{C_F} = k_{AB} C_F t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{U_0} \quad (3.21.)$$

$\ln C/C_F$ 'e karşı t grafiğinin eğiminden k_{AB} , y eksenini kesim noktasından ise N_0 sabitleri bulunabilir, bu sabitler yardımıyla C/C_F değerleri zamana bağlı olarak hesaplanabilir ve teorik kırılma eğrisi elde edilebilir.

Wolborska Modeli

Wolborska modeli de düşük derişim aralığındaki kırılma eğrilerini ifade eder. Bu modelin kullandığı sabit yatak dolgulu kolon kütle aktarım eşitlikleri aşağıda verilmiştir [22].

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} + U_0 \left(\frac{\partial C_b}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} \right) \quad (3.22.)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -v \left(\frac{\partial q}{\partial z} \right) = \beta_a (C_b - C_s) \quad (3.23.)$$

Burada;

C_s : Katı-sıvı ara yüzeyindeki bileşen derişimi (mg/L),

v : Aktarım hızı (cm/dk),

D : Eksenel difüzyon katsayısı (cm^2/dk),

β_a : Dış kütle aktarımı için kinetik katsayı ($1/\text{dk}$)'dır.

Bu denkliklerin çözümünde bazı kabuller yapılmıştır:

i. $C_s \ll C_b$, $v \ll U_0$

ii. $t \rightarrow 0$, $D \rightarrow 0$ 'dır.

Bu kabullerle yukarıdaki eşitlikler çözüldüğünde Eşitlik 3.24. bulunmaktadır.

$$\ln \frac{C}{C_F} = \frac{\beta_a C_F}{N_0} t - \frac{\beta_a z}{U_0} \quad (3.24.)$$

Burada β_a Eşitlik 3.25. ile tanımlandığı gibidir.

$$\beta_a = \frac{U_0^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{U_0^2}} - 1 \right) \quad (3.25.)$$

Burada β_0 aksel dağılım katsayısının ihmal edildiği durumdaki dış taraf kütle aktarım katsayısıdır. Kısa yataklarda ya da yüksek akış hızlarında $\beta_a = \beta_0$ 'dır. u ise Eşitlik 3.26. ile tanımlanabilir.

$$u = \frac{U_0 C_F}{N_0 + C_F} \quad (3.26.)$$

Wolborska eşitliği, $\beta_a/N_0=k_{AB}$ olduğu durumlarda Adams-Bohart eşitliğine denk olmaktadır. Yine $\ln C/C_F$ 'e karşı t grafiği çizildiğinde, doğrunun y eksenini kesim noktasından β_a , eğiminden ise N_0 kinetik sabitleri bulunmuş olur.

Thomas Modeli

Kırılma eğrisi tahmininde en çok kullanılan modellerden biri de Thomas modelidir. Bu model kolon adsorpsiyon kapasitesinin ($q_{den,Thomas}$) bulunmasında kullanılabilen tek modeldir. Ayrıca bu model dış taraf kütle aktarımının ve adsorpsiyon kinetiğinin toplam etkisinin gözlemlendiği, iç difüzyon etkilerinin ihmal edildiği durumlar için geçerlidir ve Eşitlik 3.27. ile tanımlanır. $q_{den,Thomas}$ değerlerinin, deneysel kolon kapasitesi ($q_{den,kol}$) değerlerine yakın çıkması, Thomas modelinin sistemin tanımlanmasında uygun olduğunu gösterecektir [22].

$$\frac{C}{C_F} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q} (q_{den,Thomas} W - C_F V)\right)} \quad (3.27.)$$

Burada;

k_{Th} : Thomas hız sabiti (mL/dk.mg),

$q_{den, Thomas}$: Kolon kapasitesi (mg/g)

dir.

Eşitlik 3.27.'nin doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 3.28. elde edilmiştir.

$$\ln\left(\frac{C_F}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_{den,Thomas} W}{Q} - \frac{k_{Th} C_F}{Q} V \quad (3.28.)$$

$\ln[(C_F/C)-1]$ 'e karşı V grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğiminden k_{Th} , y eksenini kesim noktasından ise $q_{den,Thomas}$ bulunabilir. Thomas modelinin zayıf yanı, ikinci derece reaksiyon kinetiğine dayanıyor olmasıdır. Adsorpsiyon, kimyasal reaksiyon kinetiği ile sınıflandırılmaz ve çoğunlukla partikül içi difüzyon ile kontrol edilir.

Yoon-Nelson Modeli

Yoon-Nelson modeli, adsorpsiyon ve kırılma eğrisi tahmininde kullanılan basit bir modeldir. Bu modelin avantajı adsorplananın özelliklerine, adsorbentin türüne ve adsorpsiyon yatağının fiziksel özelliklerine bağlı olmamasıdır [22].

Model eşitliği;

$$\ln \frac{C}{C - C_F} = k_{YN} t_b - \tau k_{YN} \quad (3.29.)$$

şeklindedir.

Burada;

k_{YN} : Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk),

τ : %50 adsorplama için gerekli zaman (dk),

t_b : Kırılma zamanı (dk)'dir.

$\ln C/(C_F - C)$ 'a karşı t grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğiminden k_{YN} , yeksenini kesim noktasından ise τ elde edilir.

4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ

4.1. Adsorbentin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kurutulmuş ve CTAB ile muamele edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbent olarak kullanılmıştır.

4.1.1. Kurutulmuş Adsorbentin Hazırlanması

Ankara Şeker Fabrikasından temin edilmiş şeker pancarı küspesi, saf su ile yıkandıktan sonra 85°C’ de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Küspenin kurutma işleminden sonra öğütülerek elek analizi yapılmış ve boyutlandırılmıştır. 500-707µm, 707-1000µm, 1000-1190 µm boyut aralıklarında boyutlandırılmış küspeler nem almayacak şekilde hava almayan kaplarda adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

4.1.2. CTAB ile Muamele Edilmiş Biyosorbentin Hazırlanması

Kurutulmuş ve boyutlandırılmış şeker pancarı küspesinin yüzey modifikasyon işlemi üç farklı derişimdeki CTAB çözeltisiyle gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş şeker pancarı küspesine 10, 15 ve 20 g/L’lik CTAB çözeltilerinden 1 g kuru küspe/100 mL CTAB çözeltisi olacak şekilde eklenerek, ağızları kapalı şekilde oda sıcaklığında 150 rpm dönüş hızında çalışan karıştırıcıda üç gün süreyle yüzey modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Üç günün sonunda karışım santrifüjlenerek katı ve sıvı kısım birbirinden ayrılmış, katı kısım saf su ile üç kez yıkanarak yüzey aktif maddenin fazlası biyokütleden uzaklaştırılmıştır. Süzülen katı kısım petri kabına alınarak etüvde 80°C’ de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Kurutulmuş biyokütle petri kabından alınıp aynı boyutlara ufalanarak, nem almayacak şekilde ağızları sıkıca kapalı kaplara konularak deneyler için hazır hale getirilmiştir.

4.2. Remazol Black B ve Methlene Blue Boyarmadde Çözeltilerinin Deneysel Çalışmalar için Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere DyStar Firmasından temin edilen RBB ve MB boyarmaddelerinden 1000 mg/L’lik stok çözeltiler hazırlanarak buzdolabında saklanmıştır. İstenen derişimlerdeki çözeltiler bu stok çözeltilerin seyreltilmesiyle elde edilmiştir.

4.3. Çalışmalarda Kullanılan Deney Düzenegi

Deneysel çalışmalarda, 100 mL çalışma hacmine sahip 250 mL'lik erlenlerde 100 rpm dönüş hızında ve 25°C sabit sıcaklıkta çalışan inkübatörde (Medline SI-600 R) kesikli olarak; iç çapı 1.5 cm ve dolgu yüksekliği 13 cm olan pyrex camdan yapılmış kolonda ise sürekli düzende gerçekleştirilmiştir.

4.4. Deneylerin Yapılışı

4.4.1. Kesikli sistem çalışmaları

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmalarında her iki boyarmaddenin adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızı ve kapasitesine sadece pH ve tanecik boyut aralığının etkileri araştırılmıştır. Her iki boyarmadde için de pH etkisi hem kurutulmuş hem de yüzey modifiyeli adsorbentlerle araştırılmış, tanecik boyut aralığı etkisi ise sadece kurutulmuş adsorbent ile incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılmak amacıyla muhafaza edilen çeşitli boyut aralıklarındaki kurutulmuş ve modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlerinden 0.1 g alınarak istenilen pH değerindeki 100 mg/L derişimindeki 100 mL RBB ve MB çözeltilerine ilave edilerek çalkalamalı inkübatörlerde 100 rpm dönüş hızında deney başlatılmıştır. Adsorbent çözeltiliye eklenmeden önce boyarmadde çözeltilisinden 1 mL örnek alınarak t=0 anındaki boyarmadde derişimi belirlenmiştir. Farklı zaman aralıklarında adsorpsiyon çözeltilisinden örnekler alınarak çözeltide adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimleri tayin edilmiştir. Ölçümlerde UV-Visible Spektrofotometre kullanılmıştır.

4.4.2. Sürekli Sistem Çalışmaları

Sürekli sistem çalışmaları iç çapı 1.5 cm ve dolgu yüksekliği 13 cm olan pyrex cam kolonda gerçekleştirilmiştir. Belirlenen optimum parçacık boyut aralığında (500-707 μm) hazırlanmış 4 g kurutulmuş ya da modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentine saf su eklenerek küspelerin şişmesi sağlanmış ve daha sonra kolonlara doldurulmuştur. Oda sıcaklığında (yaklaşık 25°C) ve pH'ı en uygun çalışma pH değerine ayarlanmış farklı derişimlerdeki besleme boyarmadde çözeltileri sisteme sürekli olarak akış kontrollü peristaltik pompa (Masterflex C/L model) ile beslenmiştir. Kolon çıkışından belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak çıkış akımındaki boyarmadde derişimleri ölçülmüş ve kırılma eğrileri elde edilmiştir.

Dolgulu kolonda akış hızının etkisi kurutulmuş küspeye 100 mg/L derişimindeki RBB çözeltilisinin adsorpsiyonuyla; besleme boyarmadde derişiminin etkisi ise farklı derişimlerdeki RBB ve MB çözeltilerinin her iki adsorbente adsorpsiyonuyla incelenmiştir.

4.5. Analiz Yöntemleri

4.5.1. Remazol Black B Analizi

Çözeltide adsorbent tarafından adsorplanmadan kalan RBB boyarmaddesi derişimi, gerektiğinde uygun oranda seyreltme yapılarak spektrofotometrik olarak 598 nm' de referans olarak saf su kullanılarak ölçülmüştür. RBB' nin spektrumu ve derişimlerin ölçülmesinde kullanılan çalışma doğrusu Ek 1.'de verilmiştir.

4.5.2. Methylene Blue Analizi

Çözeltide adsorbent tarafından adsorplanmadan kalan MB derişimi gerektiğinde uygun oranda seyreltme yapılarak spektrofotometrik olarak 664 nm'de ölçülmüştür. Referans olarak saf su kullanılmıştır. MB' nun spektrumu ve derişimlerin ölçülmesinde kullanılan çalışma doğrusu Ek 2.'de verilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar, kurutulmuş ve CTAB ile muamele edilmiş şeker pancarı küspesi (ŞPK) adsorbentlere RBB ve MB boyarmaddelerinin adsorpsiyonunun kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesini kapsamaktadır. Kesikli sistem çalışmalarında başlangıç pH'ının adsorpsiyon hız ve kapasitesine etkisi her iki adsorbent ve boyarmadde için; tanecik boyut aralığının adsorpsiyon hız ve kapasitesine etkisi ise sadece RBB'nin kurutulmuş ŞPK adsorbentine adsorpsiyonunda incelenmiştir. Belirlenen çalışma pH'ı ve parçacık boyut aralığında her iki adsorbent ve boyarmadde için kolon çalışmaları sürekli düzende gerçekleştirilmiştir. Sürekli sistem çalışmalarında akış hızının kolon kapasitesi ve kolon performansına etkisi sadece RBB boyarmaddesinin pH 2'de kurutulmuş ŞPK adsorbentine adsorpsiyonunda; besleme boyarmadde derişiminin kolon kapasitesi ve kolon performansına etkisi ise RBB boyarmaddesinin pH 2 ve 8'de, MB boyarmaddesinin pH 8'de hem kurutulmuş hem de 20 g/L CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere adsorpsiyonunda araştırılmıştır.

5.1. Kesikli Sistem Çalışmaları

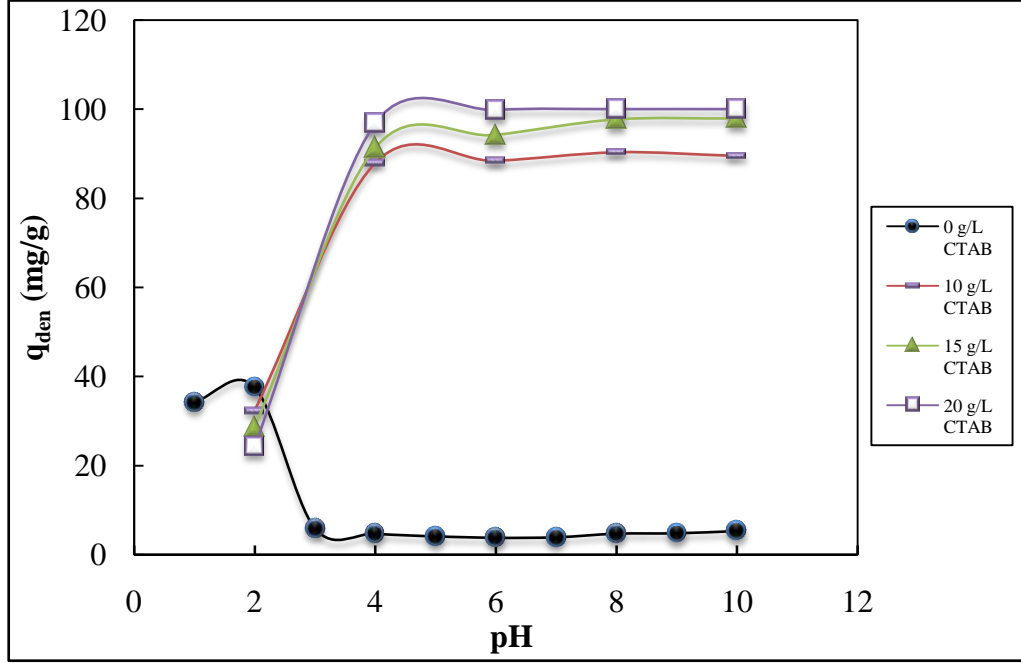
5.1.1. RBB ile Yapılan Çalışmalar

5.1.1.1. Başlangıç pH'ının etkisi

RBB ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç pH etkisinin incelenmesi amacıyla 500-707 µm parçacık boyut aralığında kurutulmuş (yüzey modifiyesiz) ve 10, 15 ve 20 g/L CTAB ile muamele edilmiş yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbent olarak kullanılmıştır. Denge adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç pH'ı ile değişimi Şekil 5.1.'de; başlangıç pH'ının 2-10 aralığında değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon hızı ve % giderim değerleri ise Çizelge 5.1.'de sunulmuştur.

Şekil 5.1.'den yüzey modifiyesiz şeker pancarı küspesi ile yapılan çalışmada RBB'nin en yüksek kapasite ile adsorplandığı pH değerinin 2 olduğu görülmektedir. Üç farklı CTAB derişiminde hazırlanan ŞPK adsorbentler ile RBB adsorpsiyonunda ise her üç adsorbent için de en yüksek kapasitenin elde edildiği pH değerinin 8'e kaydığı gözlenmektedir. pH 2'de kurutulmuş ŞPK adsorbentle en yüksek kapasite 37.3 mg/g olarak belirlenmişken, pH 8 de 20 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbentle en yüksek kapasite 99.1 mg/g olarak bulunmuştur. Çizelge 5.1.'den yine en yüksek hız ve verim değerlerinin pH 8'de 20 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbentle elde edildiği ($r_{ad}=5.83$ mg/g.dk; %

giderim ise %100) gözlenmektedir. Bundan sonraki CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent çalışmaları 20 g/L CTAB ile muamele edilmiş yapılmış ŞPK adsorbenti ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. RBB'nin kurutulmuş ve farklı CTAB derişimleriyle muamele edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarına etkisi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o =1$ g/L, Parçacık Boyut Aralığı=500-707 μm , Karıştırma Hızı =100 rpm)

Çizelge 5.1. RBB'nin kurutulmuş ve farklı CTAB derişimleriyle muamele edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon hızı ve % giderim değerlerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1$ g/L, Parçacık Boyut Aralığı=500-707 μm , Karıştırma Hızı=100 rpm)

pH	r_{ad} (mg/g.dk)			
	Kurutulmuş ŞPK adsorbent	10 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent	15 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent	20 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent
2.0	0.187	1.31	2.17	2.75
4.0	0.077	1.49	2.31	3.11
6.0	0.063	1.93	3.76	4.53
8.0	0.054	2.22	4.31	5.83
10.0	0.057	3.41	5.12	5.71
pH	% RBB Giderimi			
	Kurutulmuş ŞPK adsorbent	10 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent	15 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent	20 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent
2.0	37.6	32.3	28.6	24.3
4.0	4.7	87.9	91.3	96.8
6.0	3.8	88.4	94.2	99.8
8.0	4.7	90.3	97.7	100.0
10.0	5.3	89.5	97.9	100.0

5.1.1.2. Tanecik Boyut Aralığının Etkisi

Tanecik boyut aralığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi, RBB'nin sadece kurutulmuş ŞPK adsorbente adsorpsiyonunda, 500-707 μm , 707-1000 μm , 1000-1190 μm boyut aralıklarında incelenmiş olup, her bir boyut aralığında elde edilen adsorpsiyon hızı, dengede birim adsorbent kütle başına adsorplanan RBB miktarı, % giderim ve dengeye ulaşma süresi değerleri Çizelge 5.2.'de sunulmuştur. Çizelgeden 500-707 μm tanecik boyut aralığında en yüksek hız ve kapasite değerlerinin elde edildiği ve en kısa sürede dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Bundan sonraki tüm çalışmalar bu boyut aralığında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.2. pH 2’de RBB’nin kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen adsorpsiyon hızı, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarı ve % RBB giderim değerleri ($C_0=100$ mg/L, $T= 25^\circ\text{C}$, $X_0=1$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm)

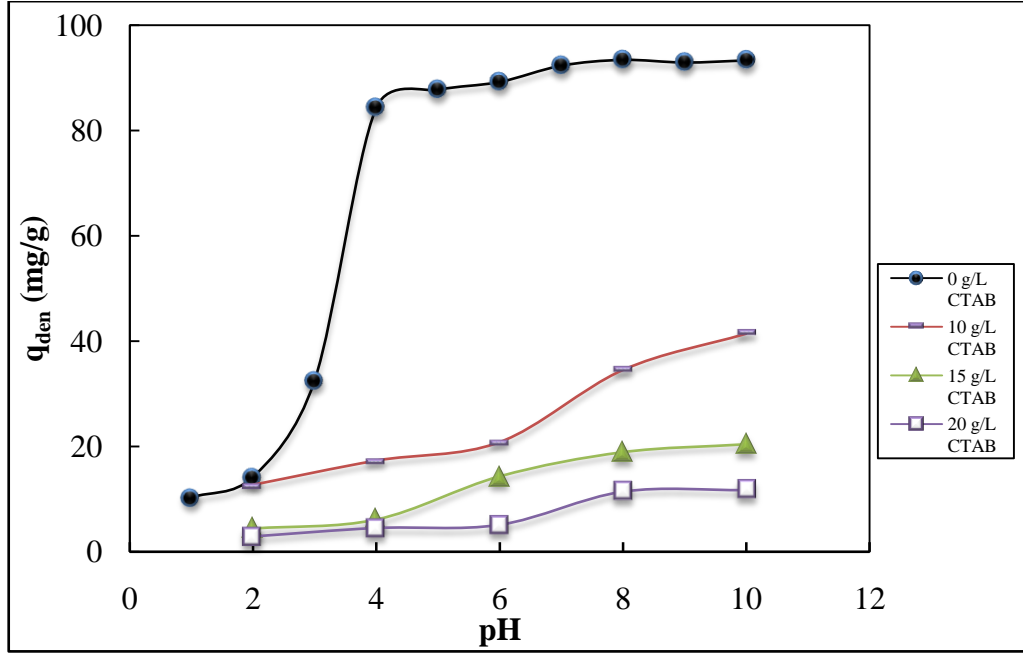
Tanecik Boyut Aralığı (μm)	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% RBB Giderimi	t_{den} (saat)
500-707	0.187	37.3	37.6	26
707-1000	0.176	39.7	39.5	36
1000-1190	0.113	34.1	34.5	48

5.1.2. MB ile yapılan çalışmalar

5.1.2.1. Başlangıç pH’ının etkisi

MB ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç pH etkisinin incelenmesi amacıyla 500-707 μm parçacık boyut aralığında kurutulmuş (yüzey modifiyesiz) ve 10, 15 ve 20 g/L CTAB ile muamele edilmiş yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbent olarak kullanılmıştır. Denge adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç pH’ı ile değişimi Şekil 5.2.’de; başlangıç pH’ının 2-10 aralığında değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon hızı ve % giderim değerleri ise Çizelge 5.3.’te sunulmuştur.

Şekil 5.2.’den hem kurutulmuş hem de 10, 15 ve 20 g/L CTAB ile modifiye edilmiş yüzey modifiyeli ŞPK adsorbentlerle en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH 8’de olduğu gözlenmektedir. pH 8’de kurutulmuş ŞPK adsorbentle en yüksek kapasite 93.1 mg/g olarak belirlenmişken, 20 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbentle en yüksek kapasite 11.1 mg/g olarak bulunmuştur. Çizelge 5.3.’ten yine en yüksek hız ve verim değerlerinin pH 8-10 aralığında kurutulmuş ŞPK adsorbentle elde edildiği, ön işlemden CTAB derişimi arttıkça hız ve verim değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bundan sonraki MB ile yapılan tüm çalışmalarda çalışma pH değeri 8 olarak seçilmiştir.



Şekil 5.2. MB'nun kurutulmuş ve farklı CTAB derişimleriyle muamele edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim adsorbent kütle başına adsorplanan MB miktarına etkisi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o = 1$ g/L, Parçacık Boyut Aralığı=500-707 μm , Karıştırma Hızı =100 rpm)

Çizelge 5.3. MB'nun kurutulmuş ve farklı CTAB derişimleriyle muamele edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon hızı ve % giderim değerlerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1$ g/L, Parçacık Boyut Aralığı=500-707 μm , Karıştırma Hızı=100 rpm)

pH	r _{ad} (mg/g.dk)			
	Kurutulmuş ŞPK adsorbent	10 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent	15 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent	20 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent
2.0	0.03	0.08	0.13	0.21
4.0	2.55	0.87	0.56	0.26
6.0	5.71	1.07	0.86	0.33
8.0	7.01	3.05	0.99	0.49
10.0	7.49	3.21	1.56	0.61
pH	% MB Giderimi			
	Kurutulmuş ŞPK adsorbent	10 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent	15 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent	20 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbent
2.0	14.2	12.7	4.4	2.9
4.0	84.3	17.3	6.1	4.5
6.0	89.2	20.8	14.3	5.1
8.0	93.3	34.5	18.9	11.4
10.0	93.4	41.4	20.4	11.7

5.1.2.2. Tanecik Boyut Aralığının Etkisi

Tanecik boyut aralığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi, MB'nun sadece kurutulmuş ŞPK adsorbente adsorpsiyonunda, 500-707 μm , 707-1000 μm , 1000-1190 μm boyut aralıklarında incelenmiş olup, her bir boyut aralığında elde edilen adsorpsiyon hızı, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarı, % giderim ve dengeye ulaşma süresi değerleri Çizelge 5.4.'te sunulmuştur. Çizelgeden 500-707 μm tanecik boyut aralığında en yüksek hız ve kapasite değerlerinin elde edildiği ve en kısa sürede dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Bundan sonraki tüm çalışmalar bu boyut aralığında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.4. pH 8'de MB'nun kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen adsorpsiyon hızı, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarı ve % MB giderim değerleri ($C_0=100 \text{ mg/L}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $X_0=1 \text{ g/L}$, Karıştırma Hızı=100 rpm)

Tanecik boyut aralığı (μm)	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% RBB Giderimi	t_{den} (saat)
500-707	7.01	93.1	93.4	12
707-1000	6.76	92.6	92.7	16
1000-1190	6.43	92.5	92.5	24

5.2. Sürekli Sistem Çalışmaları

Sürekli sistem çalışmalarında akış hızının kolon kapasitesi ve kolon performansına etkisi sadece RBB boyarmaddesinin pH 2'de kurutulmuş ŞPK adsorbentine adsorpsiyonunda; besleme boyarmadde derişiminin kolon kapasitesi ve kolon performansına etkisi ise RBB boyarmaddesinin pH 2 ve 8'de, MB boyarmaddesinin pH 8'de hem kurutulmuş hem de 20 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbentlere adsorpsiyonunda araştırılmıştır.

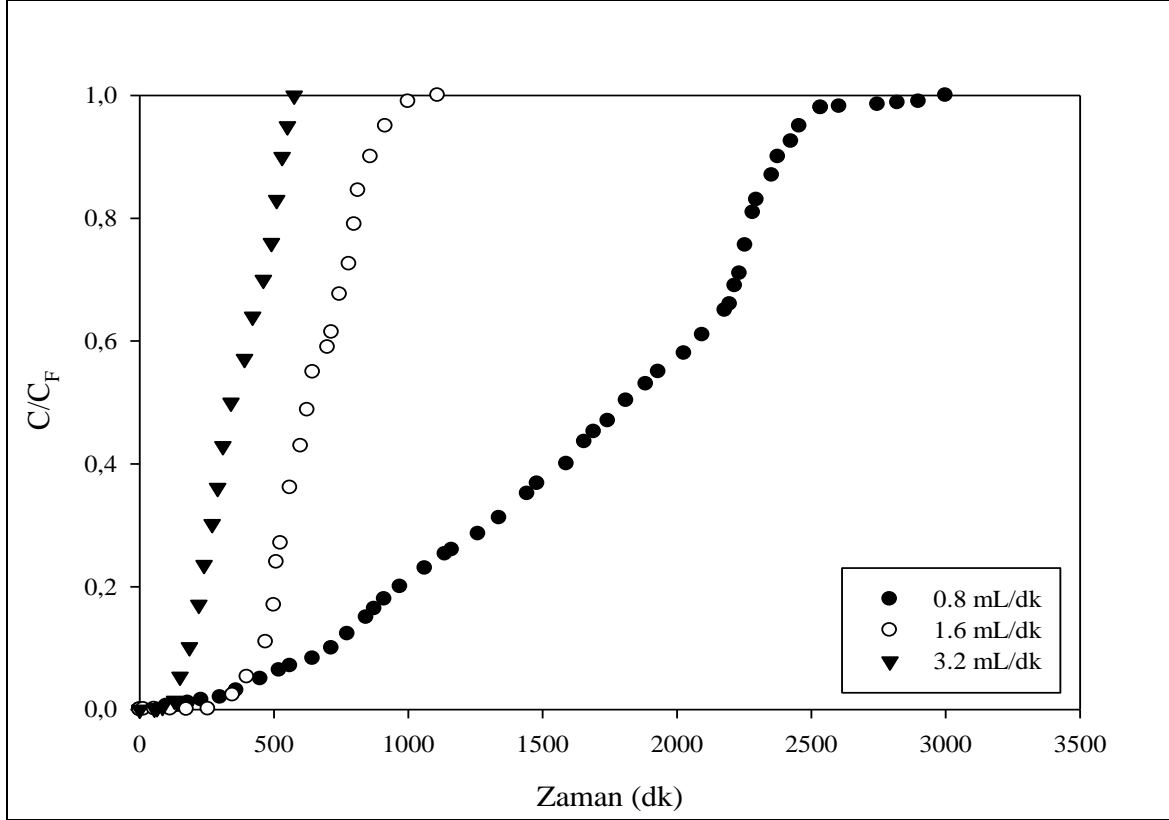
5.2.1. Kurutulmuş Şeker Pancarı Küspesi Adsorbent ile Yapılan Çalışmalar

5.2.1.1. RBB ile pH 2'de Yapılan Çalışmalar

Akış Hızının Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda 100 mg/L besleme RBB derişiminde, 0.8, 1.6 ve 3.2 mL/dk akış hızlarında çalışılarak kapasite ve performans analizi yapılmıştır. Şekil 5.3.'te bu akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri verilmiştir. Şekilden akış azının artması ile kırılma eğrilerinin dikleştiği, dolayısıyla kolonda alıkonma süresinin azaldığı gözlenmektedir. Bu

kırılma eğrilerinden yararlanılarak farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan RBB miktarları ve kolon performansları Çizelge 5.5'te sunulmuştur. Çizelge'den görüldüğü üzere en düşük akış hızı olan 0.8 mL/dk'da en yüksek kapasite ve verim değerleri elde edilmiştir. Bundan sonraki tüm kolon çalışmaları 0.8 mL/dk akış hızında gerçekleştirilmiştir.



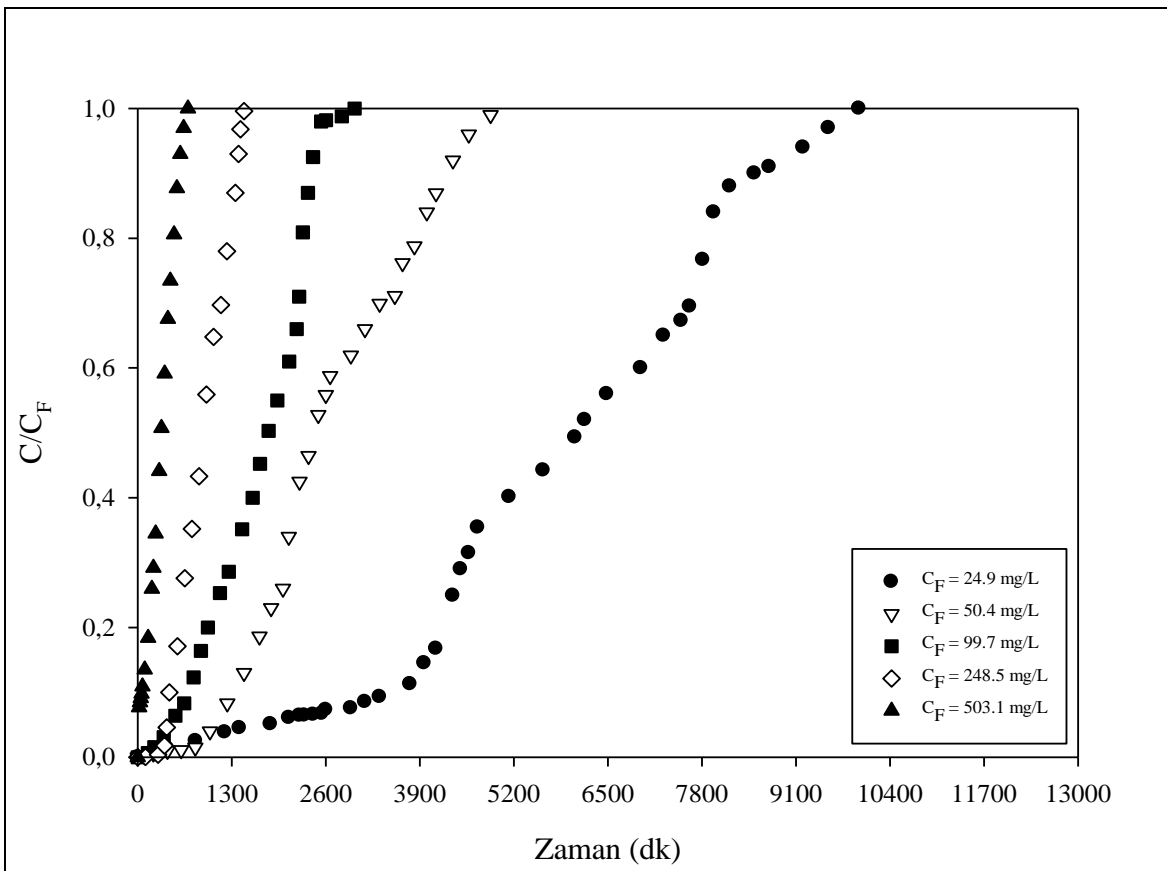
Şekil 5.3. pH 2'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri ($C_F=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı = 500-707 μm , $W=4$ g)

Çizelge 5.5. pH 2'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kolona yollanan toplam RBB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve kolon performansları ($C_F=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $W=4$ g)

C_F (mg/L)	Q (mL/dk)	M_{top} (mg)	q_{top} (mg)	$q_{\text{den,kol}}$ (mg/g)	% P
99.7	0.8	254.4	106.3	26.6	41.8
101.3	1.6	184.5	73.8	18.4	40.0
100.9	3.2	194.0	73.9	18.5	38.1

Besleme RBB Derişiminin Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda, pH 2’de farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.4’te, bu eğrilerden yararlanılarak bulunan kolona gönderilen toplam RBB miktarları, toplam ve dengede birim kuru küspe başına adsorplanan RBB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan RBB derişimleri ve kolon performansları Çizelge 5.6’da verilmiştir. Şekilden besleme RBB derişimi arttıkça kırılma eğrilerinin dikleştiği, kırılma zamanının azaldığı çizelgeden ise RBB derişiminin artmasıyla denge kolon kapasitesinin ve kolon verimliliğinin arttığı gözlenmektedir.



Şekil 5.4. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

Çizelge 5.6. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kolona gönderilen toplam RBB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütle başına adsorplanan RBB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan RBB derişimleri ve kolon performansları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

C_F (mg/L)	M_{top} (mg)	q_{top} (mg)	$q_{den,kol}$ (mg/g)	$C_{den,kol}$ (mg/L)	%Performans
24.9	199.4	80.9	20.3	14.8	40.6
50.4	213.2	87.4	21.9	27.6	41.0
99.7	254.4	106.3	26.6	58.2	41.8
248.5	287.4	123.6	30.9	148.2	43.0
503.1	305.0	147.6	36.9	234.5	48.4

Farklı Besleme RBB Derişimlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi

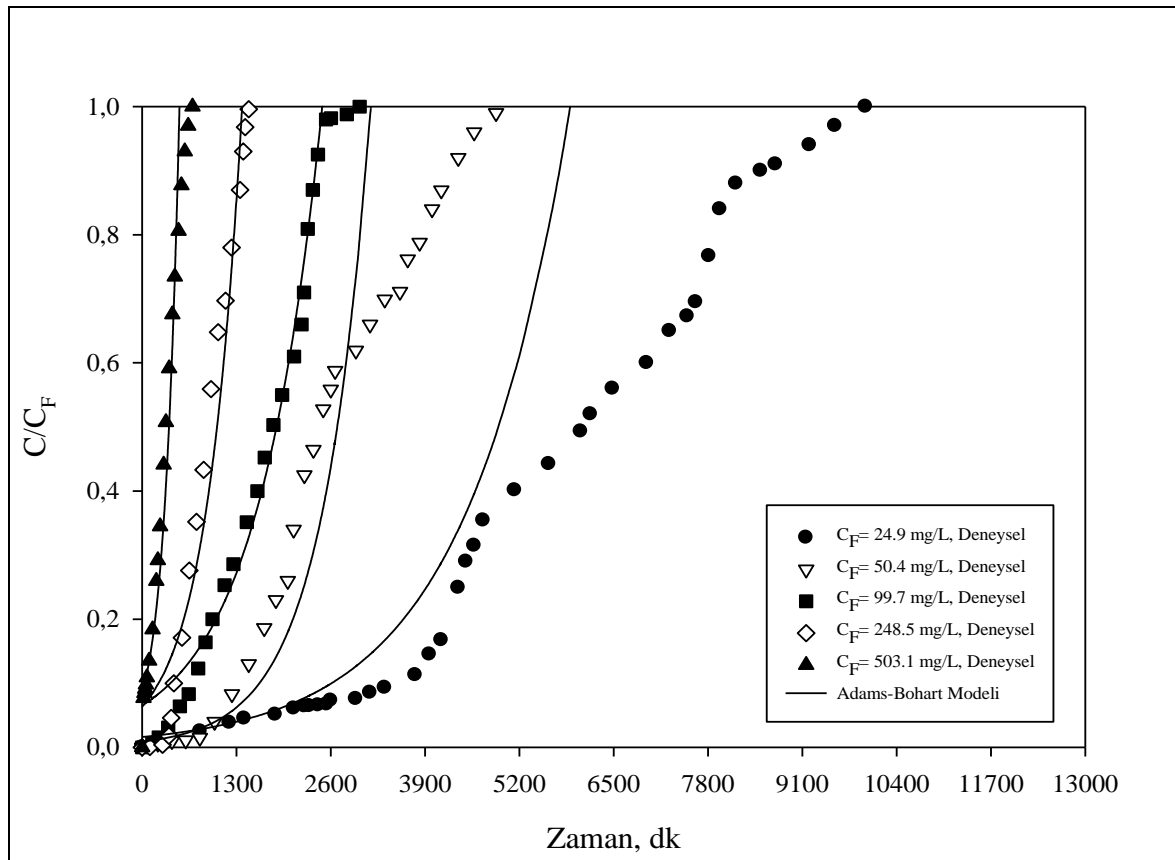
Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş küspeye pH 2’de RBB adsorpsiyonunda kırılma eğrilerinin tahmininde Adams-Bohart, Wolborska, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen besleme derişimi-zaman verileri SigmaPlot programı kullanılarak her bir modele ait model sabitleri belirlenerek kırılma eğrileri tahmin edilmiş ve deneysel verilerle aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır.

➤ Adams-Bohart ve Wolborska Modeli

pH 2’de farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln C/C_F$ ’e karşı t doğrularından hesaplanan Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 5.7’ de verilmiştir. Bu model sabitleri ile elde edilen kırılma eğrileri deneysel verilerle birlikte Şekil 5.5’ te sunularak, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme RBB derişimlerinde kırılma eğrilerinin ilk kısımlarını iyi tahmin ettiği, düşük besleme derişimlerinde iyi uymadığı, yüksek besleme derişimlerinde ise deney sistemini daha iyi tanımladığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.7. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C,Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

C_F (mg/L)	Adams-Bohart		Wolborska		
	k_{AB} (L/mg.dk)* 10^5	N_o (mg/L)	β_a (dk $^{-1}$)*10	N_o (mg/L)	R^2
24.9	2.8	7410	2.1	7410	0.921
50.4	3.0	7927	2.4	7927	0.885
99.7	1.1	12474	1.4	12474	0.942
248.5	0.8	17325	1.4	17325	0.908
503.1	1.0	12952	1.2	12952	0.961



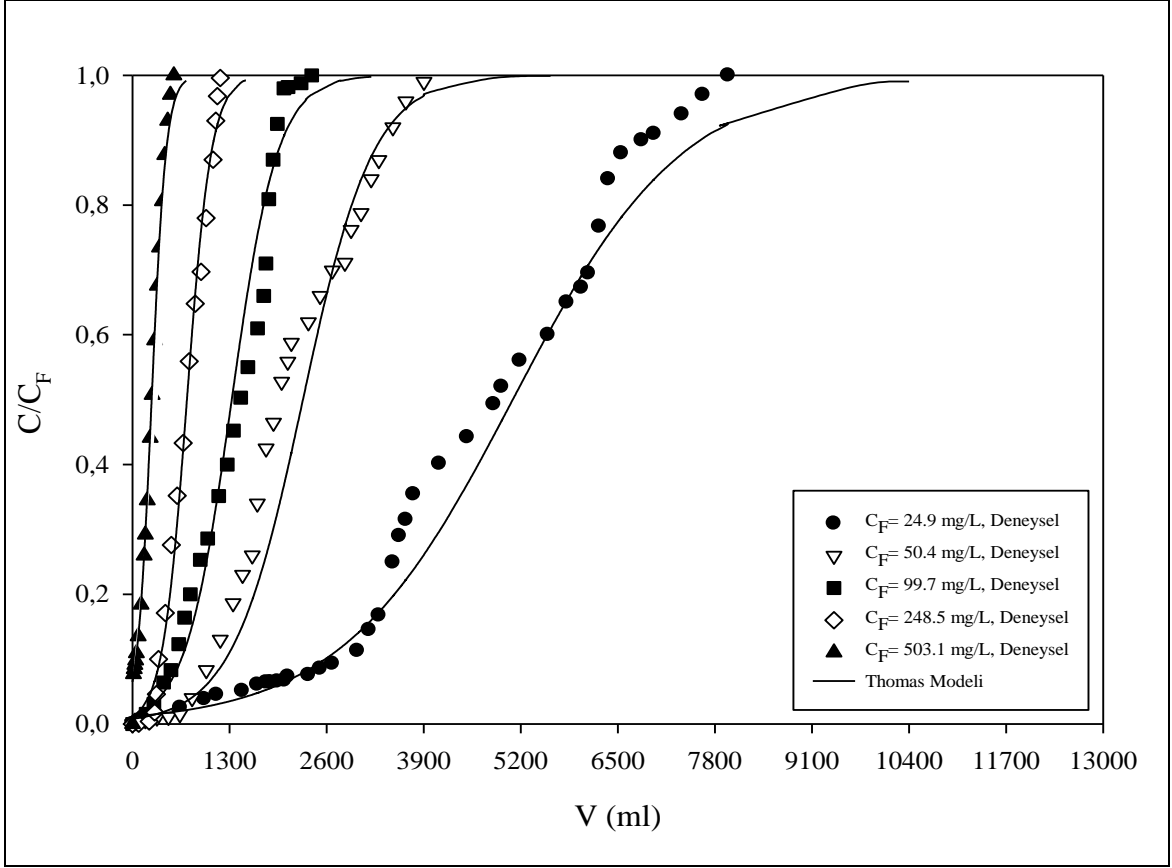
Şekil 5.5. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Adams-Bohart modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

➤ Thomas Modeli

pH 2’de farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln[(C_F/C)-1]$ ’e karşı V doğrularında hesaplanan Thomas model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 5.8’de verilmiştir. Bu model sabitleri ile elde edilen kırılma eğrileri deneysel verilerle Şekil 5.6’da birlikte sunularak, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrilerini oldukça iyi tanımladığı görülmektedir. Ayrıca Çizelge 5.8.’den Thomas modelinden elde edilen teorik $q_{den,Thomas}$ değerlerinin deneysel $q_{den,kol}$ değerlerine oldukça yakın çıkması da deney sisteminin bu modele iyi uyduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.8. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Thomas modeli kinetik hız sabitleri teorik kolon kapasitesi, deneysel kolon kapasitesi değerleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4g)

C_F (mg/L)	k_{Th} (L/dk.mg)* 10^5	$q_{den,Thomas}$ (mg/g)	$q_{den,kol}$ (mg/g)	R^2
24.9	4.0	22.3	20.3	0.983
50.4	3.9	23.6	21.9	0.954
99.7	3.5	24.9	26.6	0.928
248.5	3.2	28.1	30.9	0.969
503.1	1.5	35.6	36.9	0.997



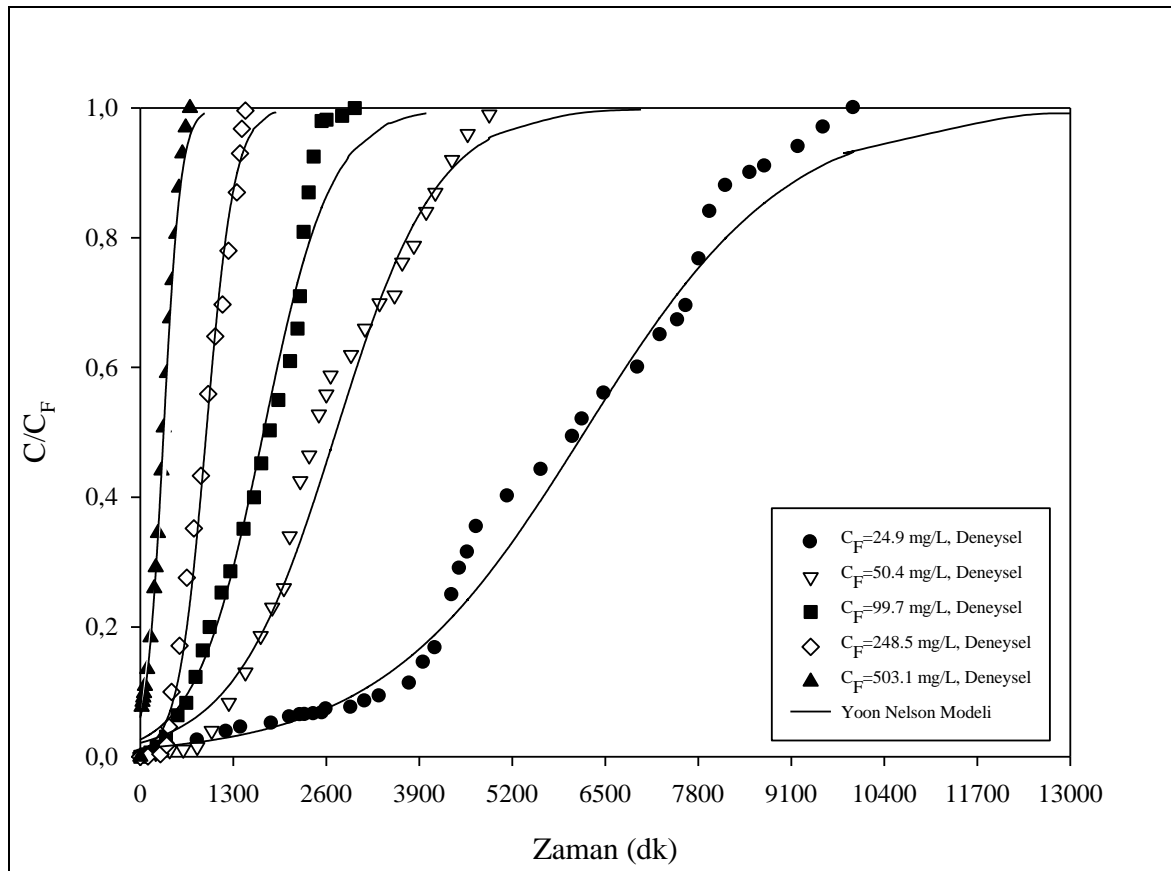
Şekil 5.6. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

➤ Yoon – Nelson Modeli

pH 2’de farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln C/(C_F - C)$ ’a karşı t doğrularından hesaplanan Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen deneysel ve Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik süreler ve regresyon katsayıları Çizelge 5.9.’da verilmiştir. Bu model sabitleri ile elde edilen kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.7’de birlikte sunulurken, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrilerini oldukça iyi tanımladığı görülmektedir. Çizelgeden deneysel ve teorik % 50 adsorpsiyon sürelerinin birbirine yakın çıkması bu modelin adsorpsiyon sistemini iyi tanımladığını göstermektedir.

Çizelge 5.9. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı RBB besleme derişimlerinde elde edilen Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik, deneysel süreler ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk ve W=4 g)

C_F (mg/L)	k_{YN} (dk ⁻¹)	τ_{teorik} (dk)	$\tau_{deneysel}$ (dk)	R^2
24.9	0.0007	6208	6085	0.979
50.4	0.0014	2736	2480	0.952
99.7	0.0021	1723	1800	0.972
248.5	0.0051	924	900	0.956
503.1	0.0084	320	327	0.997



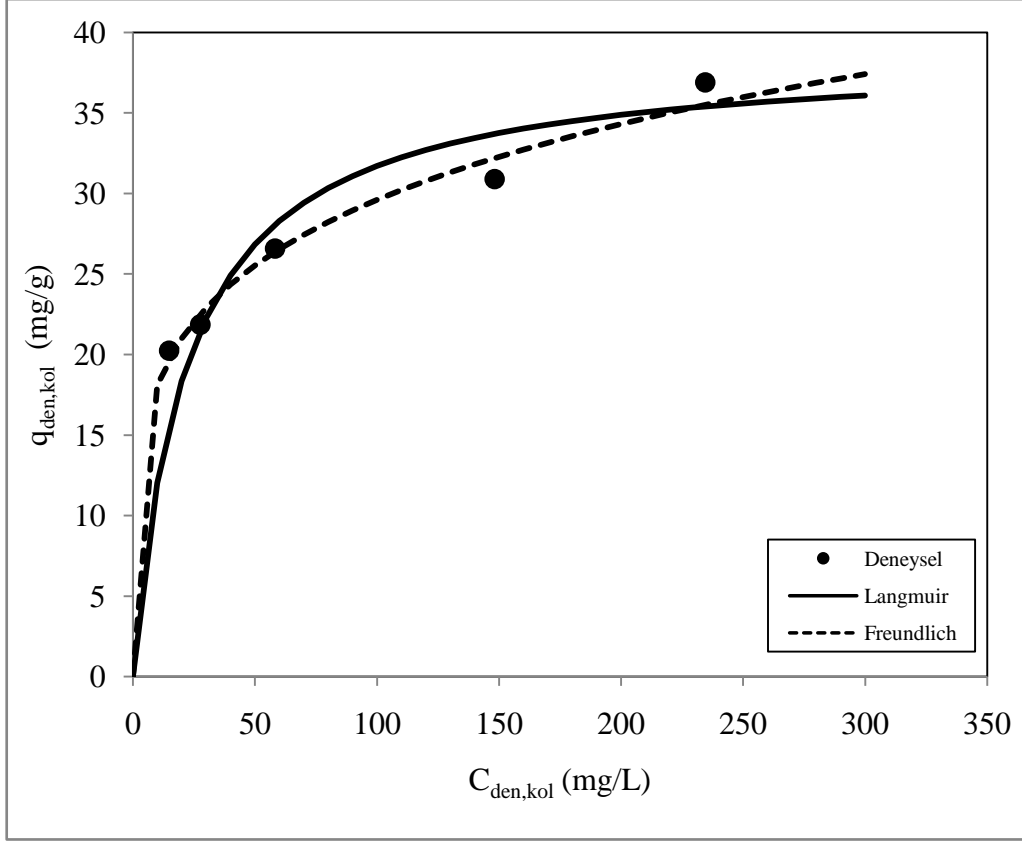
Şekil 5.7. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

pH 2’de Kolon Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ve İzoterm Sabitlerinin Bulunması

pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel $q_{den,kol}$ ve $C_{den,kol}$ verileri kullanılarak, dengenin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu Excel programıyla araştırılmış ve elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.10.’da sunulmuştur. Bu sabitlerden yararlanılarak elde edilen teorik denge eğrileri deneysel verilerle Şekil 5.8.’de karşılaştırılmıştır. Gerek çizelge gerek şekilden kolon adsorpsiyon dengesinin her iki modele de iyi uyduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.10. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

Langmuir Modeli	Q⁰(mg/g)	b (L/mg)	R²
	38.76	0.045	0.987
Freundlich Modeli	K_F (mg/g)/(mg/L)^{1/n}	n	R²
	11.09	4.690	0.980

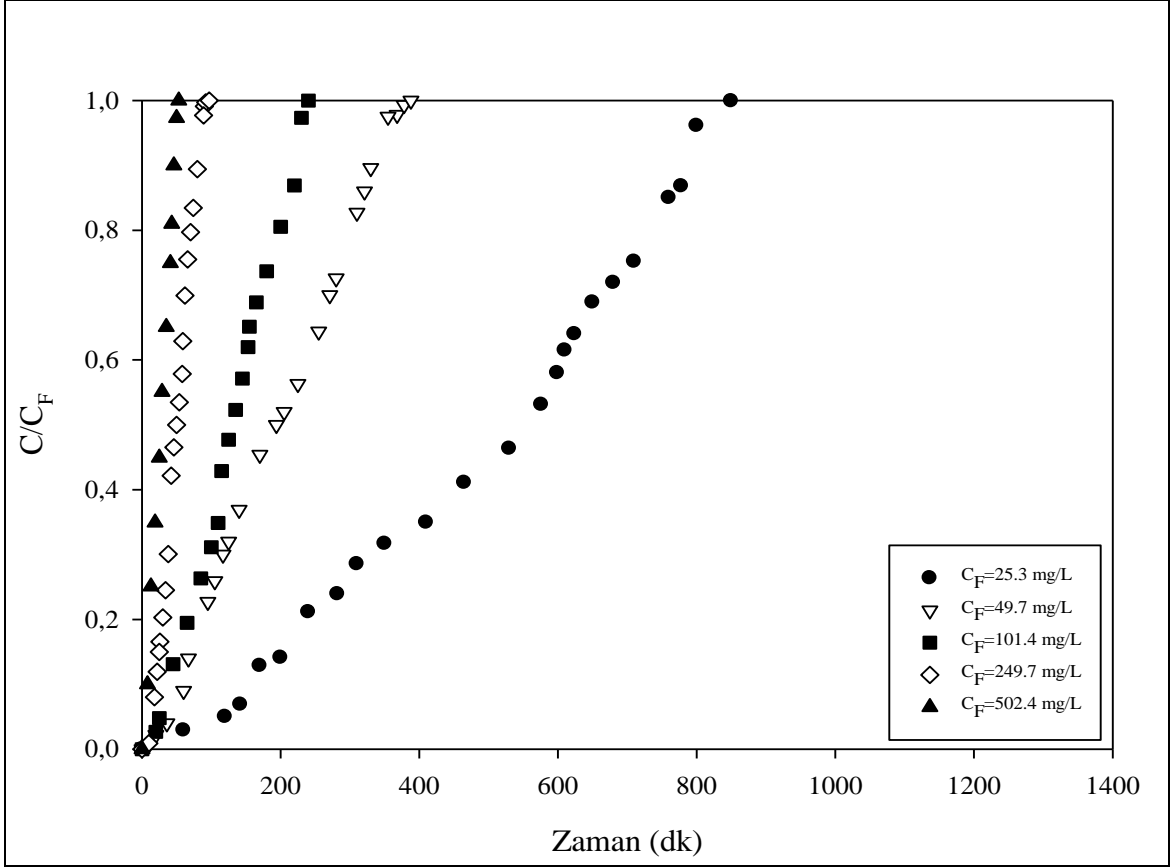


Şekil 5.8. pH 2'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin deneysel denge verileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

5.2.1.2. RBB ile pH 8' de Yapılan Çalışmalar

Besleme RBB Derişiminin Etkisi

pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda, farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.9'da, bu eğrilerden yararlanılarak bulunan kolona gönderilen toplam RBB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan RBB derişimleri ve kolon performansları Çizelge 5.11'de sunulmuştur. Şekilden besleme RBB derişimi arttıkça kolonun doygunluğa çok daha kısa sürede ulaştığı, kırılma eğrilerinin dikleştiği, kırılma zamanının azaldığı ve çizelgeden ise denge kolon kapasitesinin ve kolon verimliliğinin arttığı gözlenmektedir. pH 2'de elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında bu değerlerin oldukça düşük olduğu da gözden kaçırılmamalıdır.



Şekil 5.9. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

Çizelge 5.11. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kolona gönderilen toplam RBB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan RBB derişimleri ve kolon performansları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

C_F (mg/L)	M_{top}	q_{top} (mg)	$q_{den,kol}$ (mg/g)	$C_{den,kol}$ (mg/L)	%Performans
25.3	17.2	7.3	1.8	14.4	42.4
49.7	17.5	7.8	1.9	25.0	44.6
101.4	19.2	8.7	2.2	54.6	45.4
249.7	19.4	9.4	2.4	128.7	48.5
502.4	21.2	10.4	2.6	254.7	49.1

pH 8’de Farklı Besleme RBB Derişimlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi

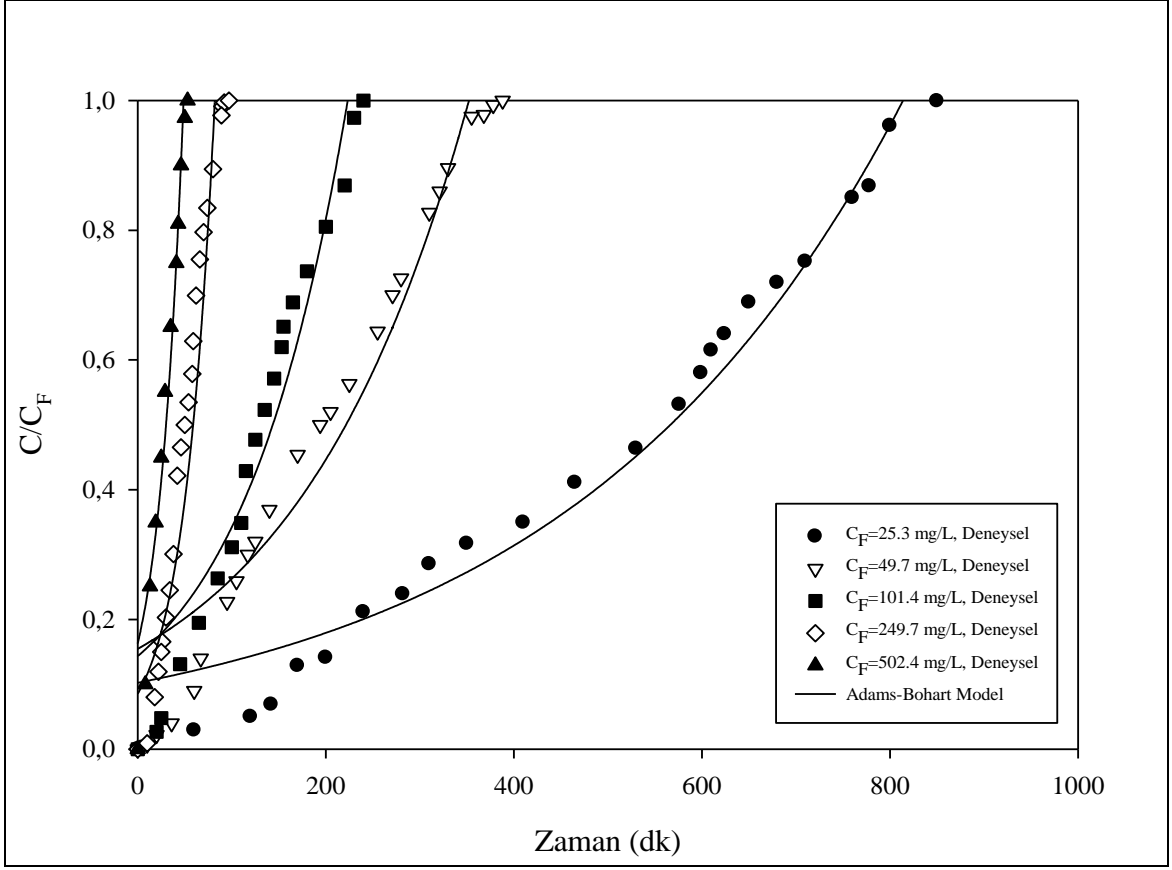
pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda kırılma eğrilerinin tahmininde Adams-Bohart, Wolborska, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen besleme derişimi- zaman verileri SigmaPlot programı kullanılarak her bir modele ait model sabitleri belirlenerek kırılma eğrileri tahmin edilmiş ve deneysel verilerle aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır.

➤ Adams-Bohart ve Wolborska Modeli

pH 8’de farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln C/C_F$ ’e karşı t doğrularından hesaplanan Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 5.12.’de verilmiştir. Bu model sabitleri ile elde edilen kırılma eğrileri deneysel verilerle birlikte Şekil 5.10.’da sunulurken, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan besleme RBB derişimlerinde kırılma eğrilerini iyi tahmin edemediği gözlenmiştir.

Çizelge 5.12. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

C_F (mg/L)	Adams-Bohart		Wolborska		
	k_{AB} (L/mg.dk)* 10^5	N_o (mg/L)	β_a (dk ⁻¹)*10	N_o (mg/L)	R^2
25.3	12.2	1022	1.14	1022	0.97
49.7	10.6	885	0.94	885	0.94
101.4	8.7	1122	0.98	1122	0.93
249.7	10.2	1030	1.24	1030	0.89
502.4	7.4	1226	0.91	1226	0.95



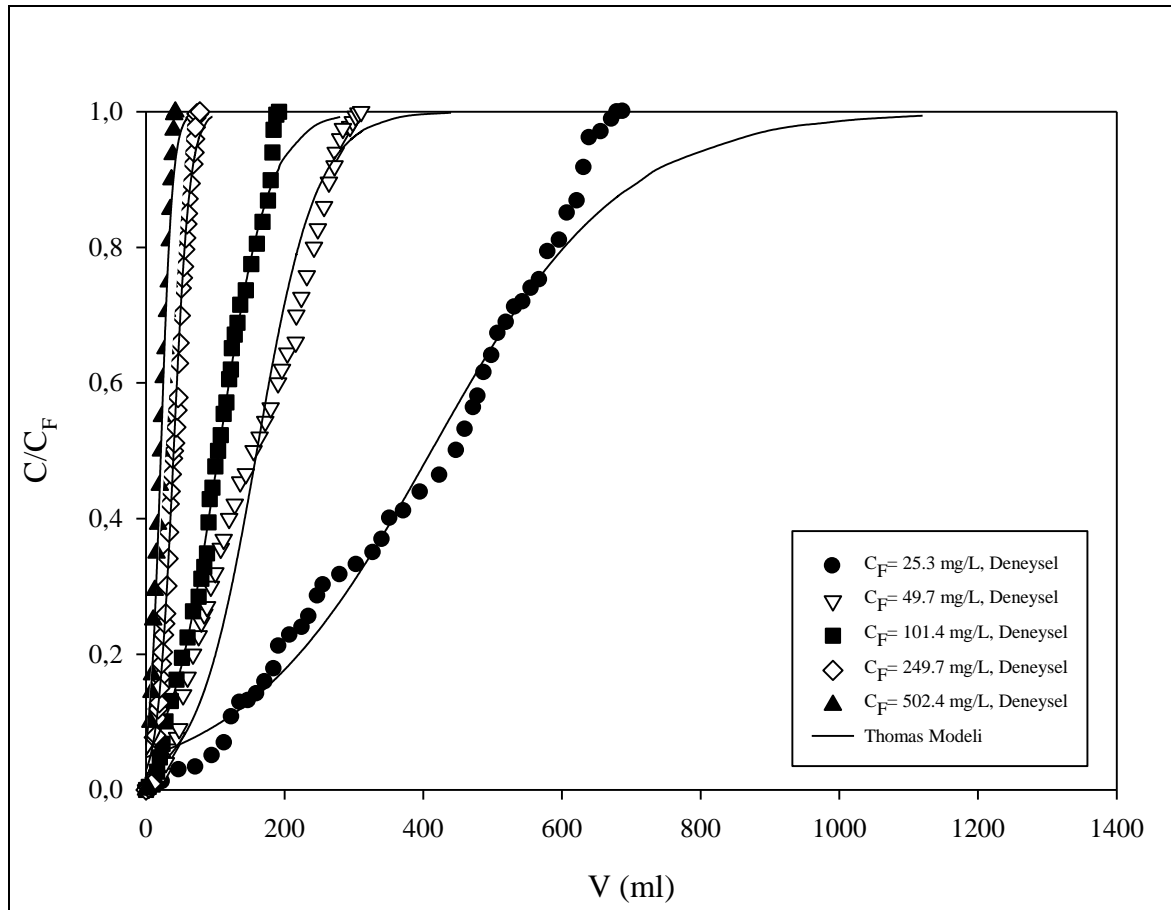
Şekil 5.10. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25 °C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

➤ Thomas Modeli

pH 8’de farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln[(C_F/C)-1]$ ’e karşı V doğrularında hesaplanan Thomas model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 5.13.’te verilmiştir. Bu model sabitleri ile elde edilen kırılma eğrileri deneysel verilerle Şekil 5.11.’de birlikte sunulurken, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrilerini oldukça iyi tanımladığı görülmektedir. Ayrıca Çizelge 5.13.’ten Thomas modelinden elde edilen teorik $q_{den,Thomas}$ değerlerinin deneysel $q_{den,kol}$ değerlerine oldukça yakın çıkması da deney sisteminin bu modele iyi uyduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.13. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Thomas modeli kinetik hız sabitleri, teorik ve deneysel kolon kapasite değerleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

C_F (mg/L)	k_{Th} (L/dk.mg)* 10^4	$q_{den,Thomas}$ (mg/g)	$q_{den,kol}$ (mg/g)	R^2
25.3	3.6	1.75	1.83	0.969
49.7	3.5	2.11	1.94	0.903
101.4	3.1	2.23	2.18	0.996
249.7	2.9	2.41	2.35	0.995
502.4	2.1	2.53	2.60	0.978



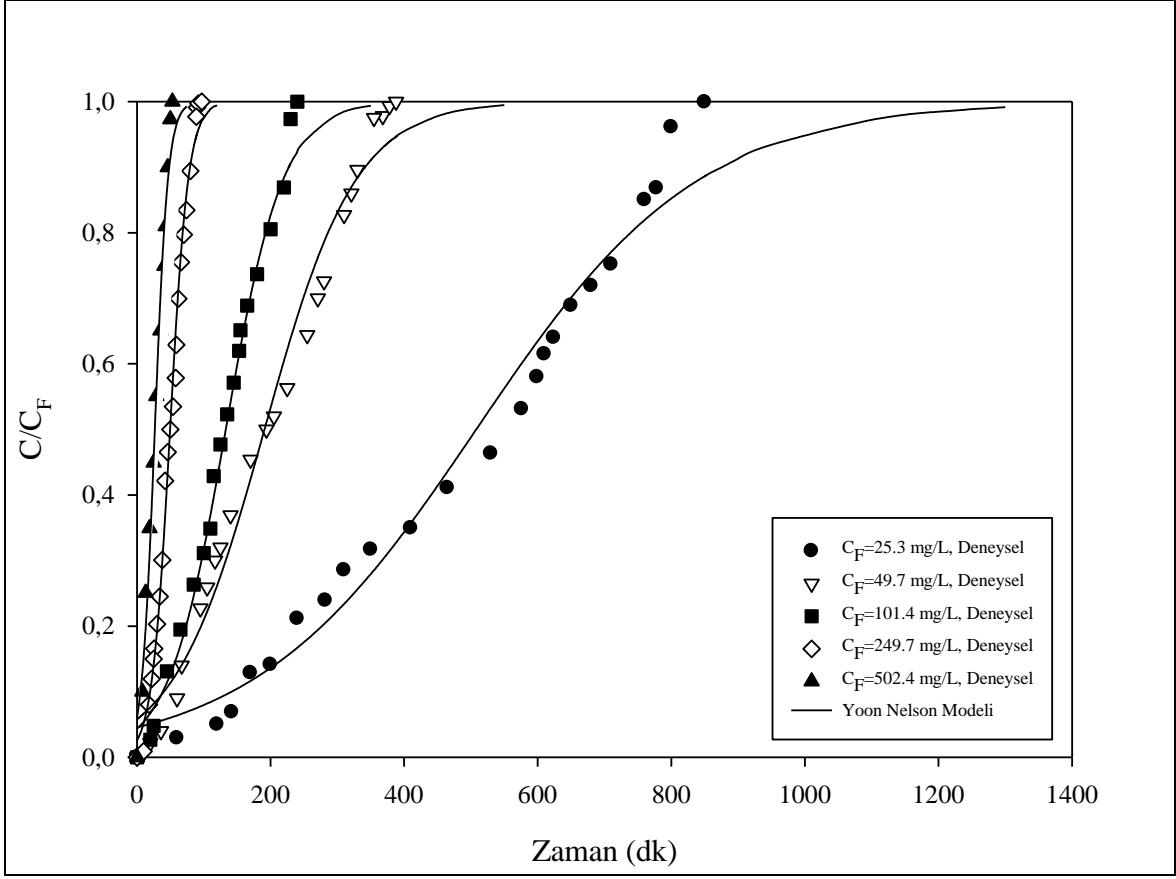
Şekil 5.11. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

➤ Yoon – Nelson Modeli

pH 8’de farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln C/(C_F-C)$ ’ a karşı t doğrularından hesaplanan Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen deneysel ve Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik süreler ve regresyon katsayıları Çizelge 5.14’ te verilmiştir. Bu model sabitleri kullanılarak elde edilen kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.12.’de birlikte sunulurak, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrilerini oldukça iyi tahmin ettiği görülmektedir. Çizelgeden deneysel ve teorik % 50 adsorpsiyon sürelerinin birbirine yakın çıkması ve tüm besleme derişimlerinde yüksek regresyon katsayılarının bulunması, bu modelin adsorpsiyon sistemini oldukça iyi tanımladığını göstermektedir.

Çizelge 5.14. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı RBB besleme derişimlerinde elde edilen Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen Yoon-Nelson modelinden bulunan deneysel ve teorik süreler ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk ve W=4 g)

C_F (mg/L)	k_{YN} (dk ⁻¹)	τ_{teorik} (dk)	$\tau_{deneysel}$ (dk)	R^2
25.3	0.0060	508	560	0.964
49.7	0.0146	191	195	0.952
101.4	0.0233	133	130	0.989
249.7	0.0735	49	50	0.985
502.4	0.1022	27	27	0.972



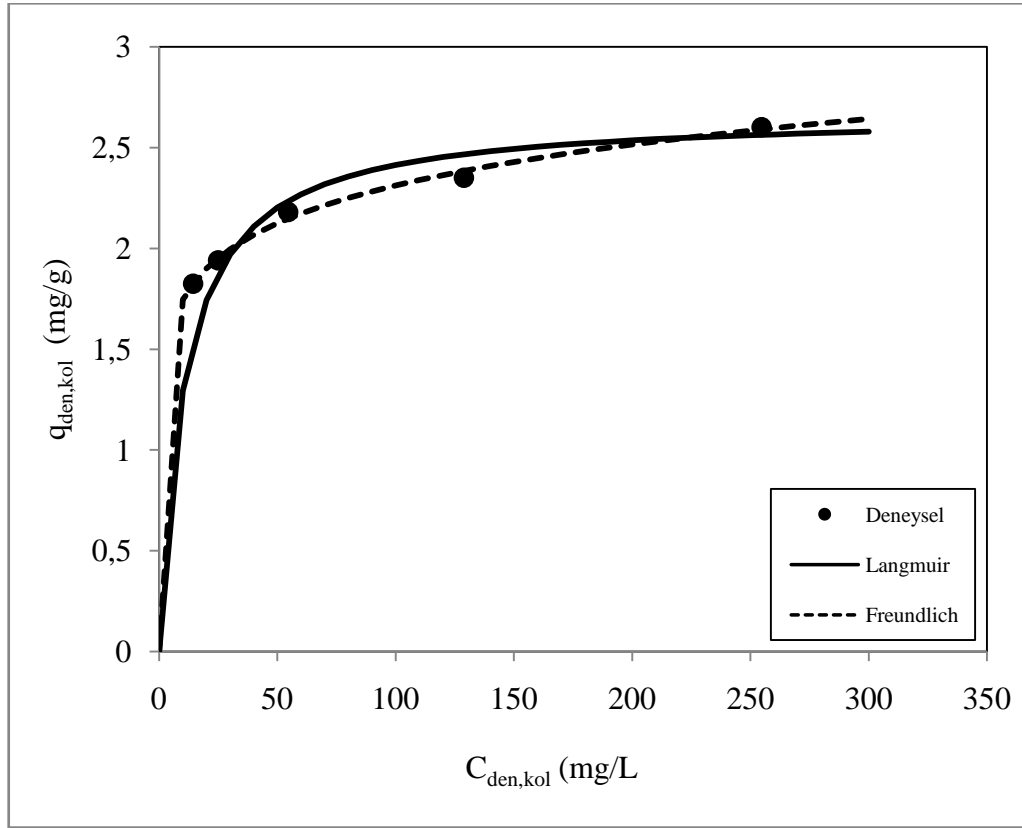
Şekil 5.12. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

pH 8’de Kolon Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ve İzoterm Sabitlerinin Bulunması

pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel $q_{den,kol}$ ve $C_{den,kol}$ verileri kullanılarak, dengenin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu Excel programıyla araştırılmış ve elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.15.’de sunulmuştur. Bu sabitlerden yararlanılarak elde edilen teorik denge eğrileri deneysel verilerle Şekil 5.13.’te karşılaştırılmıştır. Gerek çizelge gerek şekilden kolon adsorpsiyon dengesinin her iki modele de oldukça iyi uyduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.15. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

Langmuir Modeli	Q° (mg/g)	b (L/mg)	R²
	2.67	0.094	0.994
Freundlich Modeli	K_F(mg/g)/(mg/L)^{1/n}	n	R²
	1.32	8.22	0.998

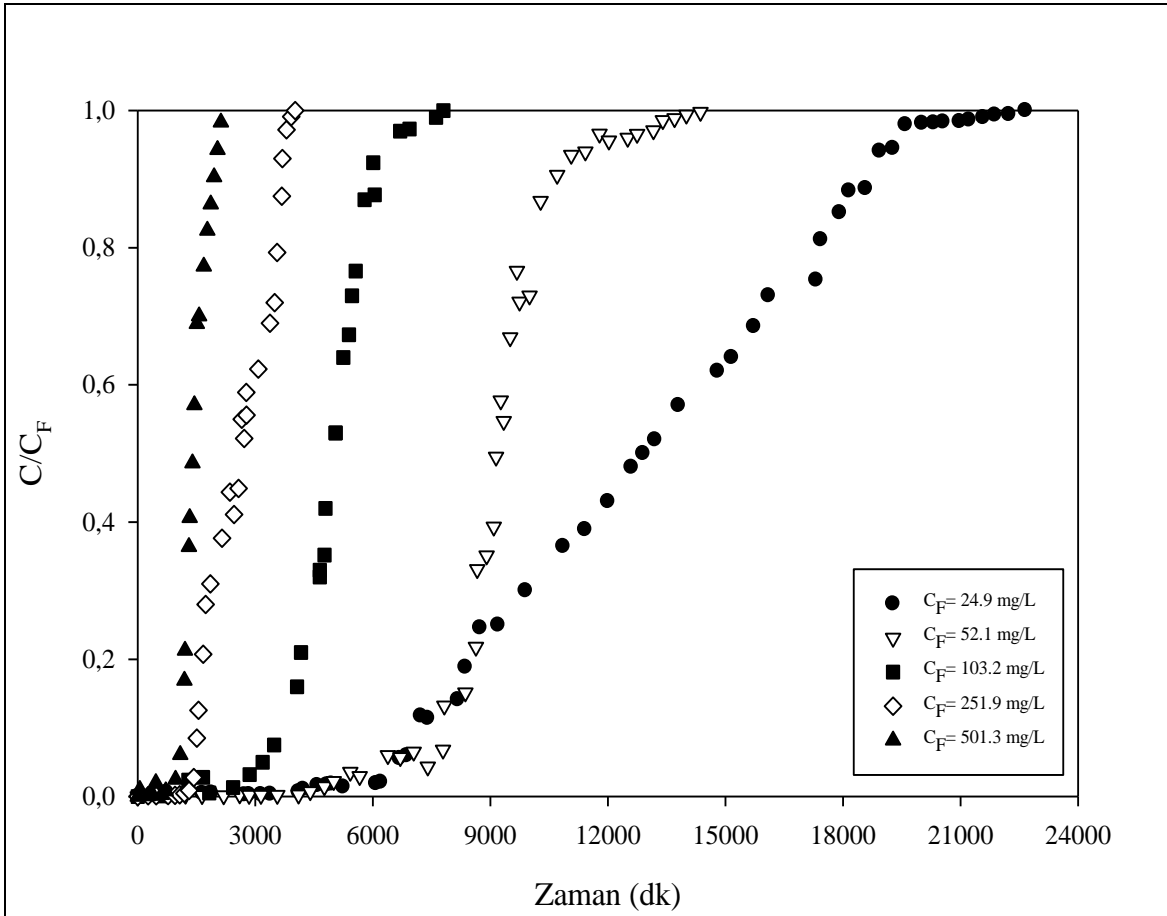


Şekil 5.13. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin deneysel denge verileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

5.2.1.3. MB ile pH 8'de Yapılan Çalışmalar

Besleme MB Derişiminin Etkisi

pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.14.'te, bu eğrilerden yararlanılarak bulunan kolona gönderilen toplam MB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan MB derişimleri ve kolon performansları Çizelge 5.16.'de verilmiştir. Şekilden besleme MB derişimi arttıkça kolonun doygunluğa çok daha kısa sürede ulaştığı, kırılma zamanının azaldığı ve kırılma eğrilerinin dikleştiği, çizelgeden ise MB adsorpsiyonunda denge kolon kapasite değerlerinin oldukça yüksek olduğu, besleme MB derişimi arttıkça denge kolon kapasitesinin ve kolon verimliliğinin de arttığı gözlenmektedir.



Şekil 5.14. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

Çizelge 5.16. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen kolona gönderilen toplam MB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan MB derişimleri ve kolon performansları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

C_F (mg/L)	M_{top}	q_{top} (mg)	$q_{den,kol}$ (mg/g)	$C_{den,kol}$ (mg/L)	%Performans
24.9	526.7	195.4	48.9	14.4	37.1
52.1	550.5	208.1	52.0	25.0	37.8
103.2	597.9	229.6	57.4	54.6	38.4
251.9	718.2	280.8	70.2	128.9	39.1
501.3	723.2	286.4	71.6	254.7	39.6

pH 8’de Farklı Besleme MB Derişimlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi

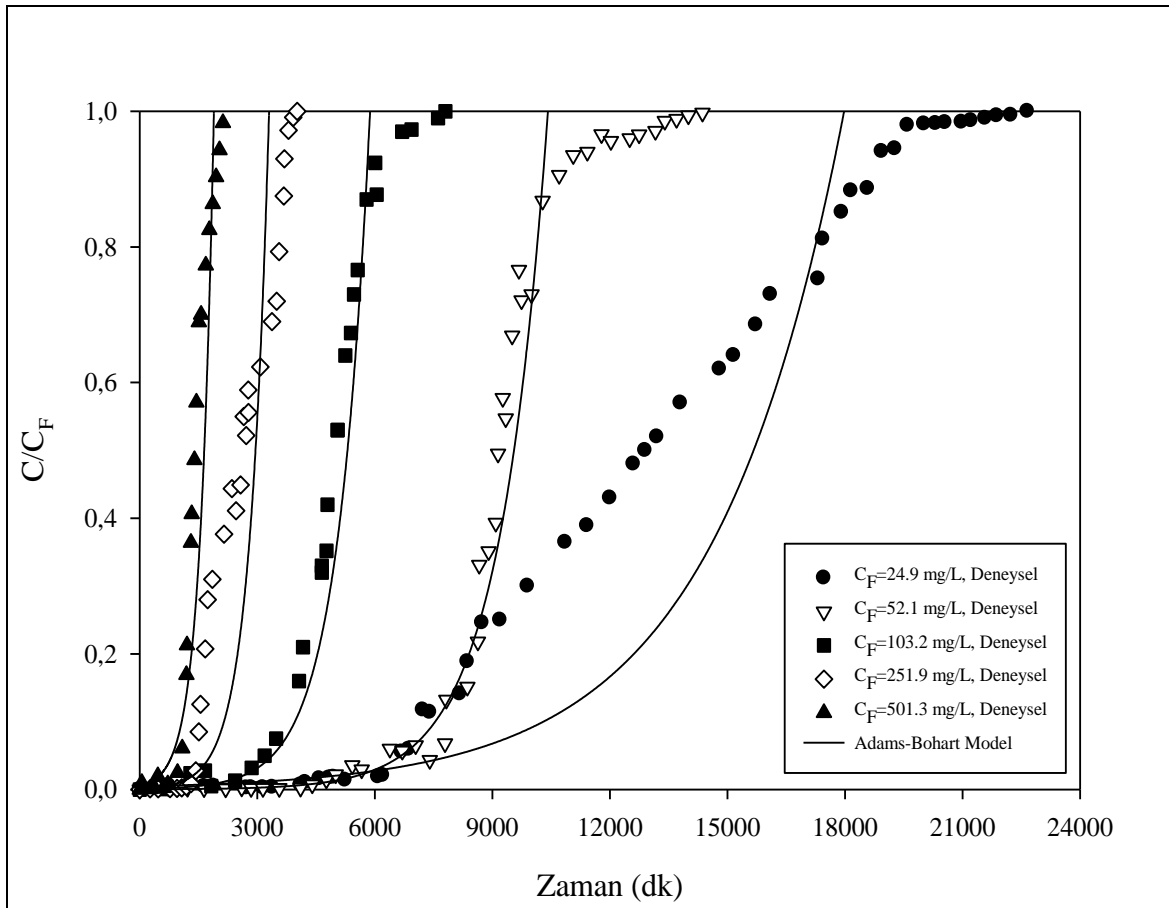
pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda kırılma eğrilerinin tahmininde Adams-Bohart, Wolborska, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen besleme derişimi- zaman verileri SigmaPlot programı kullanılarak her bir modele ait model sabitleri belirlenerek kırılma eğrileri tahmin edilmiş ve deneysel verilerle aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır.

➤ Adams-Bohart ve Wolborska Modeli

pH 8’de farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln C/C_F$ ’e karşı t doğrularından hesaplanan Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 5.17.’de verilmiştir. Bu model sabitleri ile elde edilen kırılma eğrileri deneysel verilerle birlikte Şekil 5.15.’da sunulurken modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme MB derişimlerinde kırılma eğrilerinin ilk kısımlarını iyi tahmin ettiği, düşük besleme derişimlerinde iyi uymadığı, yüksek besleme derişimlerinde ise deney sistemini oldukça iyi tanımladığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.17. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

C_F (mg/L)	Adams-Bohart		Wolborska		
	k_{AB} (L/mg.dk)* 10^5	N_o (mg/L)	β_a (dk $^{-1}$)*10	N_o (mg/L)	R^2
24.9	1.2	22575	2.7	22575	0.926
52.1	1.6	26165	4.2	26165	0.966
103.2	1.2	29538	3.5	29538	0.919
251.9	0.8	41476	3.3	41476	0.795
501.3	0.6	47594	2.7	47594	0.814



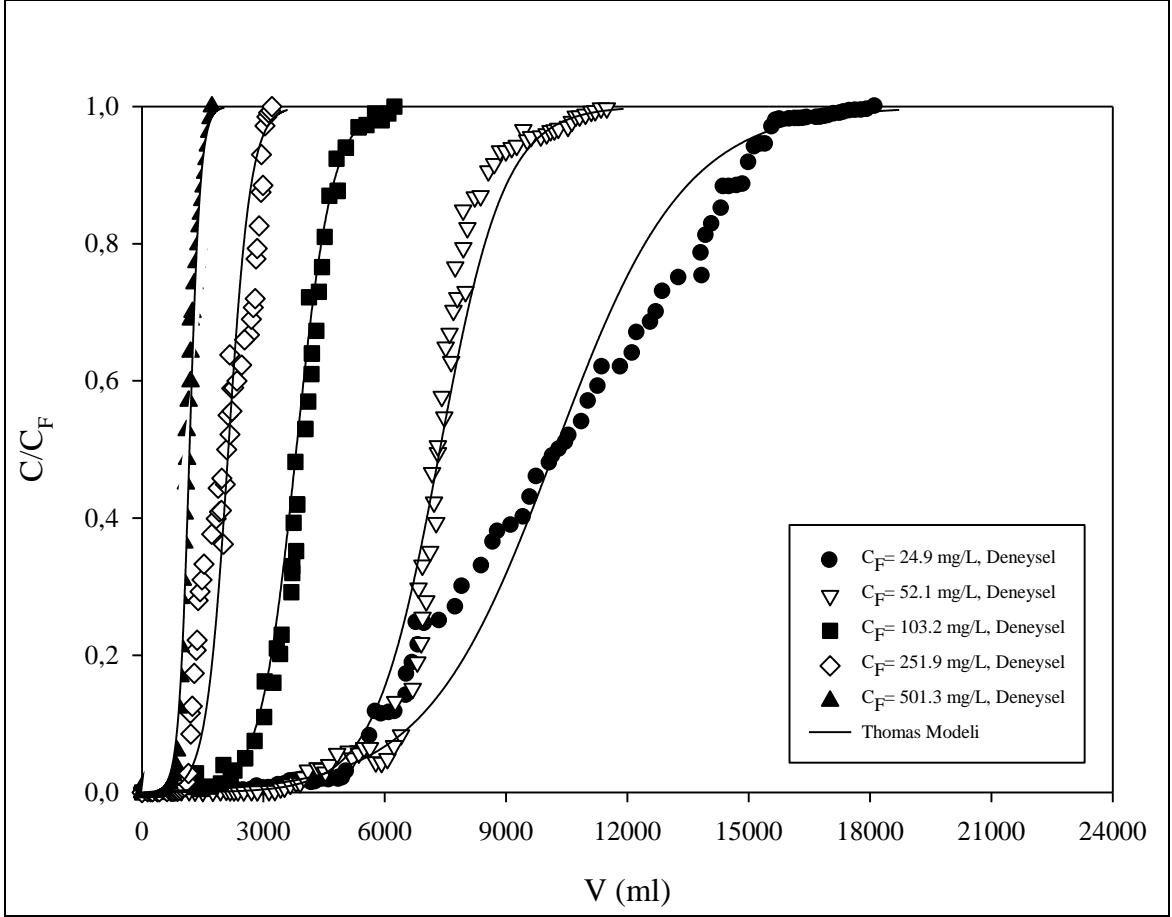
Şekil 5.15. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

➤ Thomas Modeli

pH 8’de farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi verileri kullanılarak $\ln[(C_F/C)-1]$ ’e karşı V doğrularından hesaplanan Thomas model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 5.18.’de verilmiştir. Bu model sabitleri ile elde edilen kırılma eğrileri deneysel verilerle Şekil 5.16.’da birlikte sunulurak, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme MB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrilerini iyi tanımlamadığı görülmektedir. Ayrıca Çizelge 5.18.’den Thomas modelinden elde edilen teorik $q_{den,Thomas}$ değerlerinin deneysel $q_{den,kol}$ değerlerine oldukça yakın çıkması da deney sisteminin bu modele iyi uyduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.18. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Thomas modeli kinetik hız sabitleri, teorik ve deneysel kolon kapasite değerleri, korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707µm, Q=0.8 mL/dk, W=4g)

C_F (mg/L)	k_{Th} (L/dk.mg)* 10^5	$q_{den,Thomas}$ (mg/g)	$q_{den,kol}$ (mg/g)	R^2
24.9	2.0	46.7	48.9	0.975
52.1	2.0	54.1	52.0	0.974
103.2	1.8	59.2	57.4	0.984
251.9	1.2	72.1	70.2	0.981
501.3	1.2	73.7	71.6	0.977



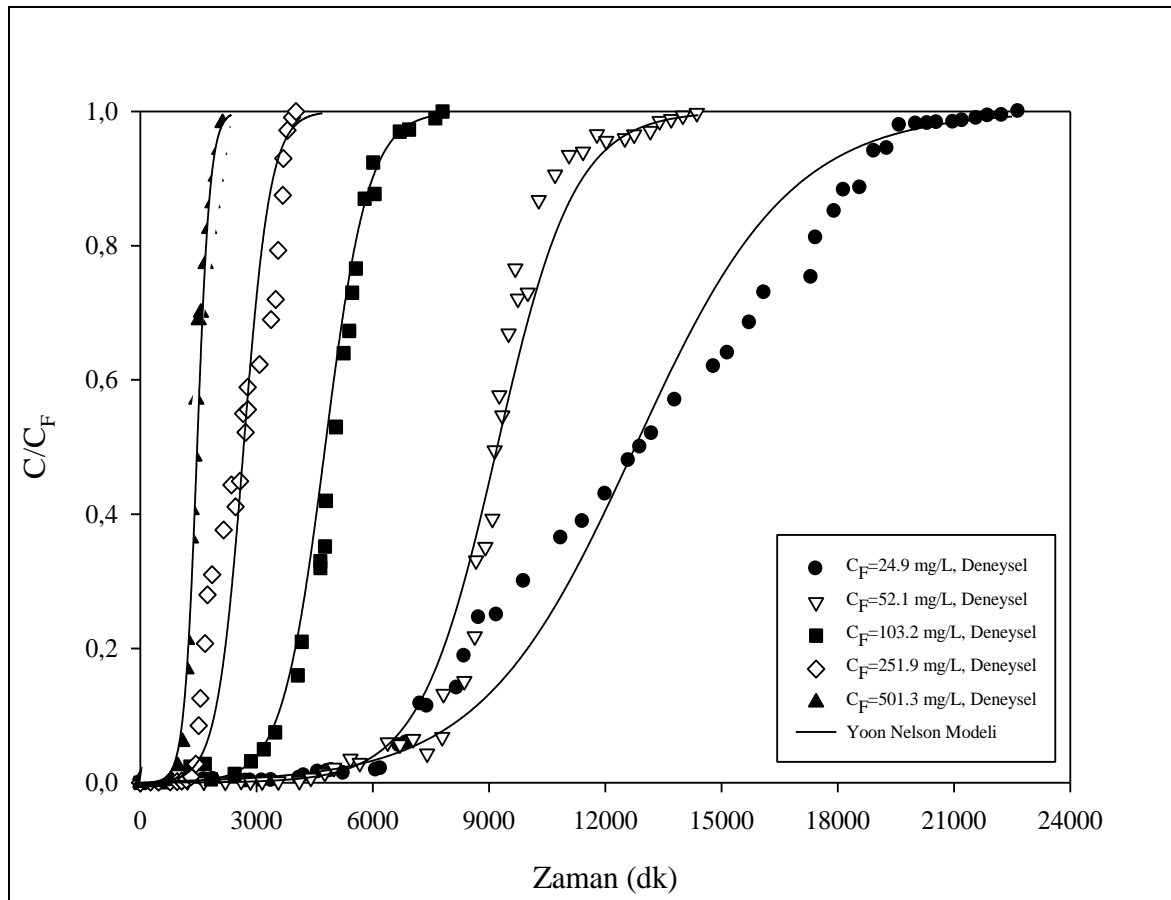
Şekil 5.16. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8\text{ mL/dk}$, $W=4\text{ g}$)

➤ Yoon – Nelson Modeli

pH 8’de farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln C/(C_F-C)$ ’a karşı t doğrularından hesaplanan Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen deneysel ve Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik süreler ve regresyon katsayıları Çizelge 5.19.’da verilmiştir. Bu model sabitleri kullanılarak elde edilen kırılma eğrileri deneysel noktalara Şekil 5.17.’de birlikte sunulurken, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme derişimlerinde elde edilen kırılma eğrilerini oldukça iyi tahmin ettiği görülmektedir. Çizelgeden deneysel ve teorik % 50 adsorpsiyon sürelerinin birbirine yakın çıkması ve tüm besleme derişimlerinde yüksek regresyon katsayılarının bulunması, bu modelin adsorpsiyon sistemini oldukça iyi tanımladığını göstermektedir.

Çizelge 5.19. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı MB besleme derişimlerinde elde edilen Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen Yoon-Nelson modelinden bulunan deneysel ve teorik süreler ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk ve W=4 g)

C_F (mg/L)	$k_{YN}(\text{dk}^{-1})$	$\tau_{\text{teorik}}(\text{dk})$	$\tau_{\text{deneysel}}(\text{dk})$	R^2
24.9	0.0005	12768	12900	0.975
52.1	0.0010	9209	9144	0.941
103.2	0.0018	4771	4850	0.984
251.9	0.0029	2669	2626	0.894
501.3	0.0060	1469	1370	0.977



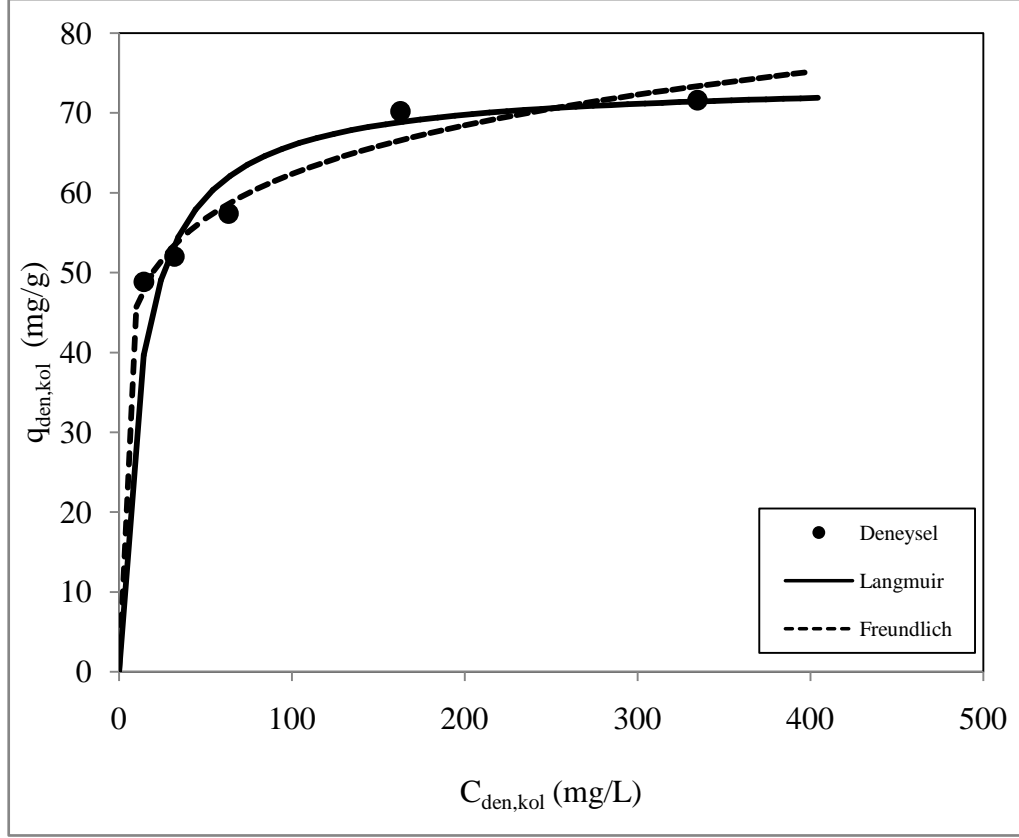
Şekil 5.17. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

pH 8’de Kolon Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ve İzoterm Sabitlerinin Bulunması

pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesine MB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel $q_{den,kol}$ ve $C_{den,kol}$ verileri kullanılarak, dengenin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu Excel programıyla araştırılmış ve elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.20.’de sunulmuştur. Bu sabitlerden yararlanılarak elde edilen teorik denge eğrileri deneysel verilerle Şekil 5.18.’da karşılaştırılmıştır. Gerek çizelge gerek şekilden kolon adsorpsiyon dengesinin Langmuir modeline daha iyi uyduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.20. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

Langmuir Modeli	Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2
	74.07	0.08	0.999
Freundlich Modeli	K_F (mg/g)/(mg/L)^{1/n}	n	R^2
	33.51	7.42	0.959



Şekil 5.18. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin deneysel denge verileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

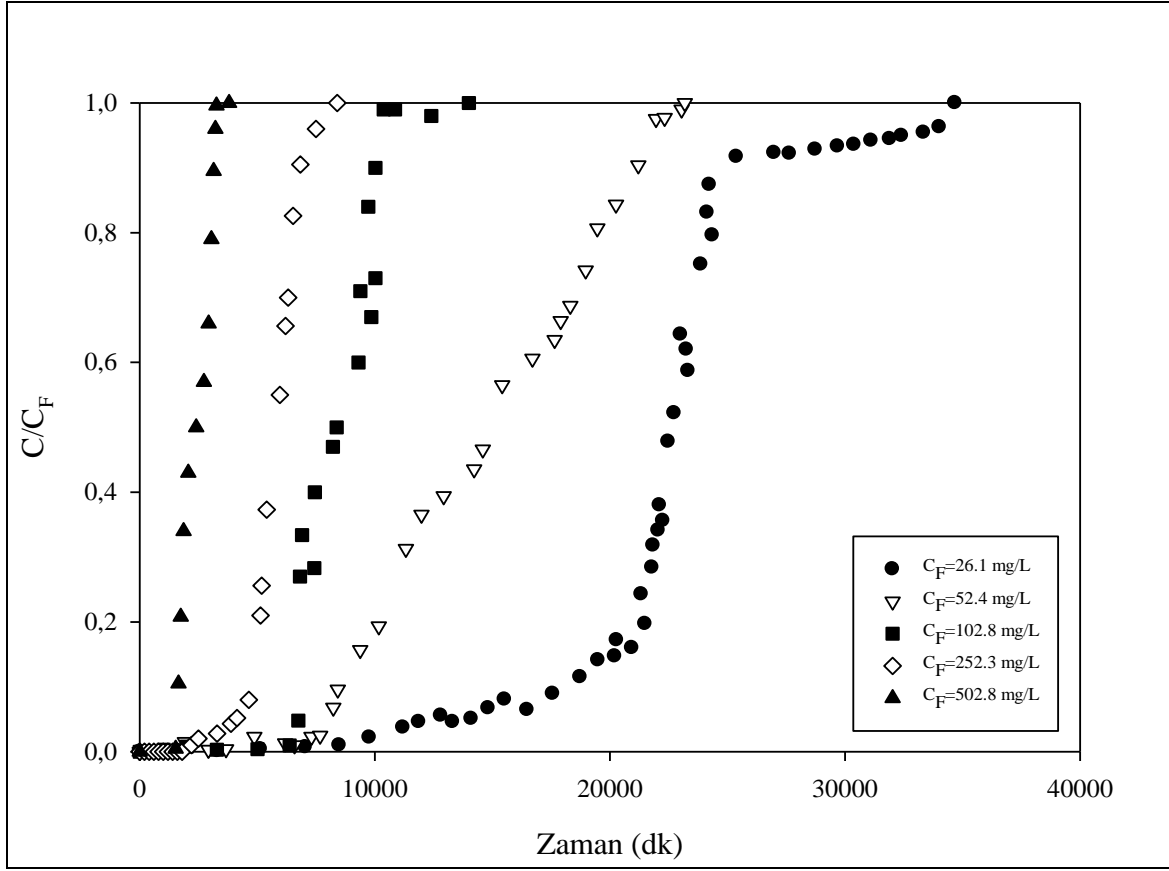
5.2.2. Yüzey Modifiyeli Şeker Pancarı Küspesi Adsorbent ile Yapılan Çalışmalar

5.2.2.1. RBB ile pH 8’de Yapılan Çalışmalar

Besleme RBB Derişiminin Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda 20 g/L CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda, pH 8’de farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.19.’da, bu eğrilerden yararlanılarak bulunan kolona gönderilen toplam RBB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan RBB derişimleri ve kolon performansları Çizelge 5.21.’de verilmiştir. Şekilden genel olarak çalışılan tüm derişimlerde kolon kapasitesinin oldukça arttığı, besleme RBB derişimi arttıkça ise kırılma eğrilerinin dikleştiği ve kırılma zamanının azaldığı gözlenmektedir. Çizelgeden besleme RBB derişimi arttıkça kolon kapasitesinin ve kolon verimliliğinin arttığı görülmektedir. Kurutulmuş ŞPK adsorbent ile pH 8’de yapılan kolon çalışmaları ile karşılaştırıldığında yüzey modifiyeli ŞPK adsorbentin RBB adsorpsiyon kapasitesinin 60-70 katı arttığı; pH

2'deki kurutulmuş ŞPK adsorbent çalışmaları ile karşılaştırıldığında ise modifiye edilmiş ŞPK'nın RBB adsorpsiyon kapasitesinin 3-4 katı attığı görülmüştür.



Şekil 5.19. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 ml/dk, W=4 g)

Çizelge 5.21. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen kolona gönderilen toplam RBB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan RBB derişimleri ve kolon performansları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

C_F (mg/L)	M_{top}	q_{top} (mg)	$q_{den,kol}$ (mg/g)	$C_{den,kol}$ (mg/L)	%Performans
26.1	693.6	245.4	61.3	16.2	35.4
52.4	927.6	338.5	84.6	31.8	36.5
102.8	1230.6	449.9	112.5	59.8	36.6
252.3	1470.0	536.4	134.1	170.2	36.5
502.8	1520.0	560.0	140.0	315.8	36.8

Farklı Besleme RBB Derişimlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi

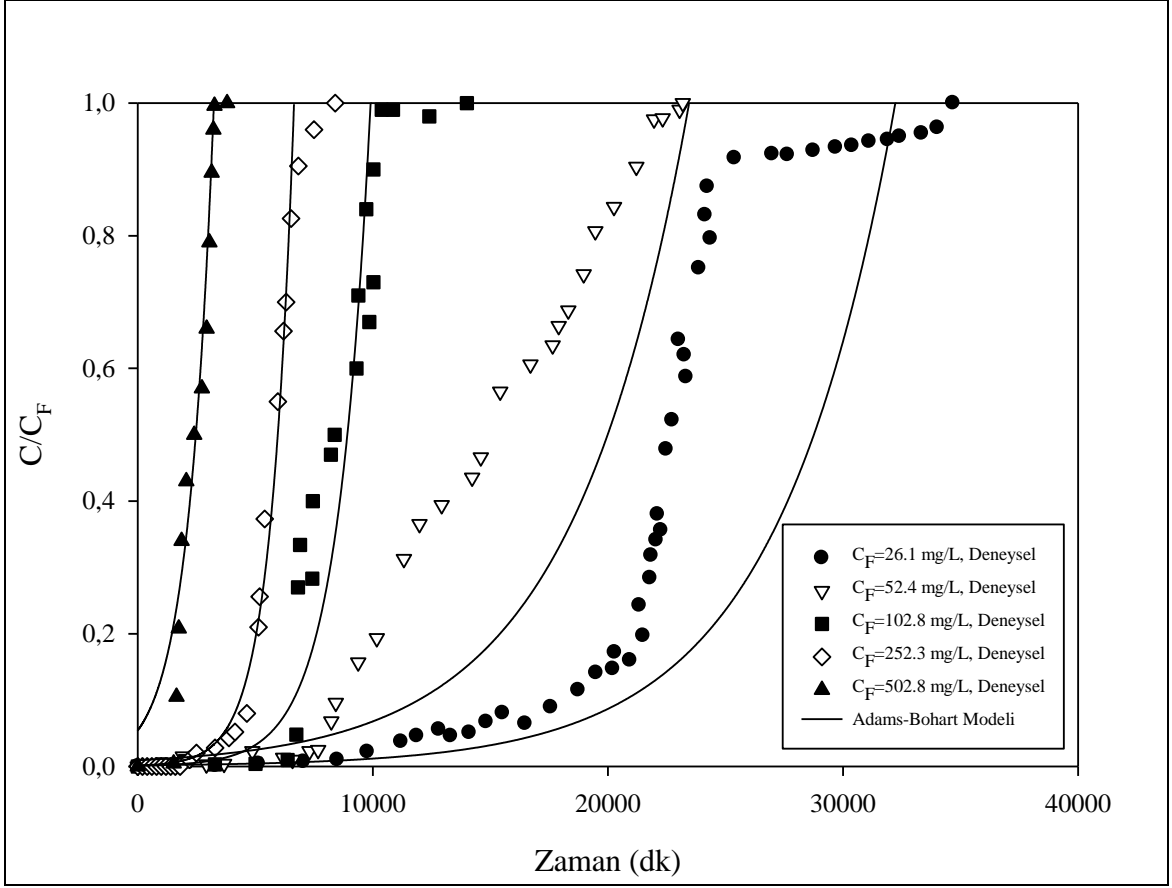
pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda kırılma eğrilerinin tahmininde Adams-Bohart, Wolborska, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen besleme derişimi- zaman verileri SigmaPlot programı kullanılarak her bir modele ait model sabitleri belirlenerek kırılma eğrileri tahmin edilmiş ve deneysel verilerle aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır.

➤ Adams-Bohart ve Wolborska Modeli

pH 8’de farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln C/C_F$ ’e karşı t doğrularından hesaplanan Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 5.22.’te verilmiştir. Bu model sabitleri ile elde edilen kırılma eğrileri deneysel verilerle birlikte Şekil 5.20.’de sunularak, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme RBB derişimlerinde kırılma eğrilerinin ilk kısımlarını iyi tahmin ettiği, düşük besleme derişimlerinde iyi uymadığı, yüksek besleme derişimlerinde ise deney sistemini oldukça iyi tanımladığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.22. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

C_F (mg/L)	Adams-Bohart		Wolborska		
	k_{AB} (L/mg.dk)* 10^5	N_o (mg/L)	β_a (dk ⁻¹)*10	N_o (mg/L)	R^2
26.1	80	40464	3.24	40464	0.926
52.4	40	58904	2.36	58904	0.805
102.8	70	49750	3.48	49750	0.847
252.3	40	83807	3.34	83807	0.971
502.8	18	81439	1.47	81439	0.914



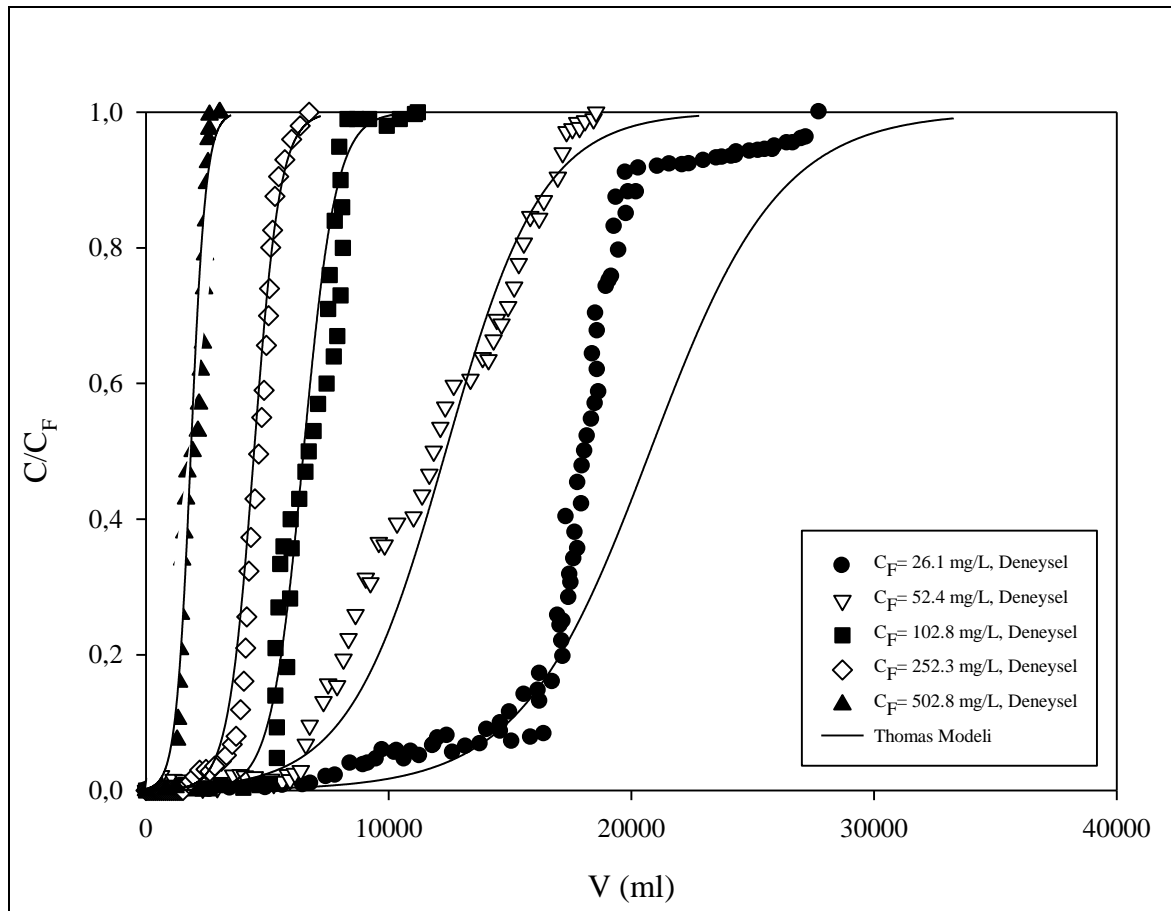
Şekil 5.20. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Adams-Bohart modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

➤ Thomas Modeli

pH 8'de farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi verileri kullanılarak $\ln[(C_F/C)-1]$ 'e karşı V doğrularından hesaplanan Thomas model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 5.23.'te verilmiştir. Bu model sabitleri kullanılarak elde edilen kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.21.'de birlikte sunulurken, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Çizelge 5.23.'ten modelinden elde edilen teorik $q_{den,Thomas}$ değerlerinin deneysel $q_{den,kol}$ değerlerine oldukça yakın çıkması deney sisteminin bu modele genel olarak iyi uyduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.23. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Thomas modeli kinetik hız sabitleri, teorik ve deneysel kolon kapasite değeri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707µm, Q=0.8 mL/dk, W=4g)

C_F (mg/L)	k_{Th} (L/dk.mg)* 10^5	$q_{den,Thomas}$ (mg/g)	$q_{den,kol}$ (mg/g)	R^2
26.1	1.4	68.3	61.3	0.893
52.4	1.2	87.5	84.6	0.942
102.8	1.1	119.6	112.5	0.904
252.3	0.6	137.3	134.1	0.955
502.8	0.5	149.2	140.0	0.871



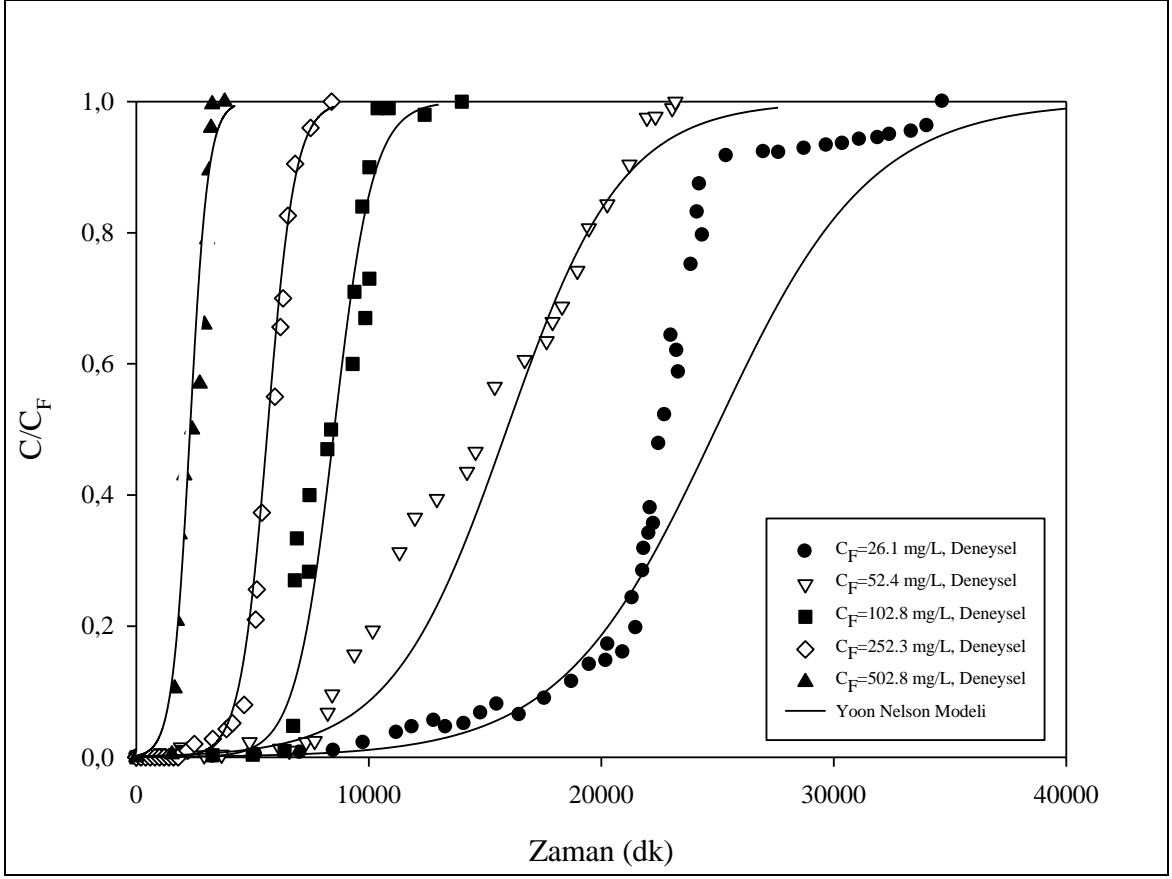
Şekil 5.21. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

➤ Yoon – Nelson Modeli

pH 8’de farklı besleme RBB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln C/(C_F-C)$ ’a karşı t doğrularından hesaplanan Yoon-Nelson hız sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen deneysel ve Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik süreler ve regresyon katsayıları Çizelge 5.24.’te verilmiştir. Bu model sabitleri kullanılarak elde edilen kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.22.’de birlikte sunularak, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin düşük besleme derişimlerinde elde edilen kırılma eğrilerini iyi tahmin edemediği görülmektedir ancak çizelgeden deneysel ve teorik % 50 adsorpsiyon sürelerinin birbirine yakın çıkması, bu modelin adsorpsiyon sistemini iyi tanımlamada kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.24. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı RBB besleme derişimlerinde elde edilen Yoon-Nelson hız sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik ve deneysel süreler ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk ve W=4 g)

C_F (mg/L)	k_{YN} (dk ⁻¹)	τ_{teorik} (dk)	$\tau_{deneysel}$ (dk)	R^2
26.1	0.0003	24918	22610	0.931
52.4	0.0004	15937	14820	0.941
102.8	0.0012	8512	8380	0.902
252.3	0.0017	5647	5800	0.971
502.8	0.0026	2315	2400	0.871



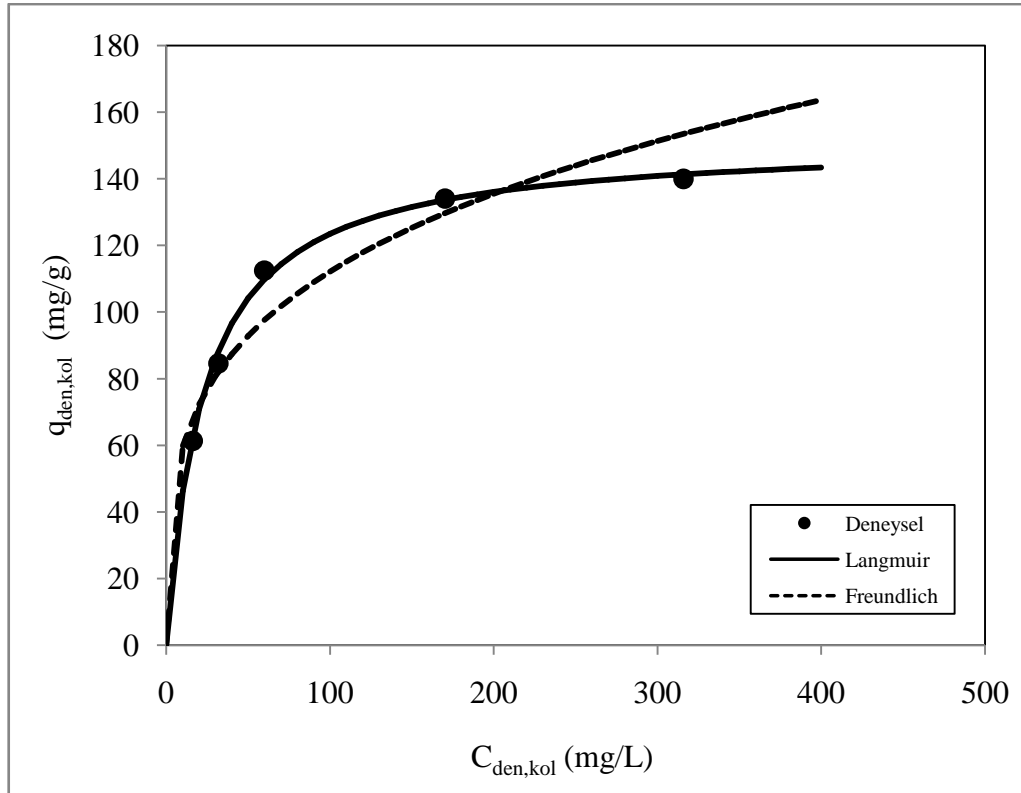
Şekil 5.22. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

pH 8'de Kolon Adsorpsiyon İzotermilerinin Elde Edilmesi ve İzoterm Sabitlerinin Bulunması

pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel $q_{den,kol}$ ve $C_{den,kol}$ verileri kullanılarak, dengenin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu Excel programıyla araştırılmış ve elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.25.'te sunulmuştur. Bu sabitlerden yararlanılarak elde edilen teorik denge eğrileri deneysel verilerle Şekil 5.23.'te karşılaştırılmıştır. Gerek çizelge gerek şekilden kolon adsorpsiyon dengesinin Langmuir modeline daha iyi uyduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.25. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

Langmuir Modeli	Q^o (mg/g)	b (L/mg)	R²
	151.52	0.041	0.999
Freundlich Modeli	K_F (mg/g)/(mg/L)^{1/n}	n	R²
	31.99	3.67	0.912

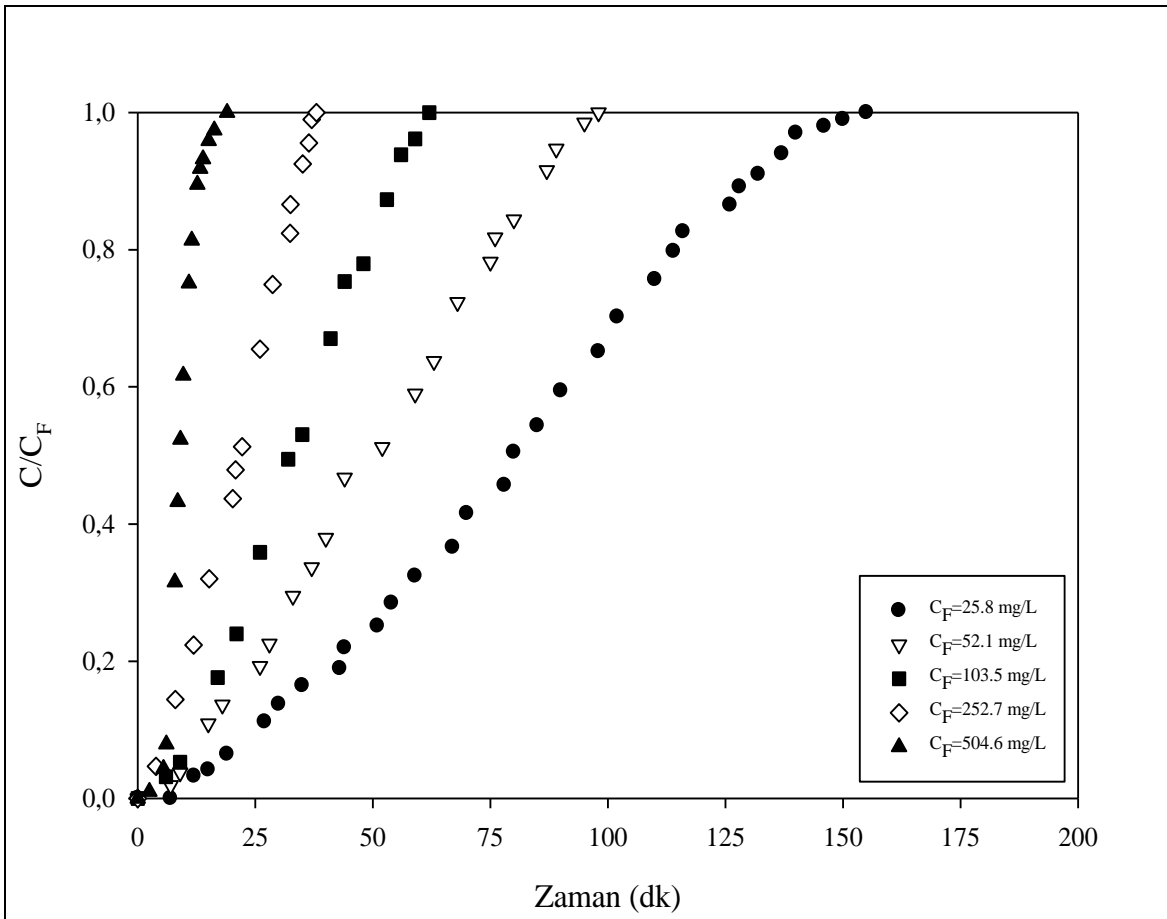


Şekil 5.23. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin deneysel denge verileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

5.2.2.2. MB ile pH 8’de Yapılan Çalışmalar

Besleme MB Derişiminin Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda, pH 8’de farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.24.’te, bu eğrilerden yararlanılarak bulunan kolona gönderilen toplam MB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan MB derişimleri ve kolon performansları Çizelge 5.26.’da verilmiştir. Şekilden çalışılan tüm besleme derişimlerinde kolonun çok kısa sürede doygunluğa ulaştığı, kırılma eğrilerinin ise dikleştiği ve kırılma zamanının azaldığı görülmektedir. Çizelge 5.26.’dan ise MB besleme derişimi arttıkça kolon kapasitesinin ve kolon verimliliğinin az da olsa arttığı gözlenmektedir.



Şekil 5.24. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

Çizelge 5.26. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı MB derişimlerinde elde edilen kolona gönderilen toplam MB miktarları, toplam ve dengede birim kuru adsorbent kütle başına adsorplanan MB miktarları, dengede adsorplanmadan kalan MB derişimleri ve kolon performansları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

C_F (mg/L)	M_{top}	q_{top} (mg)	$q_{den,kol}$ (mg/g)	$C_{den,kol}$ (mg/L)	%Performans
25.8	3.17	1.52	0.38	12.7	48.0
52.1	3.94	1.91	0.48	25.6	48.5
103.5	4.75	2.32	0.58	53.2	48.9
252.7	7.00	3.44	0.86	136.8	49.2
504.6	7.70	3.88	0.97	244.7	50.1

pH 8’de Farklı Besleme MB Derişimlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi

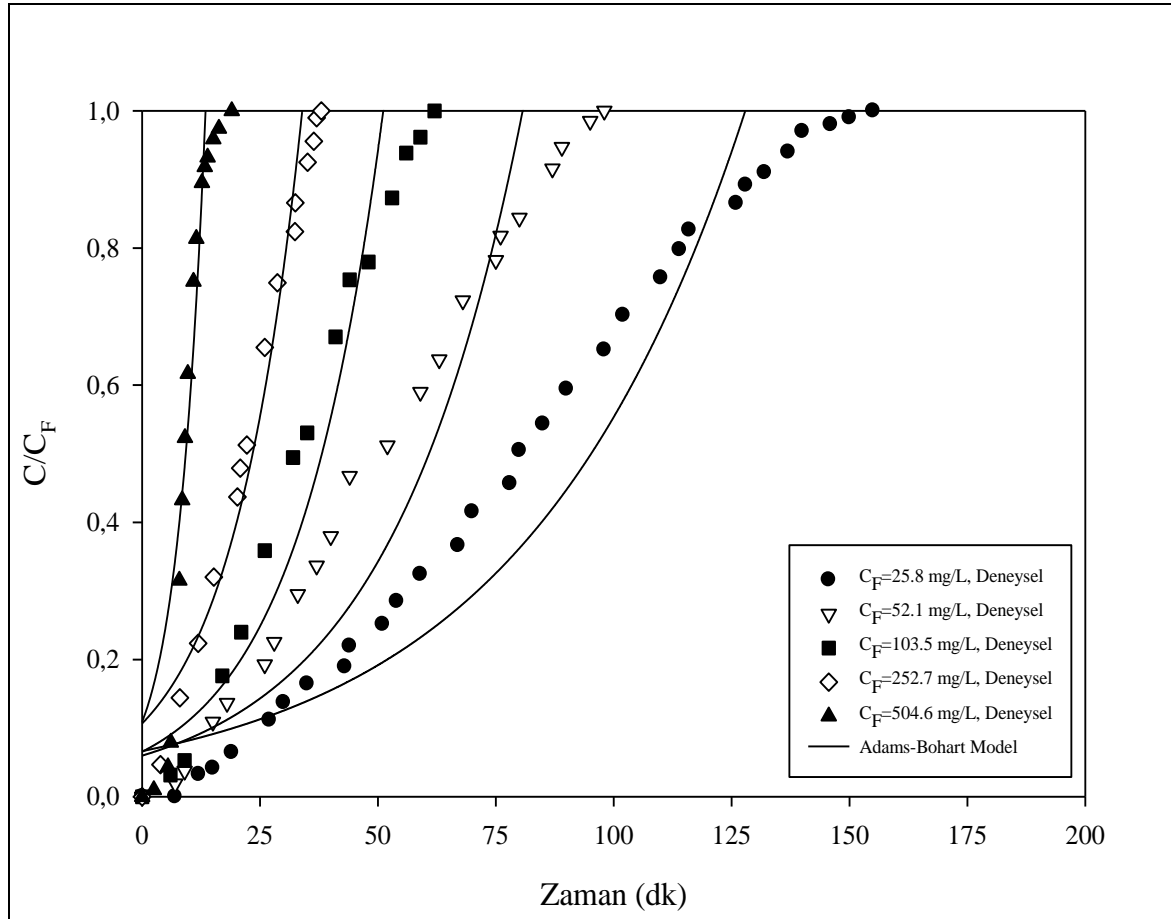
Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli küspeye pH 8’de MB adsorpsiyonunda kırılma eğrilerinin tahmininde Adams-Bohart, Wolborska, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen besleme derişimi- zaman verileri SigmaPlot programı kullanılarak her bir modele ait model sabitleri belirlenerek kırılma eğrileri tahmin edilmiş ve deneysel verilerle aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır.

➤ Adams-Bohart ve Wolborska Modeli

pH 8’de farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln C/C_F$ ’e karşı t doğrularından hesaplanan Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 5.27.’de verilmiştir. Bu model sabitleri ile elde edilen kırılma eğrileri deneysel noktalarla birlikte Şekil 5.25.’te sunulurken, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme MB derişimlerinde kırılma eğrilerinin ilk kısımlarını dahi iyi tahmin edemediği gözlenmektedir.

Çizelge 5.27. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Adams-Bohart ve Wolborska model sabitleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

C_F (mg/L)	Adams-Bohart		Wolborska		
	k_{AB} (L/mg.dk)* 10^5	N_o (mg/L)	β_a (dk ⁻¹)*10	N_o (mg/L)	R^2
25.8	0.85	160.6	1.36	160.6	0.873
52.1	0.70	202.6	1.41	202.6	0.810
103.5	0.53	256.7	1.37	256.7	0.872
252.7	0.26	426.3	1.12	426.3	0.959
504.6	0.33	337.8	1.11	337.8	0.883



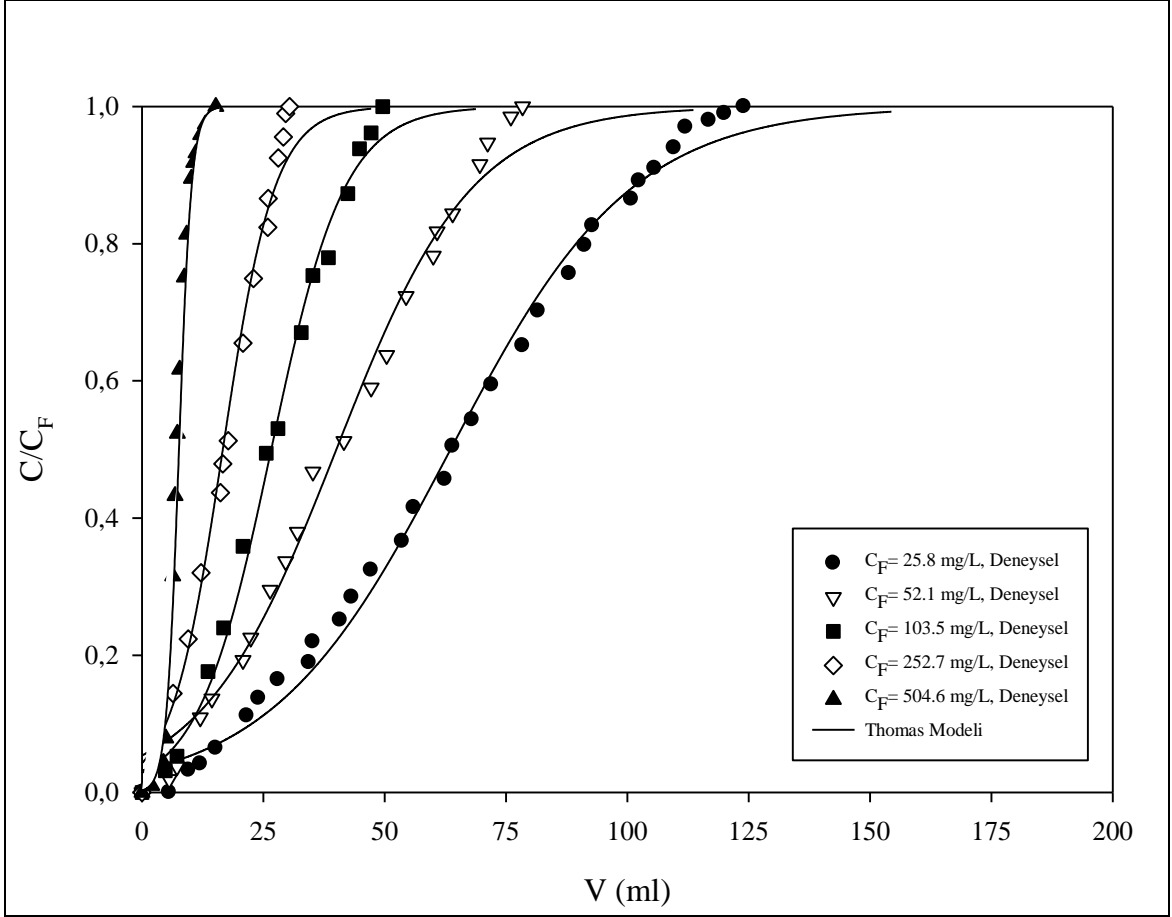
Şekil 5.25. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

➤ Thomas Modeli

pH 8’de farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak hesaplanan Thomas model sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 5.28’de verilmiştir. Bu model sabitleri kullanılarak elde edilen kırılma eğrileri deneysel verilerle Şekil 5.26.’da birlikte sunulurak, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme derişimlerinde elde edilen kırılma eğrilerini iyi tanımladığı görülmektedir.

Çizelge 5.28. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen Thomas modeli kinetik hız sabitleri, teorik ve deneysel kolon kapasite değerleri ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707µm, Q=0.8 mL/dk, W=4g)

C_F (mg/L)	k_{Th} (L/dk.mg)* 10^3	$q_{den,Thomas}$ (mg/g)	$q_{den,kol}$ (mg/g)	R^2
25.8	1.72	0.40	0.38	0.987
52.1	1.15	0.50	0.48	0.991
103.5	1.06	0.67	0.58	0.984
252.7	0.60	0.98	0.86	0.983
504.6	1.19	0.99	0.97	0.980



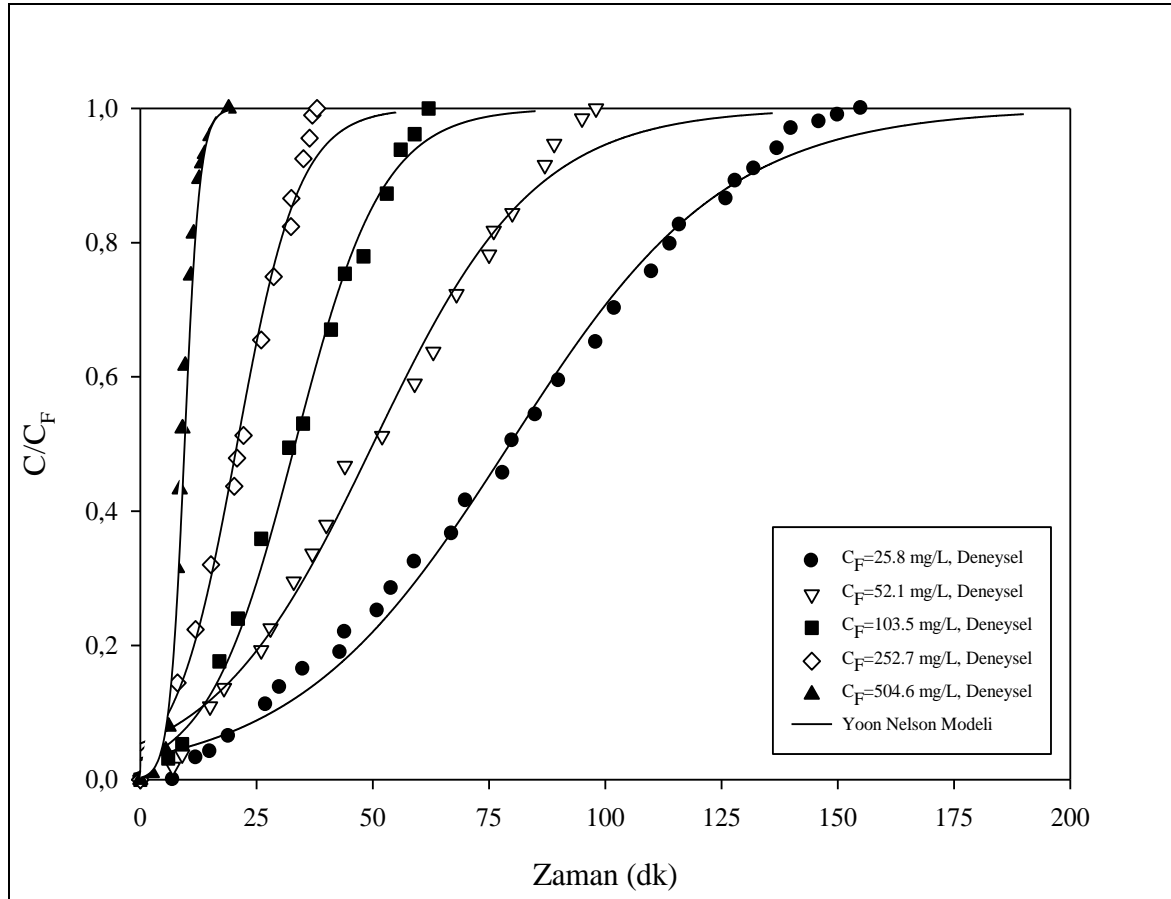
Şekil 5.26. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme RBB derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

➤ Yoon – Nelson Modeli

pH 8’de farklı besleme MB derişimlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılarak $\ln C/(C_F - C)$ ’a karşı t doğrularından hesaplanan Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen deneysel ve Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik süreler ve regresyon katsayıları Çizelge 5.29.’da verilmiştir. Bu model sabitleri kullanılarak elde edilen kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.27.’de birlikte sunulurken, modelin deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Şekilden bu modelin çalışılan tüm besleme derişimlerinde elde edilen kırılma eğrilerini oldukça iyi tahmin ettiği görülmektedir. Çizelgeden deneysel ve teorik % 50 adsorpsiyon sürelerinin birbirine yakın çıkması ve tüm besleme derişimlerinde yüksek regresyon katsayılarının bulunması da, bu modelin adsorpsiyon sistemini oldukça iyi tanımladığını göstermektedir.

Çizelge 5.29. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı MB besleme derişimlerinde elde edilen Yoon-Nelson model sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik ve deneysel süreler ve korelasyon katsayıları (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk ve W=4 g)

C_F (mg/L)	k_{YN} (dk ⁻¹)	τ_{teorik} (dk)	$\tau_{deneysel}$ (dk)	R^2
25.8	0.0429	79	80	0.987
52.1	0.0573	50	50	0.991
103.5	0.1059	32	33	0.984
252.7	0.1496	20	21	0.983
504.6	0.6207	10	9	0.980



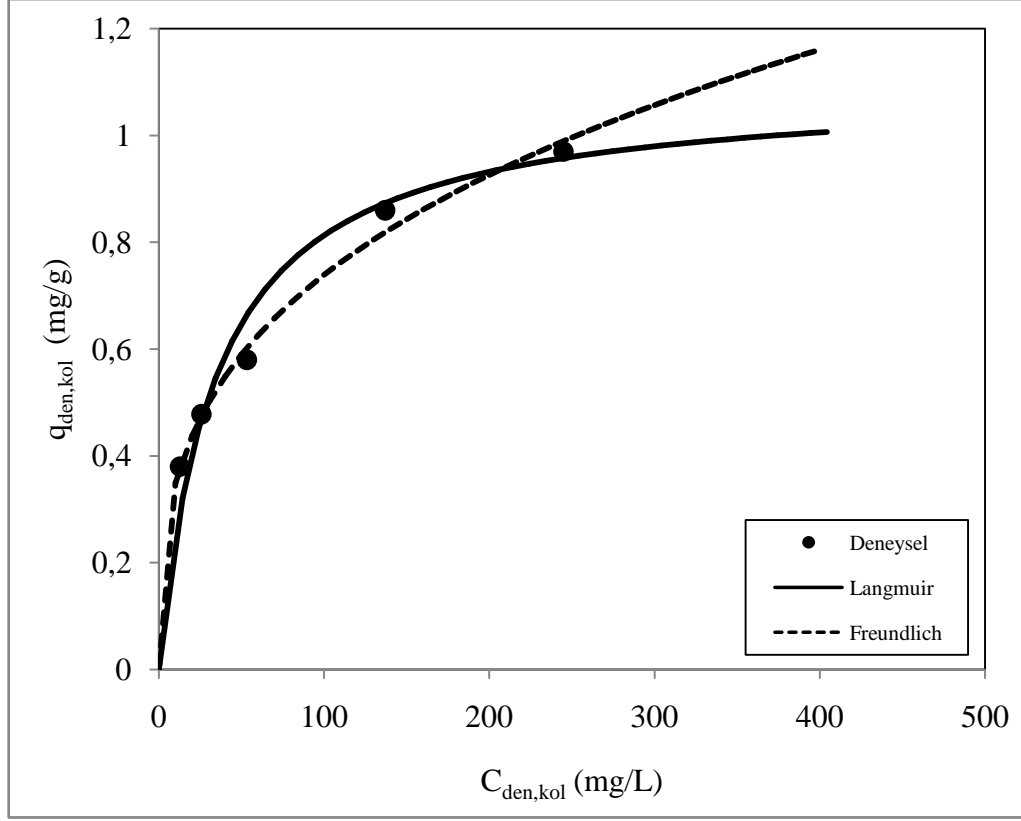
Şekil 5.27. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda farklı besleme MB derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

pH 8’de Kolon Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ve İzoterm Sabitlerinin Bulunması

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda pH 8’de farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel $q_{den,kol}$ ve $C_{den,kol}$ verileri kullanılarak, dengenin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu Excel programıyla araştırılmış ve elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.30.’da sunulmuştur. Bu sabitlerden yararlanılarak elde edilen teorik denge eğrileri deneysel verilerle Şekil 5.28.’de karşılaştırılmıştır. Gerek çizelge gerek şekilden kolon adsorpsiyon dengesinin çalışılan derişim aralığında her iki modele de iyi uyduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.30. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

Langmuir Modeli	Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2
		1.09	0.029
Freundlich Modeli	K_F (mg/g)/(mg/L)^{1/n}	n	R^2
	0.649	3.07	0.993



Şekil 5.28. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentine MB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin deneysel denge verileri ile karşılaştırılması (T=25°C, TanecikBoyut Aralığı=500-707 μ m, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

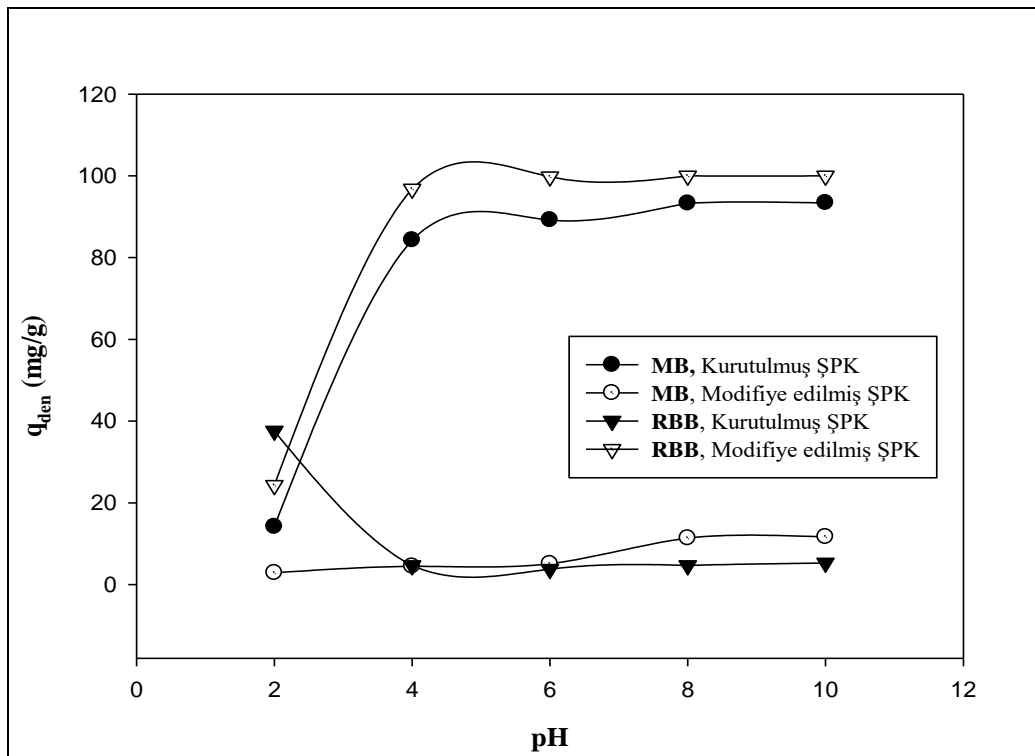
6. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Bu tez çalışmasında şeker üretim proseslerinde atık madde olarak değerlendirilen kurutulmuş şeker pancarı küspesi ve katyonik yapıdaki yüzey aktif madde Cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere tekstil atıksularında bulunan anyonik yapıdaki Remazol Black B (RBB) ve katyonik yapıdaki Methlene Blue (MB) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolon sistemlerde incelenmiştir. Sonuçlar her bir boyarmadde-adsorbent sisteminde adsorpsiyon hızı, kapasitesi ve verimliliği açısından karşılaştırılmış ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolonun matematiksel tanımlaması yapılarak, her bir boyarmadde-adsorbent sistemine ait kinetik ve denge sabitleri saptanmıştır.

Kesikli sistem çalışmalarında başlangıç pH'ının adsorpsiyon hız ve kapasitesi üzerine etkisi her bir boyarmadde için araştırıldığında, kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbenti ile yapılan çalışmada RBB ve MB'nun en yüksek kapasite ile adsorplandığı pH değerlerinin sırası ile 2 ve 8 olduğu görülmüştür. RBB boyarmaddesinin adsorpsiyonunda, negatif yüklü şeker pancarı küspesi düşük pH değerlerinde pozitif yüklenerek, negatif yüklü RBB boyarmadde iyonlarıyla elektrostatik olarak etkileşerek boyarmadde adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. Pozitif yüklü MB boyarmadde iyonlarıyla anyonik yüzey yapısına sahip kurutulmuş ŞPK adsorbent yüksek pH değerlerinde elektrostatik etkileşerek en yüksek kapasitede adsorpsiyon gerçekleştirmiştir.

20 g/L CTAB ile muamele edilmiş yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbenti ile yapılan çalışmalarda RBB adsorpsiyonunda en yüksek kapasitenin elde edildiği pH değeri, CTAB katyonik yüzey aktif maddesinin adsorbentin negatif yüzey yükünü pozitif çevirmesi ile 8'e kaymıştır. Bu durum prosesin yüksek pH değerlerinde uygulanabilirliği açısından oldukça önemlidir. 20 g/L CTAB ile muamele edilmiş yüzey modifiyeli ŞPK adsorbente MB adsorpsiyonunda ise en yüksek adsorpsiyon kapasitesine yine pH 8-10 aralığında ulaşıldığı gözlenmiştir. CTAB ile muamele adsorbent yüzey yükünü pozitif değiştirdiğinden, adsorpsiyonda pozitif yüklü MB boyarmaddesi iyonlarını itmiş ve adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde azaltmıştır. Şekil 6.1.'de 100 mg/L RBB ve 100 mg/L MB boyarmaddelerinin kurutulmuş ve 20 g/L CTAB ile yüzey modifikasyonu uygulanmış şeker pancarı küspesi adsorbentlere adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde

miktarları karşılaştırılmış ve pH 2'de kurutulmuş ŞPK adsorbent ile ve pH 8'de modifiye ŞPK adsorbent ile en yüksek RBB adsorpsiyon kapasite değerleri sırasıyla 37.3 ve 99.9 mg/g; pH 8'de kurutulmuş ŞPK adsorbentle ve yine pH 8'de modifiye ŞPK adsorbent ile en yüksek MB adsorpsiyon kapasite değerleri ise sırasıyla 93.4 ve 11.1 mg/g olarak saptanmıştır. Kurutulmuş ŞPK'nın CTAB ile modifikasyonu RBB'nin adsorpsiyonunda hem optimum çalışma pH'ını 8'e kaydırmış hem de RBB adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık 3 katı arttırmıştır. Ancak kurutulmuş ŞPK'nın CTAB ile modifikasyonu MB'nun adsorpsiyonunda hem optimum çalışma pH'ını etkilememiştir, hem de MB adsorpsiyon kapasitesini 8 katı kadar azaltmıştır.



Şekil 6.1. RBB ve MB boyarmaddelerinin kurutulmuş ve 20 g/L CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarlarının karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1$ g/L, Parçacık Boyut Aralığı=500-707 μm , Karıştırma Hızı =100 rpm)

Kesikli sistemde her bir boyarmadde için tanecik boyut aralığının adsorpsiyon hız ve verimine etkisi sadece kurutulmuş ŞPK adsorbentle 500-707 µm, 707-1000 µm, 1000-1190 µm boyut aralıklarında incelenmiş ve en yüksek yüzey alanına sahip 500-707 µm tanecik boyut aralığında en yüksek hız ve kapasite değerlerinin elde edildiği ve en kısa sürede dengeye ulaşıldığı gözlenmiş ve bundan sonraki tüm çalışmalar bu boyut aralığında çalışılmıştır.

Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında kolonda akış hızının kolon kapasitesi ve verimliliği üzerine etkisi sadece kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbente RBB adsorpsiyonunda pH 2’de incelenmiş ve Çizelge 6.1.’den görüldüğü üzere akış hızının artmasıyla boyarmaddenin adsorbent ile yeterli temasının sağlanamaması ve alıkonma süresinin azalmasından dolayı kolon kapasite ve verim değerleri azalmıştır. 0.8 ml/dk akış hızında en yüksek kolon kapasite ve verim değerleri elde edilmiş ve diğer tüm çalışmalar 0.8 ml/dk akış hızında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.1. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorbentine RBB adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kolon kapasite ve kolon performans değerleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, W=4 g)

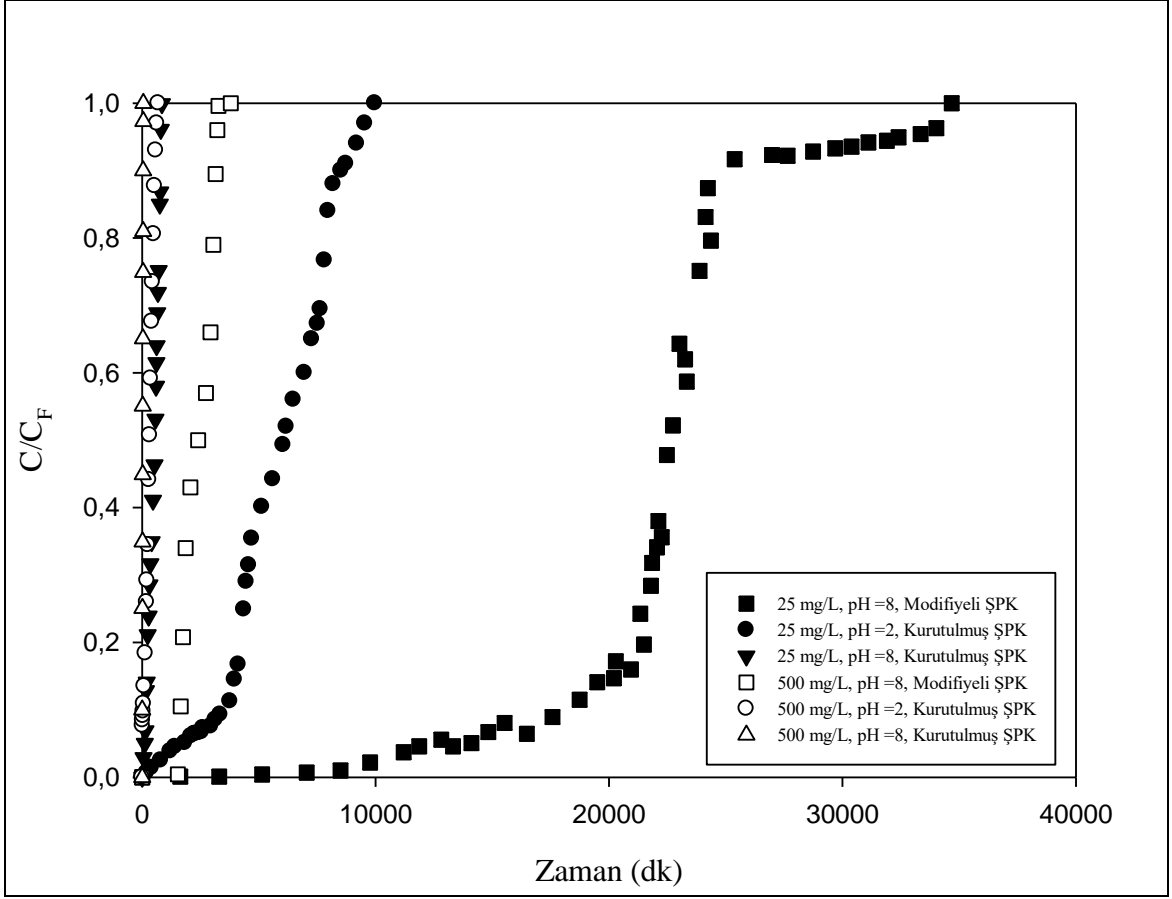
C_F (mg/L)	Q (mL/dk)	q_{den,kol} (mg/g)	% P
99.7	0.8	26.6	41.8
101.3	1.6	18.4	40.0
100.9	3.2	18.5	38.1

Optimum koşullarda farklı boyarmadde girdi derişimlerinde RBB ve MB’nun kurutulmuş ve yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesine adsorpsiyonlarında elde edilen kolon denge verileri ve kolon performans değerleri Çizelge 6.2.’de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden RBB adsorpsiyonunda pH 2 ve pH 8’de her iki adsorbent türüyle de besleme RBB derişimi arttıkça itici güç ΔC ’nin artmasıyla, dengede birim kuru küspe başına adsorplanan boyarmadde miktarının ve kolon performansının arttığı gözlenmektedir. Kolon kapasitesi açısından karşılaştırıldığında pH 8’de modifiye ŞPK’nın en yüksek RBB adsorpsiyon kapasitesine ve en düşük MB adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. pH 8’de 100 mg/L besleme boyarmadde derişiminde modifiye ŞPK adsorbentinin RBB adsorpsiyon kapasitesi 112,5 mg/g, MB adsorpsiyon kapasitesi 0.58 mg/g olarak tayin edilmiştir.

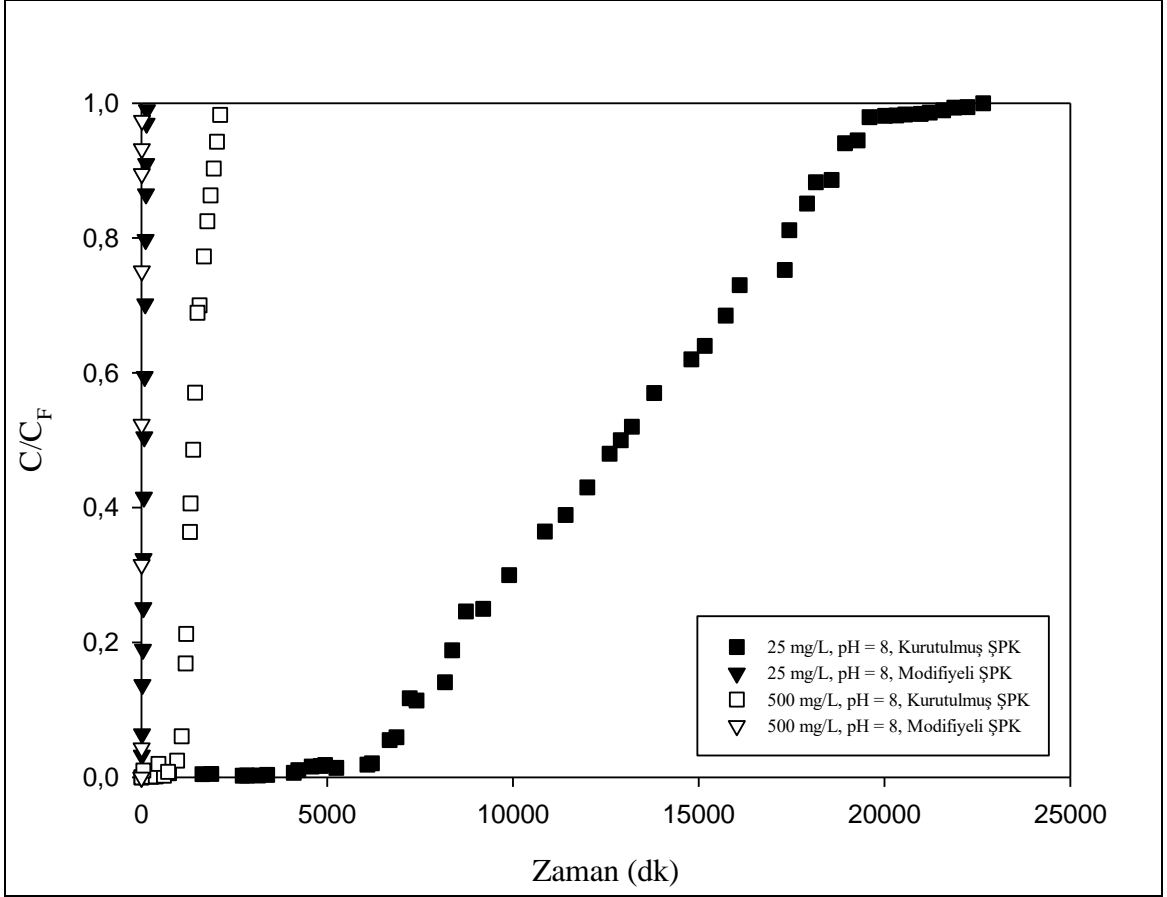
Çizelge 6.2. Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentlere pH 2 ve pH 8’de RBB ve MB adsorpsiyonlarında farklı besleme boyarmadde derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimleri, dengede birim kuru küspe başına adsorplanan boyarmadde miktarları ve kolon performans değerleri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

	C _F (mg/L)	RBB pH = 2			RBB pH = 8			MB pH = 8		
		C _{den,kol} (mg/L)	Q _{den,kol} (mg/g)	% P	C _{den,kol} (mg/L)	Q _{den,kol} (mg/g)	% P	C _{den,kol} (mg/L)	Q _{den,kol} (mg/g)	% P
Kurutulmuş ŞPK	25	14.8	20.3	40.6	14.4	1.8	42.4	14.4	48.9	37.1
	50	27.6	21.9	41.0	25.0	1.9	44.6	25.0	52.0	37.8
	100	58.2	26.6	41.8	54.6	2.2	45.4	54.6	57.4	38.4
	250	148.2	30.9	43.0	128.7	2.4	48.5	128.9	70.2	39.1
	500	234.5	36.9	48.4	254.7	2.6	49.1	254.7	71.6	39.6
20 g/L CTAB ile muamele edilmiş ŞPK	25	-	-	-	16.2	61.3	35.3	12.7	0.38	48.0
	50	-	-	-	31.8	84.6	36.5	25.6	0.48	48.5
	100	-	-	-	59.8	112.5	36.6	53.2	0.58	48.9
	250	-	-	-	170.2	134.1	36.7	136.8	0.86	49.2
	500	-	-	-	315.8	140.0	36.8	244.7	0.97	50.1

Şekil 6.2 ve 6.3’ de RBB’nin pH 2 ve pH 8’de ve MB’nun pH 8’de 25 mg/L ve 500 mg/L besleme derişimlerinde kurutulmuş ve CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen kırılma eğrileri verilmiştir. Her iki şekildeki kırılma eğrilerinden 25 mg/L besleme derişiminde RBB için pH 8’de modifiye ŞPK adsorbentin, MB için ise kurutulmuş ŞPK adsorbentin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları görülmektedir. Şekil 6.2.’deki kırılma eğrilerinin şeklinden CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbente RBB adsorpsiyonunun yüzeyde gerçekleştiği, iç difüzyon katkısının daha az olduğu gözlenmektedir. Şekil 6.3.’den ise kurutulmuş ŞPK adsorbente MB adsorpsiyonunda iç difüzyonun da önemli olduğu görülmektedir.



Şekil 6.2. Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda farklı pH değerlerinde 25 ve 500 mg/L besleme RBB derişimlerinde RBB'nin kurutulmuş ŞPK ve modifiye ŞPK adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen kırılma eğrileri ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8\text{ mL/dk}$, $W=4\text{ g}$)



Şekil 6.3. Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda pH 8’de 25 ve 500 mg/L besleme MB derişimlerinde MB’ nun kurutulmuş ŞPK ve modifiye ŞPK adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentlere pH 2 ve pH 8’de RBB ve MB adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış ve her bir modele ait adsorpsiyon sabitleri Çizelge 6.2.’de sunulmuştur. Langmuir modeli, adsorbent yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze, tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve yüksek kirletici derişimlerinde yüzeyin doygunluğa erişmesinden dolayı, kirletici derişiminin artmasıyla artık daha fazla adsorpsiyonun gözlenmediği teorik bir modeldir. Freundlich modeli, kirletici derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarın arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Langmuir sabitlerinden Q^0 yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarını ifade eder. b ise adsorpsiyon entalpisi ile ilgili kirleticinin adsorbente ilgisini gösteren bir sabittir. Freundlich sabitleri K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ve adsorpsiyon şiddetini gösteren sabitlerdir. n’nin birden büyük olması adsorpsiyonun istemli olduğunu gösterir. Çizelge

6.3.' ten her bir boyarmadde-adsorbent sistemi için Langmuir modelinin her bir sistemi daha iyi tanımladığı gözlenmektedir. Langmuir modeline göre RBB adsorpsiyonu için en yüksek kolon kapasitesi pH 8'de modifiye ŞPK adsorbenti ile gözlenmiş ve 151.52 mg/g olarak saptanmıştır. pH 2'de kurutulmuş şeker pancarı küspesi adsorpsiyonunda ise en yüksek RBB adsorpsiyon kapasitesi 38.76 mg/g olarak tespit edilmiştir. Elde edilen değerlere göre, biyosorbent yüzeyinin CTAB yüzey aktif maddesiyle kalıcı katyonik kaplanmasının çalışma pH'ını 2'den 8'e kaydıracağı ve biyosorbentlerin pH 8'deki boyarmadde adsorpsiyon kapasitesini oldukça fazla arttırdığı söylenebilir. MB adsorpsiyonu için en yüksek kolon kapasitesi pH 8'de kurutulmuş ŞPK adsorbenti ile gözlenmiş ve 74.07 mg/g olarak belirlenmiştir. Ancak pH 8'de CTAB ile muamele edilmiş ŞPK ile MB' nun adsorpsiyonunda en yüksek kolon kapasite değerinin 1.09 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Buna göre, adsorbent yüzeyinin CTAB ile kaplanmasının optimum çalışma pH'ını değiştirmedığı, ancak pozitif yüklü CTAB iyonlarının negatif yüklü adsorbent yüzeyine adsorplanarak pozitif yüklü MB iyonlarının yüzeye adsorpsiyonunu engellediği ve neredeyse MB adsorpsiyonunu sıfırladığı gözlenmiştir.

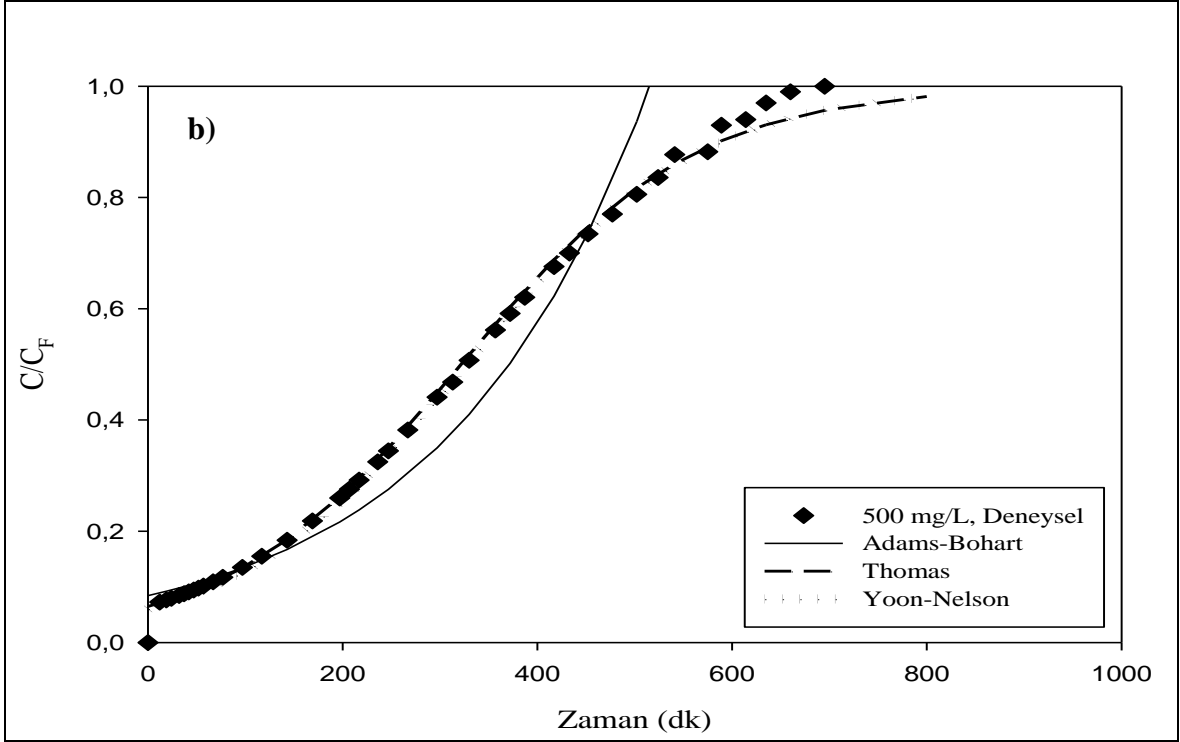
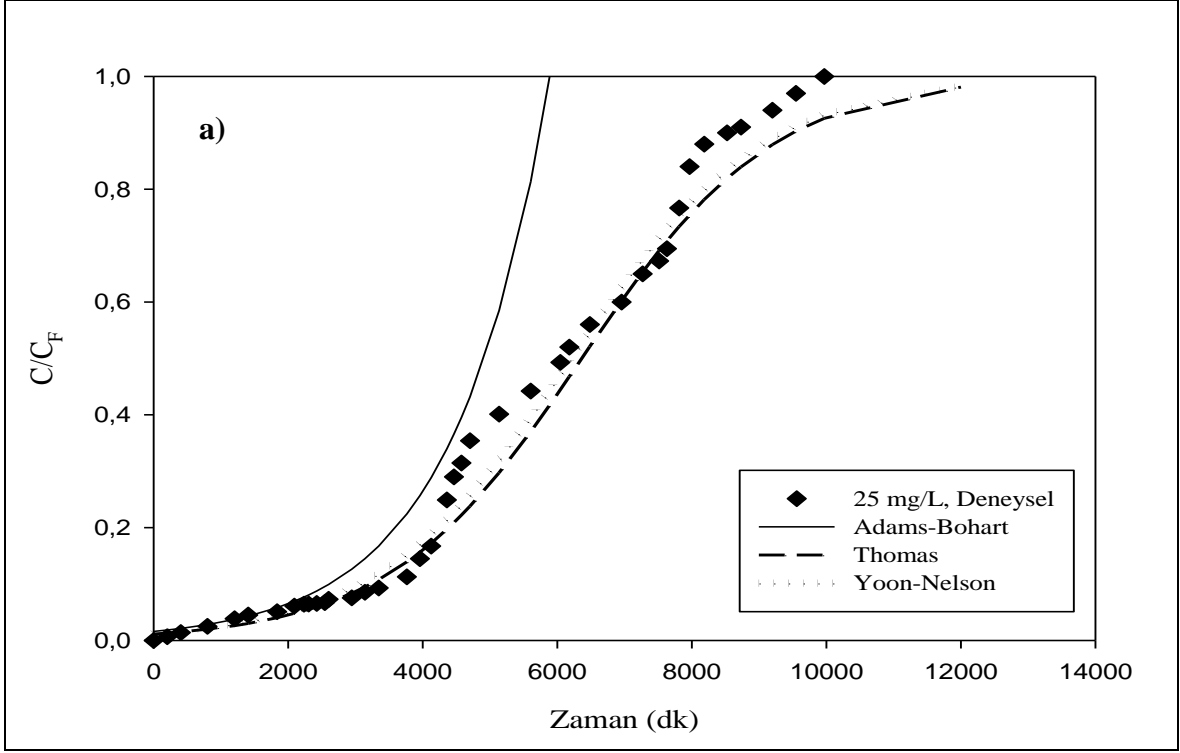
Çizelge 6.3. Sürekli düzende çalışan dolgu kolonda kurutulmuş ve yüzey modifiyeli şeker pancarı küspesi adsorbentlere pH 2 ve pH 8'de RBB ve MB adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitlerinin ve korelasyon katsayılarının karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)

		Langmuir Modeli			Freundlich Modeli		
		Q ^o (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K _F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	n	R ²
RBB	Kurutulmuş ŞPK, pH=2	38.76	0.045	0.987	11.09	4.69	0.980
	Kurutulmuş ŞPK, pH=8	2.67	0.094	0.998	1.32	8.22	0.994
	Modifiye ŞPK, pH=8	151.52	0.044	0.999	31.99	3.67	0.912
MB	Kurutulmuş ŞPK, pH=8	74.07	0.081	0.999	33.51	7.42	0.959
	Modifiye ŞPK, pH=8	1.09	0.029	0.992	0.16	3.07	0.993

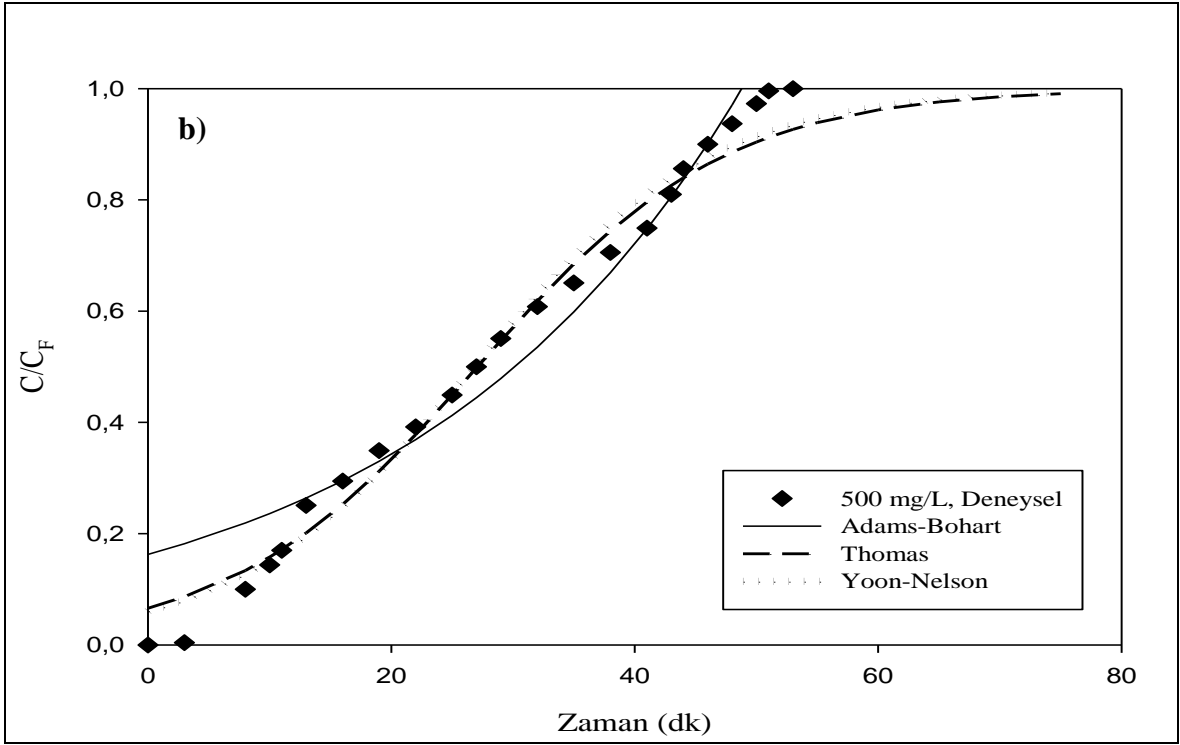
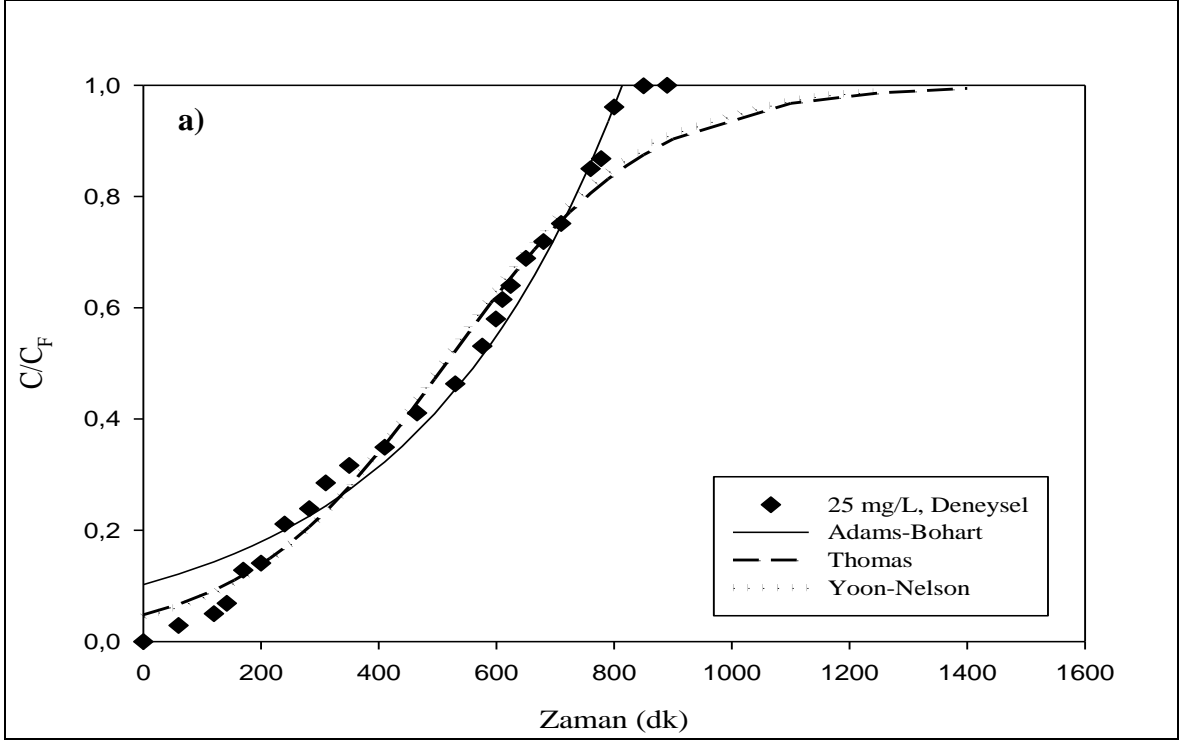
Kolon tasarımında kırılma eğrilerinin tahmin edilebilmesi ve kolon kinetik sabitlerinin bulunabilmesi amacıyla her bir boyarmadde-adsorbent sistemi için elde edilen kolon verilerine Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri uygulanmıştır. Örnek olarak 0.8 mL/dk akış hızında ve 25 ve 500 mg/L besleme derişimlerinde pH 2 ve pH 8'de her iki adsorbente RBB ve MB adsorpsiyonlarında elde edilen deneysel kırılma eğrisi verilerinin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen teorik kırılma eğrileri ile uyumu Şekiller 6.4.-6.8.'te karşılaştırılmıştır.

Şekiller 6.4 ve 6.5.'ten pH 2'de ve pH 8' de kurutulmuş ŞPK adsorbente RBB adsorpsiyonunda her iki derişimde de deneysel verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modellerine iyi uyduğu; Adams Bohart modeline ise C/C_F 'in 0.15'ten düşük değerlerinde iyi uyduğu görülmektedir. Şekil 6.6.' dan pH 8' de modifiye ŞPK adsorbente RBB adsorpsiyonunda 25 mg/L derişimde adsorpsiyonun hiçbir modele çok iyi uymadığı, 500 mg/L derişiminde ise deneysel verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modellerine daha iyi uyduğu gözlenmektedir. pH 8'de CTAB ile yüzey modifikasyonu yapılmış adsorbentle RBB' nin adsorpsiyonunda yüzey modifikasyonunun kolon adsorpsiyon kapasitesini oldukça arttırdığı, daha dik olarak elde edilen kırılma eğrilerinden adsorpsiyonun i difüzyon değil dış film direnci ile kontrol edildiği, modellerin bu durumu tam olarak yansıtmadığı söylenebilir.

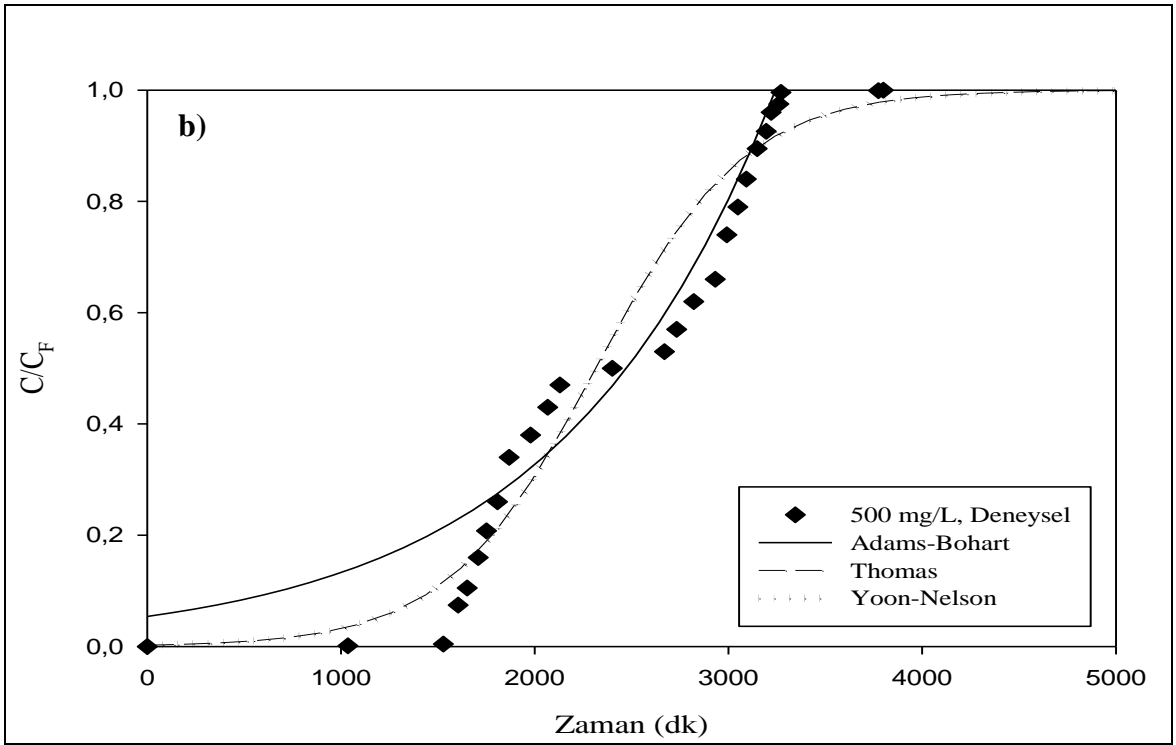
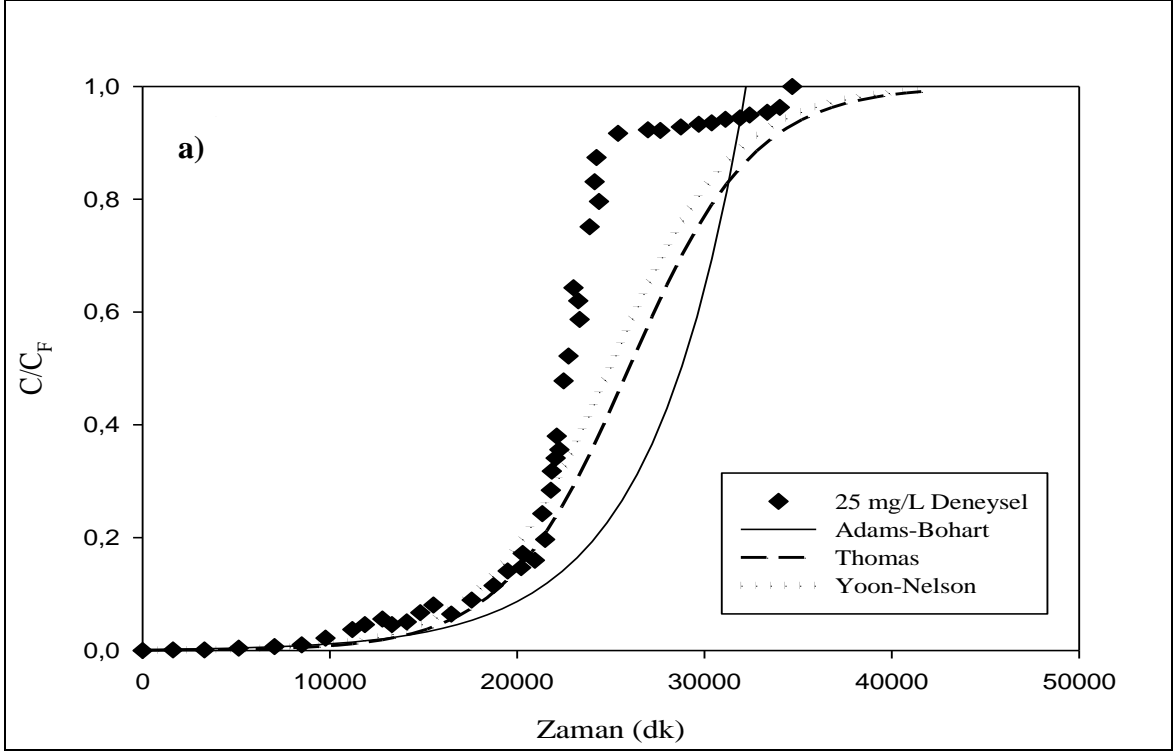
Şekiller 6.7 ve 6.8'den pH 8' de kurutulmuş ve modifiye ŞPK adsorbentleri MB adsorpsiyonunda 25 ve 500 mg/L MB derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modellerine çok iyi uyduğu; Adams Bohart modeline ise düşük C/C_F değerlerinde daha iyi uyduğu görülmektedir. Şekil 6.7'den kurutulmuş ŞPK' ya MB adsorpsiyonunda her iki MB besleme derişiminde elde edilen kırılma eğrilerinden kolon kapasitesinin oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Şekil 6.8'den modifiye ŞPK adsorbente MB adsorpsiyonunda ise kolonun çok kısa sürede doygunluğa ulaşarak kolon kapasitesinin çok hızla azaldığı görülmektedir. Her iki adsorbentle MB adsorpsiyonunda elde edilen kırılma eğrilerinin şeklinden adsorpsiyonda i difüzyonun da etkili olduğu gözlenmektedir. Kırılma eğrilerinin tahmin edilmesinde kullanılan Yoon-Nelson modelinin adsorplanan, adsorbent ve yatağın özelliklerinden bağımsız bir model olması, bu modeli basit ve uygulanabilir kılmıştır. Thomas modeli ise ikinci derece reaksiyon kinetiğine dayanan bir modeldir. Adsorpsiyon tepkime kinetiği ile sınıflandırılmadığı ve partikül içi difüzyon ile kontrol edilen bir süreç olduğunda, deneysel verilerin bu modelle uyumu Yoon-Nelson modeli ile kıyaslandığında zayıf kalmaktadır. Diğer taraftan Adams-Bohart modelinde $t \rightarrow \infty$ için $\ln(C/C_F) \rightarrow \infty$ olacaktır ve $C/C_F \rightarrow \infty$ olacaktır. Dolayısı ile Adams-Bohart (ya da Wolborska) modeline göre C/C_F 'in son değeri Yoon-Nelson ve Thomas modelinde olduğu gibi 1 değildir. Bu yüzden Adams-Bohart (ya da Wolborska) modeli kırılma eğrilerini tam olarak tahmin edemez.



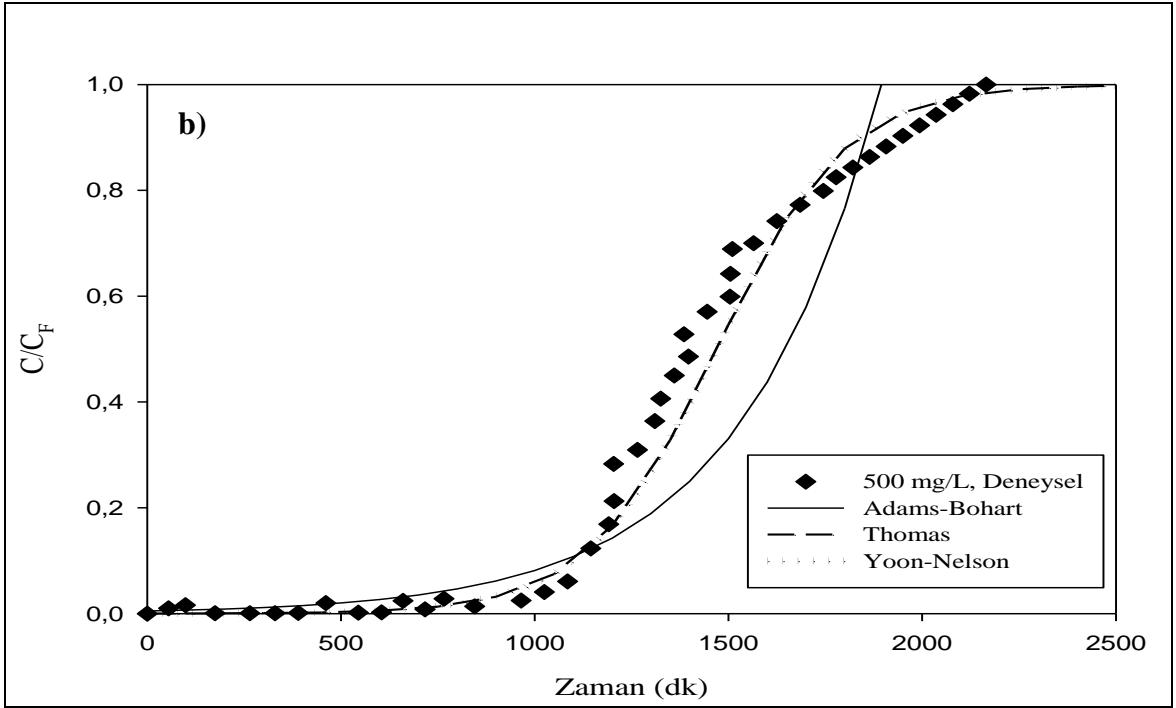
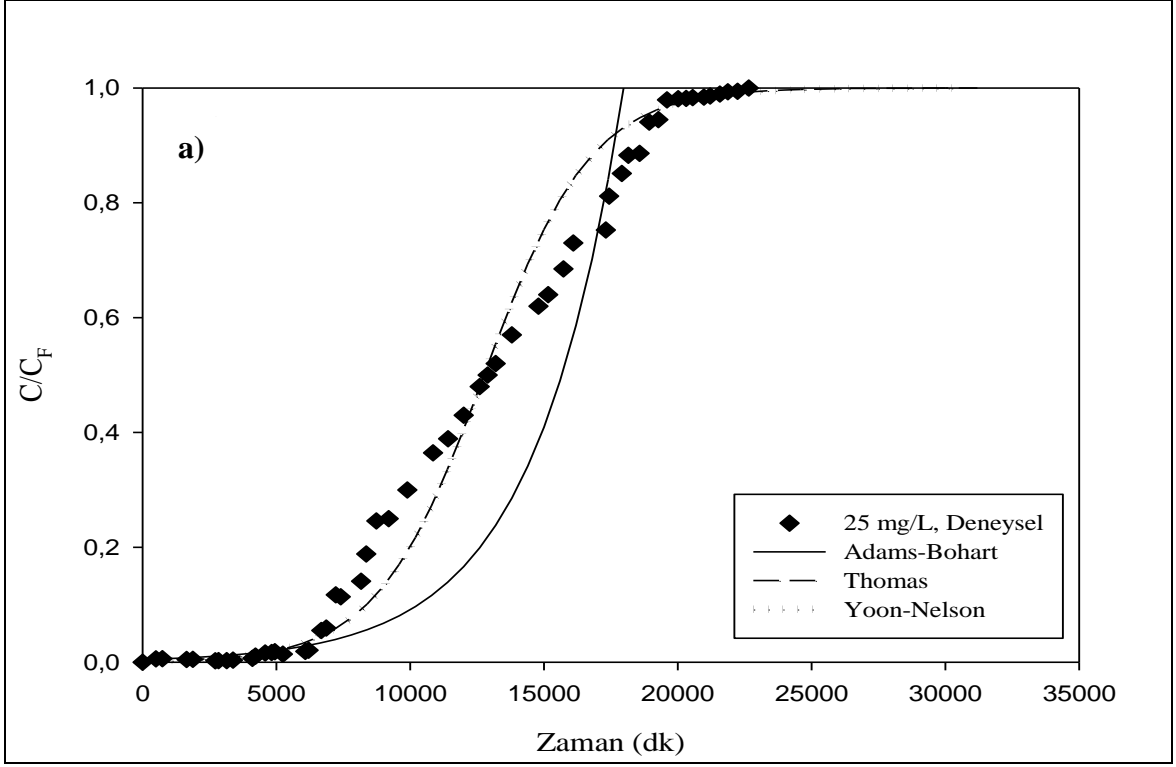
Şekil 6.4. pH 2’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK ile RBB adsorpsiyonunda 25 (a) ve 500 (b) mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T=25°C, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm, Q=0.8 mL/dk, W=4 g)



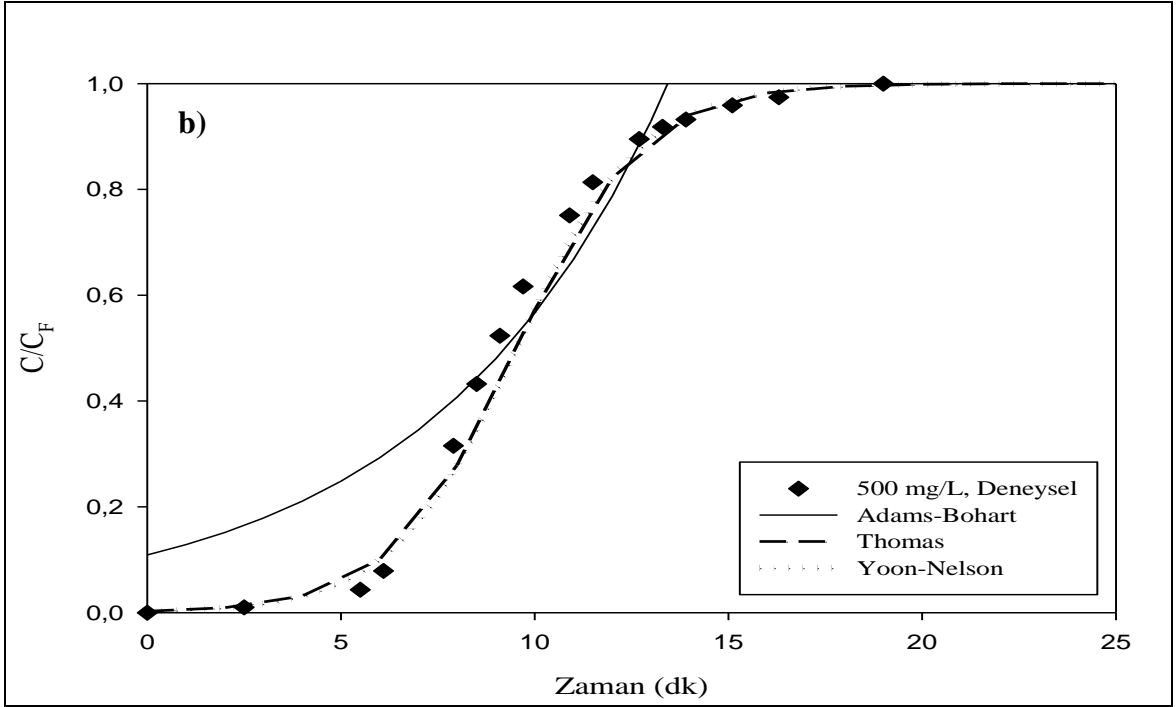
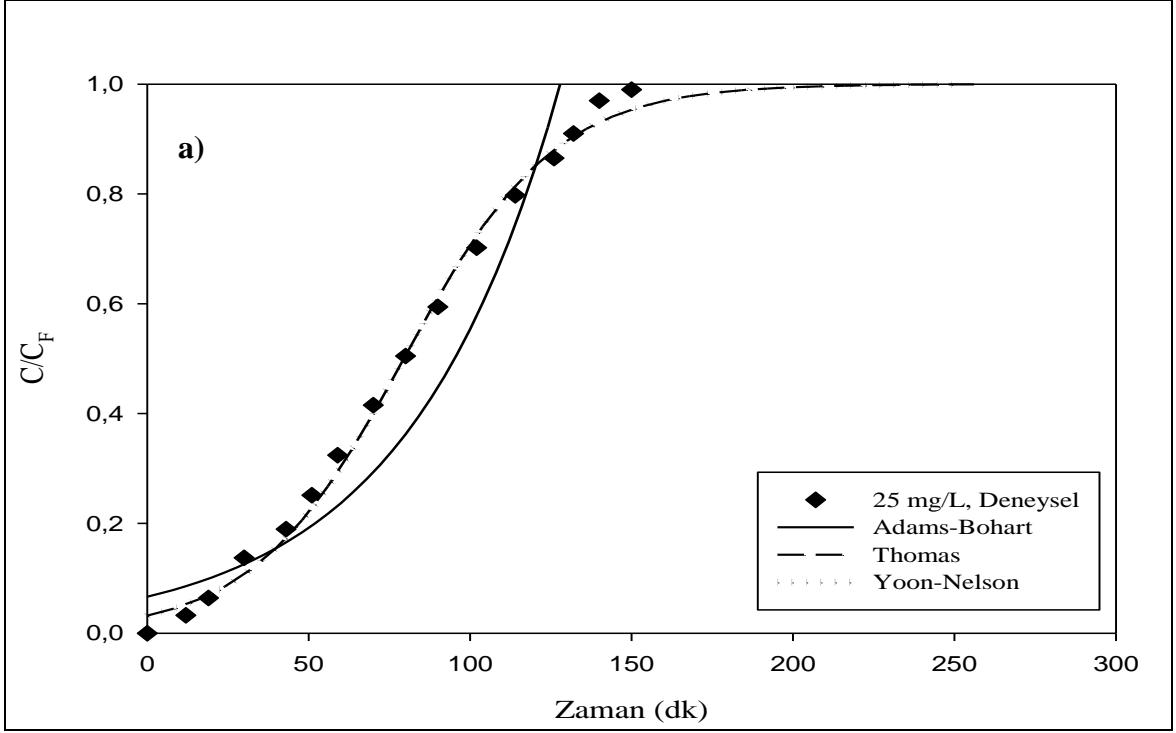
Şekil 6.5. pH 8'de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK ile RBB adsorpsiyonunda 25 (a) ve 500 (b) mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen kırılma eğrileri ile karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8$ mL/dk, $W=4$ g)



Şekil 6.6. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgu kolonda modifiye ŞPK ile RBB adsorpsiyonunda 25 (a) ve 500 (b) mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen kırılma eğrileri ile karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8$ mL/dk, $W=4$ g)



Şekil 6.7. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK’ya MB adsorpsiyonunda (a) 25 ve (b) 500 mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen kırılma eğrileri ile karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8$ mL/dk, $W=4$ g)



Şekil 6.8. pH 8’de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda modifiye ŞPK’ya MB adsorpsiyonunda (a) 25 ve (b) 500 mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen kırılma eğrileri ile karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm , $Q=0.8$ mL/dk, $W=4$ g)

Çizelge 6.4’de pH 2 ve pH 8’de her bir boyarmadde-adsorbent sistemi için Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen kinetik sabitler ve regresyon katsayıları karşılaştırılmıştır. Çizelgeden tüm çalışılan boyarmadde-adsorbent sistemlerinde Thomas modeline ait kinetik hız sabitinin besleme derişimi arttıkça azaldığı gözlenmektedir. Thomas modelinden bulunan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ($q_{den,Thomas}$) her iki boyarmaddenin kurutulmuş ve modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere adsorpsiyonundaki deneysel kapasite değerlerine yakın çıkmıştır. Thomas modelinin tüm boyarmadde-adsorbent sistemlerini çok iyi tanımladığı söylenebilir. Çizelgeden tüm çalışılan boyarmadde-adsorbent sistemlerinde besleme derişimi arttıkça Yoon Nelson kinetik hız sabitinin arttığı görülmektedir. Bu modelin de tüm boyarmadde adsorbent-sistemleri için uygun olduğu, aynı çizelgedeki tahmin edilen ($\tau_{Yoon-Nelson}$) ve deneysel adsorpsiyonun %50 tamamlanma sürelerinin birbirine oldukça yakın çıkmasından dolayı söylenebilir.

Çizelge 6.4. pH 2 ve pH 8’de her bir boyarmadde-adsorbent sistemi için Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden bulunan kinetik sabitler ve regresyon katsayıları

	C_F (mg/L) RBB	Thomas Modeli				Yoon Nelson Modeli			
		k_{Th} (L/dk.mg)* 10^5	$Q_{den,Thomas}$ (mg/g)	$Q_{den,kol}$ (mg/g)	R^2	k_{yn} (dk $^{-1}$)	τ_{teorik} (dk)	$\tau_{deneysel}$ (dk)	R^2
pH=2, RBB, Kurutulmuş ŞPK	25	4.0	22.3	20.3	0.983	0.0007	6208	6085	0.979
	50	3.9	23.6	21.9	0.954	0.0014	2736	2480	0.952
	100	3.5	24.9	26.6	0.928	0.0021	1723	1800	0.972
	250	3.2	28.1	30.9	0.969	0.0051	924	900	0.956
	500	1.5	35.6	36.9	0.997	0.0084	320	327	0.997
pH=8, RBB, Kurutulmuş ŞPK	25	36	1.7	1.8	0.969	0.0060	508	560	0.964
	50	35	2.1	1.9	0.903	0.0146	191	195	0.952
	100	31	2.2	2.1	0.996	0.0233	133	130	0.989
	250	29	2.4	2.3	0.995	0.0735	49	50	0.985
	500	21	2.5	2.6	0.978	0.1022	26	27	0.972
pH=8, RBB, Modifiye ŞPK	25	1.4	68.3	61.3	0.893	0.0003	24918	22610	0.931
	50	1.2	87.5	84.6	0.942	0.0004	15937	14820	0.941
	100	1.1	119.6	112.5	0.904	0.0012	8512	8380	0.902
	250	0.6	137.3	134.1	0.955	0.0017	5647	5800	0.971
	500	0.5	149.2	140.0	0.871	0.0026	2315	2400	0.871
	C_F (mg/L) MB	Thomas Modeli				Yoon Nelson Modeli			
		k_{Th} (L/dk.mg)* 10^5	$Q_{den,Thomas}$ (mg/g)	$Q_{den,kol}$ (mg/g)	R^2	k_{yn} (dk $^{-1}$)	τ_{teorik} (dk)	$\tau_{deneysel}$ (dk)	R^2
pH=8, MB, Kurutulmuş ŞPK	25	2.0	46.70	48.90	0.975	0.0005	12768	12900	0.975
	50	2.0	54.10	52.00	0.974	0.0010	9209	9144	0.941
	100	1.8	59.20	57.40	0.984	0.0018	4771	4850	0.984
	250	1.2	72.10	70.20	0.981	0.0029	2669	2626	0.894
	500	1.2	73.70	71.60	0.977	0.0060	1469	1370	0.977
pH=8, MB, Modifiye ŞPK	25	0.0172	0.39	0.38	0.987	0.0429	79.0	80	0.987
	50	0.0115	0.51	0.48	0.991	0.0573	50.1	50	0.991
	100	0.0106	0.67	0.58	0.984	0.1059	33.3	33	0.984
	250	0.0060	0.98	0.86	0.983	0.1496	20.8	21	0.983
	500	0.0119	0.99	0.97	0.980	0.6207	9.5	9	0.980

Çizelge 6.5.'te literatürde çeşitli boyarmaddelerle, adsorbentlerle ve sistem işletim koşullarında bulunan sonuçlar tez sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Çizelgeden genel olarak çalışmaların kesikli sistemde gerçekleştirildiği, sürekli sistem çalışmalarının çok kısıtlı olduğu ve tez çalışmasında sürekli sistemde RBB' nin pH' 8 de modifiye ŞPK adsorbente adsorpsiyonunda bulunan kapasite değerinin oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. MB için ise tez çalışmasında sürekli sistemde pH' 8 de kurutulmuş ŞPK adsorbentle bulunan kapasite değerinin de yine oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.5. Literatürde çeşitli boyarmaddelerle, adsorbentlerle ve sistem işletim koşullarında bulunan sonuçların tez sonuçları ile karşılaştırılması

Referans	Boyarmadde	Adsorbent	İşletim Türü	q _{den} (mg/g)
Karadağ vd. [44].	RBB	Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ile modifiye edilmiş zeolit	Kesikli sistem (pH=5)	12.9
Vilar vd. [45].	MB	<i>Algae Gelidium</i>	Kesikli sistem (pH=6)	171
Hameed vd. [46].	MB	Bakla kabukları	Kesikli sistem (pH=5)	192.7
Vijayaraghavan vd. [47].	RBB	HCl ile modifiye edilmiş kahverengi su yosunu, <i>Laminaria sp.</i>	Kesikli sistem (pH=1)	101.5
Ahmad vd. [48].	RBB	Bambu atığından üretilmiş granüler aktif karbon	Sürekli sistem (pH=6.5)	39.02
Cardoso vd. [33].	RBB	Ananas Kabuğu	Kesikli sistem (pH=2-2.5)	74.6
Chatterjee vd. [49].	RBB	Kitosan Hidrojel Tanecikler	Kesikli sistem (pH=6)	201.9
Guo vd. [35].	MB	NaOH ile modifiye edilmiş bambu	Kesikli sistem (pH=10)	606
Markovic vd. [36].	MB	Şeftali kabuğu	Kesikli sistem (pH=5.5)	183.6
Lafi vd. [37].	Methyl Orange (MO)	CTAB ile modifiye edilmiş ticari kahve atıkları	Kesikli sistem (pH=3.5)	62.5
Tez Çalışması	MB	Kurutulmuş şeker pancarı küspesi	Sürekli sistem (pH=8)	71.6
	RBB			2.6
	MB	CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi	Sürekli sistem (pH=8)	0.97
	RBB			140.0

Bu çalışma ile sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda Remazol Black B (RBB) boyarmaddesinin pH 2’de kurutulmuş şeker pancarı küspesi (ŞPK) adsorbentine ve pH 8’de CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentine; pH 8’de Methylene Blue (MB) boyarmaddesinin kurutulmuş ŞPK adsorbente adsorpsiyonlarının başarıyla gerçekleştiği gözlenmiştir. Deneysel çalışmalardan ŞPK adsorbentinin CTAB ile yüzey modifikasyonunun RBB adsorpsiyonunu pH 8’ e kaydırıldığı, pH 2’de elde edilen RBB adsorpsiyon kapasitesini ise 3 kattan fazla arttırdığı görülmüştür. Tersine yüzey modifikasyonunun MB adsorpsiyon kapasitesini en az 60 kat azalttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbentinin MB için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Deneysel sonuçlar dolgulu kolonda kurutulmuş şeker pancarı küspesinin pH 2’de RBB, pH 8’de MB boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda, CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesinin pH 8’de RBB boyarmadde adsorpsiyonunda oldukça yüksek kapasitede kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca orijinal RBB çözeltilerinin pH’ı 8 civarında olmasından dolayı pH ayarı için ek kimyasal kullanılmadan RBB içeren atıksuyun doğrudan arıtımı da sağlanabilecektir.

Endüstride, sürekli işletimin atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında daha pratik olması, sistem denetiminin kolaylığı, arıtılmış suyun sistemden kolaylıkla ayrılabilmesi vb. açısından sürekli düzende çalışan dolgulu kolonun avantajlı olduğu söylenebilir. Adsorbentin bir atık olmasının RBB ve MB adsorpsiyonu için, adsorbentin modifikasyonunun RBB adsorpsiyonu için uygunluğu da ayrıca, bu yöntemin daha ekonomik olacağını da göstermektedir.

Daha ileriki çalışmalarda RBB veya MB ile yüklenmiş adsorbentlerin desorpsiyon yöntemi ile geri kazanımı araştırılabilir. CTAB’ın MB’ nun adsorpsiyonunda ŞPK adsorbentinin kapasitesini neredeyse sıfırladığı göz önüne alınarak, ŞPK adsorbentinin anyonik yüzey aktif bir madde ile muamele edilerek kapasitesinin araştırılması yapılmalıdır. Ayrıca gerçek atıksularda hem anyonik hem de katyonik boyarmaddelerin bir arada bulunduğu düşünülürse, boya karışımlarının adsorpsiyonu sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Başer, İ., İnanıcı, Y., *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Yayın No: 2, İstanbul, s.47-52, 103-115, **1990**.
- [2] Akın, A. B., *Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyarmaddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2006**.
- [3] Aksu, Z., Tezer, S., Biosorption of Reactive Dyes on The Green Alga *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, 1347-1361, **2005**.
- [4] İçoğlu, H. İ., *Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2006**.
- [5] Taner, T., *Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Surfaktantlar ile C.I. Reactive Orange 16 Etkilesimi*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, **2006**.
- [6] Anonim, Reactive Black B, http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/30645_2?lang=en®ion=TR (Aralık, **2016**).
- [7] Anonim, http://file.scirp.org/Html/1-5500100_35398.htm (Aralık, **2016**).
- [8] Anonim, Methylene Blue, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methylene_blue#section=Top (Aralık, **2016**).
- [9] Gül, Ü. D., *Atık Suların Biyolojik Arıtımına Surfaktanların Etkisinin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**.
- [10] Gönen, F., *Endüstriyel Atıksulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının, Granüler Aktif Karbon ve Mikroorganizma Sistemlerine Adsorpsiyonunun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2000**.
- [11] Kocaer, F.O., Alkan, U., Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 47-55, **2002**.
- [12] Özdemir, Ö., Sabit Yataklı Modifiye Zeolit Kolon Reaktörde Tekstil Atıksuyundan Renk Giderimi ve Zeolit Yatağın Rejenerasyonu, *İtü Dergisi Su Kirlenmesi Kontrolü*, Cilt:17, Sayı:3, 35-44, **2007**.
- [13] Arslan, G., *Yüzey Modifiyeli Rhizopus Arrhizus ve Şeker Pancarı Küspesinin Anyonik ve Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2013**.

- [14] Karacakaya, P., *Bazı Siyanobakterilerin Organik Kirletici Giderim Etkinliklerinin Arttırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2009**.
- [15] Lopez, C., Mielgo, I., Moreira, M.T., Feijoo, G. and Lema J.M., Enzymatic Membrane Reactors for Biodegradation of Recalcitrant Compounds. Application to Dye Decolourisation, *J. Biotechnol.*, 99, 249-257, **2002**.
- [16] Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., Studies on the Production of Enzymes by White-Rot Fungi for the Decolourisation of Textile Dyes, *Enzyme Microb. Tech.*, 575–579, **2001**.
- [17] Socha, K., Treatment of Textile Effluents, *Textile Month*, 12, 52-56, **1991**.
- [18] Crini, G., Non-Conventional Low Cost Adsorbents for Dye Removal: A review. *Bioresource Technology*, 1061–1085, **2006**.
- [19] Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., Removal of Dyes From an Artificial Textile Dye Effluent by Two Agricultural Waste Residues, Corncop and Barley Husk, *Environment International* 28, 29-33, **2002**.
- [20] Aksu, Z., Karabayır, G., Comparison of Biosorption Properties of Different Kinds of Fungi for the Removal of Gryfalan Black RL Metal-Complex Dye, *Bioresource Technology*, 99, 7730-7741, **2008**.
- [21] Robinson, T., Mcculley, G., Roger, M., Nigam, P., Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment. Technologies with A Proposed Alternative, *Bioresourche Technology*, 77, 247- 255, **2001**.
- [22] Aksu, Z., Reactive Dye Bioaccumulation by *Saccharomyces Cerevisiae*, *Process Biochem.*, 38, 1437-1444, **2003**.
- [23] Akkaya, G., *Supranol Red 3BW (Acid Red 2749) Boyasının Dicranella varia'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, **2005**.
- [24] Humphrey, A. G., and Milis, N. F., *Adsorption, Biochemical Engineering*, 2nd ed, *AcademicPress*, Tokyo, 434, **1973**.
- [25] Aksu, Z., *Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Yesil Alglerden Chlorella Vulgaris'e Adsorpsiyonunun Kesikli Düzendeki Karıstırmalı ve Akıskan Yatak Tepkime Kaplarında İncelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **1988**.
- [26] Durmaz F., *Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Meta İyonlarının Tayin Edilmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Konya, **2008**.
- [27] Aksu, Z., Tezer, S., Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a Batch System: Effect of Temperature, *Process Biochem*, 36, 431-439, **2000**.

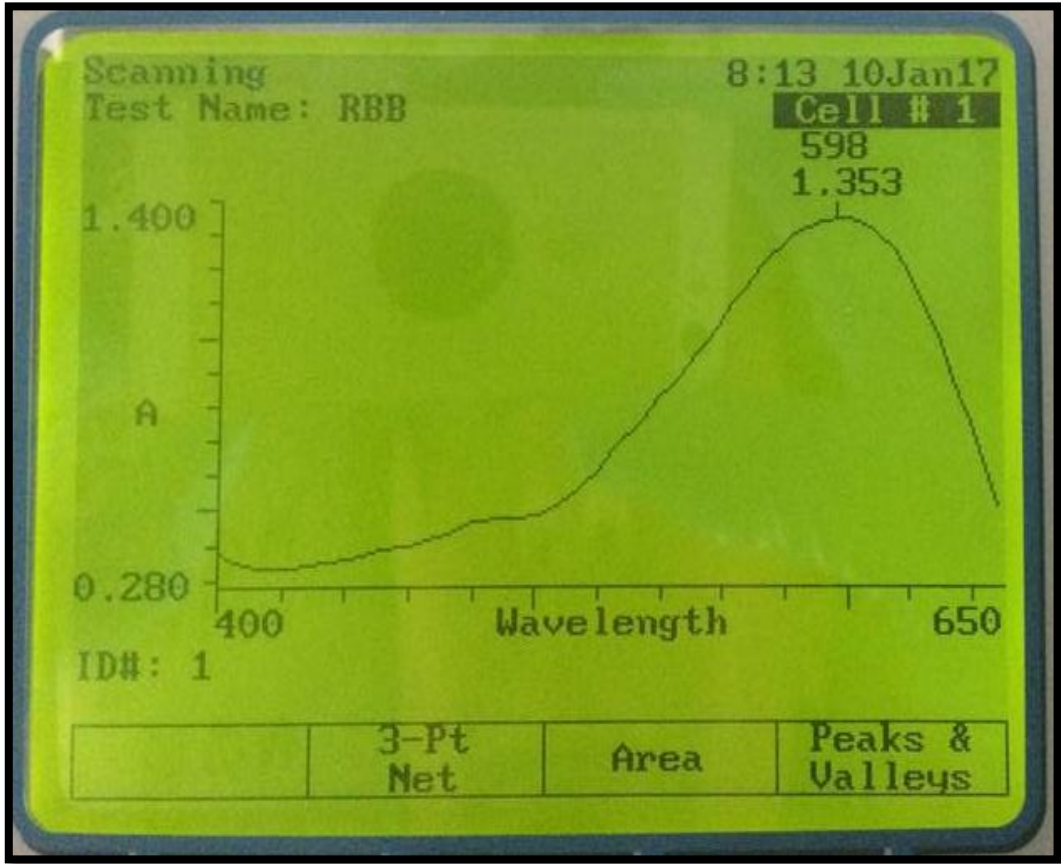
- [28] Gemici, R., *Çeşitli Sülfaktan Karışımlarının Yüzey Gerilim Ölçümlerinin ve DNA Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2011**.
- [29] Geçgel, C., *Reactive Blue 4 ve Bakır (II) İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Ulva Rigida'ya Biyosorbsiyonunun Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, **2009**.
- [30] Anonim, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5754.html> (Aralık, **2016**).
- [31] Aksu, Z., İşoğlu A., Use of Agricultural Waste Sugar Beet Pulp For The Removal of Gemazol Turquoise Blue-G Reactive Dye From Aqueous Solution, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 418-430, **2006**.
- [32] Akar, T., Divriklioğlu M., Biosorption Applications of Modified Fungal Biomass for Decolorization of Reactive Red 2 Contaminated Solutions: Batch and Dynamic Flow Mode Studies, *Bioresource Technology*, 101, 7271-7277, **2010b**.
- [33] Cardoso, N. F., Pinto, R. B., Lima, E. C., Calvete, T., Amavisca, C.V., Royer, B., Cunha, M. L., Fernandes, T. H.M., Pinto, I. S., Removal of Remazol Black B Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption, *Desalination*, 92–103,269, **2011**.
- [34] Gürses, A., Hassani, A., Kıranşan, M., Açışlılı, O., Karaca, S., Removal of Methylene Blue From Aqueous Solution Using by Untreated Lignite as Potential Low-Cost Adsorbent: Kinetic, Thermodynamic and Equilibrium Approach, *Journal of Water Process Engineering* 10–21, **2014**.
- [35] Guo, J. Z., Li B., Li, L., Lv, K., Removal of Methylene Blue From Aqueous Solutions by Chemically Modified Bamboo, *Chemosphere*, 225–231, **2014**.
- [36] Markovic, S., Stankovica, A., Lopiçic, Z., Lazarevic, S., Stojanovic, M., Uskokovic, D., 2015, Application of Raw Peach Shell Particles for Removal of Methylene Blue, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 716–724, **2015**.
- [37] Lafi,R., Hafiane, A., Removal of Methyl Orange (MO) from Aqueous Solution Using Cationic Surfactants Modified Coffee Waste (Mcws), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 424–433, **2016**.
- [38] Mishra, A., Tripathi, B. D., Rai, A. K., Packed-Bed Column Biosorption of Chromium(VI) And Nickel(II) onto Fenton Modified Hydrilla Verticillata Dried Biomass, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 420–428, **2016**.
- [39] Messaoudi, N.,Khomri, M., Dbik, A., Bentahar, S., Lacherai, A., Bakiz, B., Biosorption of Congo Red in a Fixed-bed Column from Aqueous Solution Using Jujube Shell: Experimental and Mathematical Modeling, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3848–3855, **2016**.
- [40] Demircan, Z., *Adsorpsiyon Kolonlarında 'Break-through' Eğrilerinin Sayısal Çözüm Teknikleri ile Tahmin Edilmesi. Manyetik Olarak Stabilize Edilmiş Akışkan Yataklardaki Uygulamalar ve Deneysel Veriler ile Karşılaştırılması: Ağır Metal İyonlarının Sorpsiyonu*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2001**.

- [41] Talarposhti, A. M., Donnelly, T., and Anderson, G. K., Colour Removal From a Simulated Dye Wastewater Using a Two Phase Anaerobic Packed Bed Reactor, *Water Research*, 35, 425-432, **2001**.
- [42] Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., and Demircan, Z., Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: Application of the adsorption isotherms, *Process Biochem*, 34, 483-495. **1999**.
- [43] Aksu, Z., Biosorption of Heavy Metals by *Microalgae* in Batch and Continuous Systems in Wastewater Treatment with Algae, *Landes Bioscience Publishers*, Germany, 37-53, **1998**.
- [44] Karadağ, D., Turan, M., Akgul, E., Tok, S., Faki, A., Adsorption equilibrium and kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in aqueous solution onto surfactant-modified zeolite, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1615-1620, **2007**.
- [45] Vilar, V.J., Botelho, C.M., Boaventura, R.A., Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour, *J. Hazard. Mater.*, 147 (1-2) 120-132, **2007**.
- [46] Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., Sorption Kinetics and Isotherm Studies of a Cationic Dye Using Agricultural Waste: Broad Bean Peels, *J. Hazard. Mater.*, 154 (1-3) 639-648, **2008**.
- [47] Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp., *Dyes and Pigments*, 76, 726-732, **2008**.
- [48] Ahmad, A.A., Hameed, B.H., Fixed-Bed Adsorption of Reactive Azo Dye onto Granular Activated Carbon Prepared from Waste, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 298-303, **2010**.
- [49] Chatterjee, S., Chatterjee, T., Woo, S.H., Influence of the Polyethyleneimine Grafting on the Adsorption Capacity of Chitosan Beads for Reactive Black 5 from Aqueous Solutions, *Chemical Engineering Journal*, 166, 168-175, **2011**.

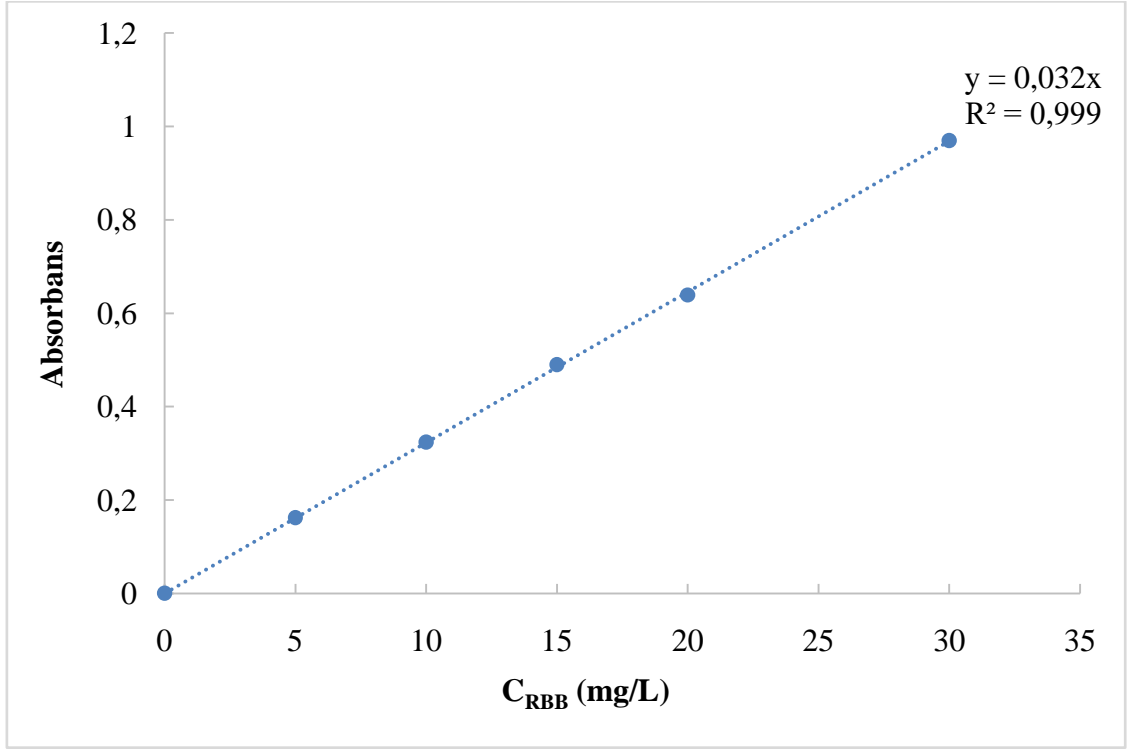
EKLER

EK 1. REMAZOL BLACK B (RBB) TAYİNİ

Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan RBB boyarmaddesi derişimi doğrudan ya da seyreltilerek hazırlanan çözeltilerle spektrofotometrik olarak 598 nm' de absorbans değerin okunmasıyla tayin edilmiştir. Şekil E.1.a.' da RBB'nin çalışma spektrumu ve Şekil E.1.b.'de ise RBB derişimi tayininde kullanılan çalışma doğrusu sunulmuştur.



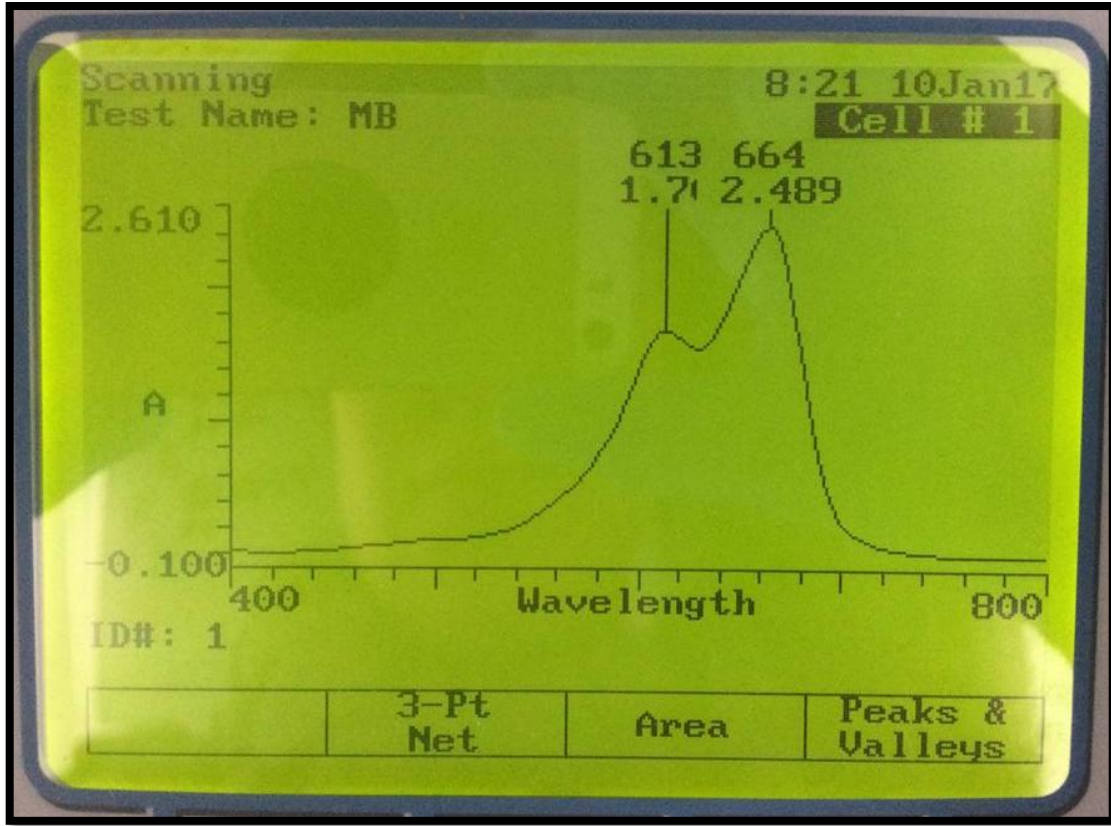
Şekil E.1.a. RBB'nin çalışma spektrumu



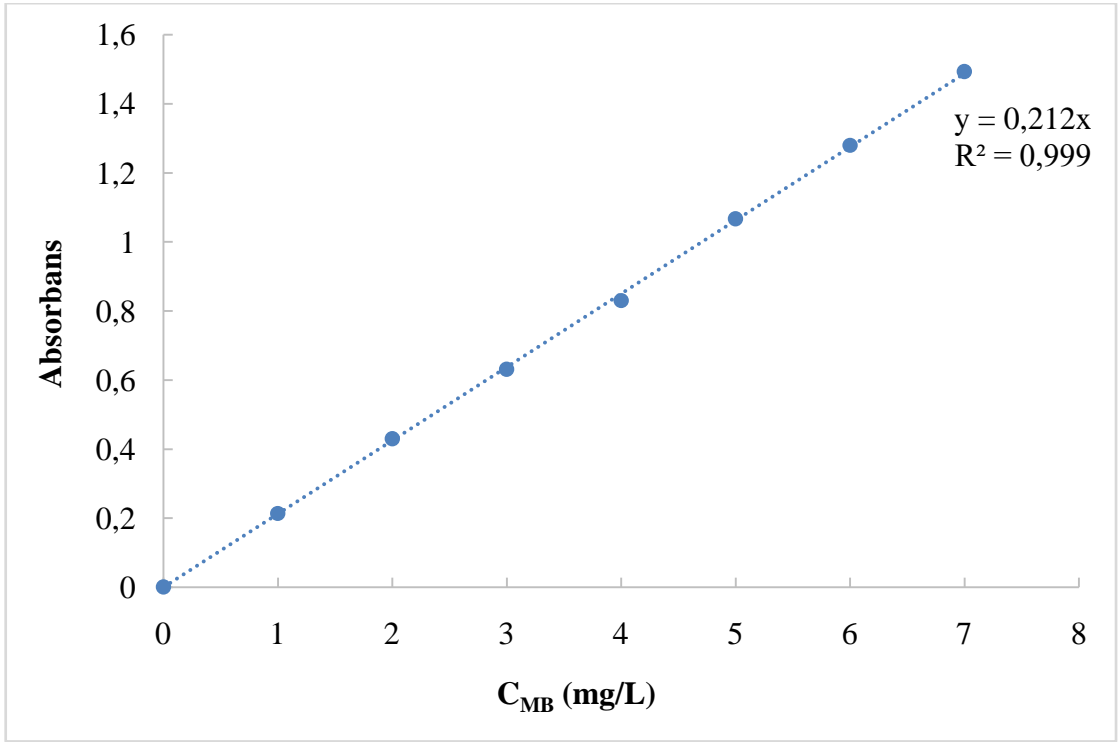
Şekil E.1.b. RBB derişiminin tayininde kullanılan çalışma doğrusu.

EK 2. METHYLENE BLUE (MB) TAYİNİ

Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan MB boyarmaddesi derişimi doğrudan ya da seyreltilerek hazırlanan çözeltilerle spektrofotometrik olarak 664 nm' de absorbans değerinin okunmasıyla tayin edilmiştir. Şekil E.2.a' da MB' nun çalışma spektrumu ve Şekil E.2.b.'de ise MB derişimi tayininde kullanılan çalışma doğrusu sunulmuştur.



Şekil E.2.a. MB'nun çalışma spektrumu



Şekil E.2.b. MB derişiminin tayininde kullanılan çalışma doğrusu

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Zeynep ACAR YAZGI
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Evli
E-posta : zynepacar@hotmail.com.tr
Adresi : İleri Mah., Kırmız Sok., No:20/6, Kurtuluş, Çankaya/Ankara

Eğitim

Lise : 2003-2007; Çankaya 50. Yıl Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi
Lisans : 2007-2012; Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : 2012-2016; Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yabancı Dil ve Düzeyi İngilizce (iyi)

İş Deneyimi

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretim Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 23/12/2016

Tez Başlığı / Konusu: Yüzey Modifiyeli Şeker Pancarı Küspesi Adsorbenti ile Tekstil Boyarmaddesi Adsorpsiyonunun Sürekli Düzende Çalışan Dolgulu Kolonda İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç ve e)Kaynakça kısımlarından oluşan toplam 129 sayfalık kısmına ilişkin, 23/12/2016 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 9 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: ZEYNEP ACAR YAZGI
Öğrenci No: N12129535
Anabilim Dalı: KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
Programı: YÜKSEK LİSANS
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

23.12.2016

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

PROF. DR. ZÜMRİYE AKSU

(Unvan, Ad Soyad, İmza)