

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

**TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN ADSORPSİYON İLE
GİDERİMİNDE AKTİF KARBON/MAGHEMİT
KOMPOZİTİNİN KULLANILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA-2020

ÖZ

YÜKSEK LİSANS

TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN ADSORPSİYON İLE GİDERİMİNDE AKTİF KARBON/MAGHEMİT KOMPOZİTİNİN KULLANILMASI

Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Behzat BALCI
Yıl: 2020, Sayfa: 71
Jüri : Doç. Dr. Behzat BALCI
: Dr. Öğr. Üye. F. Elçin ERKURT
: Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Bu çalışmada distile sudan ve sentetik tekstil atıksuyundan Reaktif Black 5 (RB5)'in adsorpsiyon ile gideriminde toz aktif karbon/maghemit kompoziti (MKTA) kullanılmıştır. Adsorpsiyon süreci üzerine başlangıç RB5 konsantrasyonu, pH ve MKTA dozu gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Belirli şartlar altında distile sudan RB5 giderimi ~%97 olarak tespit edilmiştir. Distile sudan ve sentetik tekstil atıksuyundan 100 mg/L RB5 gideriminde MKTA adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 84,7 ve 54,55 mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir izotermi MKTA'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesini orta derece bir R^2 değeri ile (0,962) 232,55 mg/g olarak tahmin etmiştir. Adsorpsiyon verisi freundlich izotermine 0,978 R^2 değeri ile uyum göstermiştir. Yapılan çalışmanın sonuçları MKTA'nın tekstil atıksularından renk gideriminde potansiyel bir adsorbent olacağını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Tekstil Boyaları, Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Maghemit

ABSTRACT

MSc THESIS

USING ACTIVATED CARBON/MAGHEMITE COMPOSITE FOR REMOVAL OF TEXTILE DYES BY ADSORPTION

Behzat BALCI

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Behzat BALCI
Year: 2020, Pages: 71
Jury : Assoc. Prof. Dr. Behzat BALCI
: Asst. Prof. F. Elçin ERKURT
: Assoc. Prof. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

In the present study, powder activated carbon/maghemite composite (MCPA) was used for the removal of Reactive Black 5 (RB5) by adsorption from distilled water and synthetic textile wastewater. The effects of the various parameters such as initial RB5 concentration, pH, and MCPA dosage on the adsorption process were investigated. RB5 removal efficiency from distilled water was found to be ~97% under certain conditions. The adsorption capacity of MKTA for the removal of 100 mg/L RB5 from distilled water and synthetic textile wastewater were found to be 84.7 and 54.55 mg/g, respectively. The Langmuir isotherm predicted a 232.55 mg/g maximum adsorption of MCPA capacity with a moderate R^2 value (0.962). The adsorption data was fitted to Freundlich isotherm with R^2 0.978. The results of the study showed that the MCPA possesses a potential adsorbent for the removal of dyes from textile wastewater.

Key Words: Textile Dyes, Adsorption, Activated Carbon, Maghemite

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Tekstil endüstrisinde boyar madde içeren atıksular kirlilik yükünün büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksuları, yardımcı kimyasallar ve tekstil endüstrisindeki bir takım prosesler sonucunda arıtılması ve atıksudan giderilmesi zor hale gelmektedir.

Boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksuları alıcı ortama arıtılmadan deşarj edilmesi durumunda çevresel ve ekolojik açıdan büyük problemlere sebep olmaktadır. Koyu renkli boyar maddeler deşarj edilen su ortamında suyun yüzeyinde birikerek güneş ışınlarının suyun dibine ulaşmasını engeller. Böylece fotosentezin aktivitesi zayıflayarak sucul organizmalara zarar vermektedir. Ayrıca arıtılmayan bu suların kimyasal oksijen ihtiyacı, biyokimyasal oksijen ihtiyacı gibi çevresel açıdan önemli olan kirlilik parametreleri yüksek olmaktadır. Bu sebeple tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması önem arz etmektedir.

Tekstil endüstrisi atıksularının birçok arıtma yöntemi mevcuttur. Konvansiyonel metotlarla yapılan arıtma işlemleri, membran fitrasyonu, iyon değiştirme, koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon gibi birçok yöntem bu suların arıtılmasında kullanılır.

Adsorpsiyon bu yöntemlerden bir tanesidir. Üç farklı şekilde uygulanır; fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olarak üzere üç çeşittir. Adsorpsiyon prosesi adsorbent ile adsorplanacak olan molekülün arasındaki etkileşime dayanır. Arıtma sistemlerinde en çok uygulanan metot fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon adsorban ile molekül arasındaki zayıf van der Waals bağlarına dayanır ve fiziksel çekim oluşur. Bu çalışmada fiziksel adsorpsiyon çalışılmıştır.

Bu çalışmada Adana'da bir tekstil endüstrisinin atık suyu baz alınarak sentetik tekstil atıksuyu hazırlanmış ve adsorpsiyon prosesiyle Reaktif Black 5 giderimi ve KOİ giderimi çalışılmıştır. Adsorban olarak maghemit ile kaplanmış

toz aktif karbon (MKTA) kullanılmış, adsorpsiyon işleminden sonra MKTA'nın manyetik özelliğinden dolayı geri kazanılması ve yeniden kullanımı kolaylaşmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda adsorpsiyon üzerine pH, MKTA dozu, RB5 konsantrasyonu gibi bir takım parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda MKTA'nın sentetik tekstil atıksuyundan RB5 gideriminde başarılı olduğu saptanmıştır. Ayrıca kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde etkili olduğu gözlenmiştir.



TEŞEKKÜR

Çalışmamda tüm desteklerinden dolayı değerli hocam ve danışmanım Doç. Dr. Behzat BALCI'ya teşekkürlerimi sunarım. Eğitimim süresince maddi ve manevi olarak desteklerini esirgemeyen değerli aileme teşekkür ederim. Ayrıca maddi olarak imkân veren Çukurova Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeler Birimine teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Tekstil Endüstrisi	1
1.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri.....	4
1.2.1. Haşılama	4
1.2.2. Yıkama ve Haşıl Giderme.....	5
1.2.3. Ağartma	5
1.2.4. Merserizasyon.....	6
1.2.5. Boyama	6
1.2.6. Apreleme.....	7
1.3. Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Kirlilik Özellikleri	7
1.4. Renk.....	9
1.4.1. Rengin Tanımı	9
1.4.2. Rengin Önemi.....	9
1.4.3. Su İçerisindeki Rengin Tanımı	10
1.5. Boyar Madde	10
1.5.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler.....	11
1.5.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler.....	12
1.6. Tekstil Atıksularından Renk Giderim Yöntemleri.....	12
1.6.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri.....	12

1.6.1.1. Aerobik Yöntem	13
1.6.1.2. Anaerobik Yöntem	14
1.6.1.3. Biyosorpsiyon.....	14
1.6.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri.....	14
1.6.2.1. Koagülasyon-Flokülasyon.....	14
1.6.2.2. Kimyasal Oksidasyon.....	16
1.6.2.3. Ozonlama.....	16
1.6.3. Fiziksel Arıtma Yöntemleri	17
1.6.3.1. Membran Prosesler.....	17
1.6.3.2. İyon Değişimi	18
1.6.3.3. Adsorpsiyon.....	18
1.7. Adsorpsiyon Teorisi İle İlgili Genel Bilgiler	20
1.7.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	20
1.7.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	20
1.7.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	21
1.7.1.3. İyonik Adsorpsiyon	22
1.7.2. Adsorpsiyon İzotermi	22
1.7.2.1. Freundlich İzotermi	22
1.7.2.2. Langmuir İzotermi.....	23
1.7.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	24
1.8. Adsorbentler	26
1.8.1. Aktif Karbon	26
1.8.2. Maghemite ile Kaplanmış Toz Aktif Karbon	26
1.8.3. Maghemite ve Magnetite	27
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	29
3. MATERYAL VE METOT	35
3.1. Materyal.....	35
3.1.1. Aktif Karbon	35
3.1.2. Maghemit Eldesinde Kullanılan Kimyasallar	35

3.1.3. Reaktif Black 5	35
3.1.4. Sentetik Tekstil Atıksuyu.....	35
3.2. Metod.....	38
3.2.1. MKTA Karakterizasyonu	38
3.2.2. Maghemit ile Kaplanmış Toz Aktif Karbonun (MKTA) Hazırlanması.....	39
3.2.3. RB5 Boyar Maddesinin Distile Sudan Giderimde Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	41
3.2.3.1. RB5 Giderimine pH'ın Etkisi	41
3.2.3.2. MKTA Dozunun RB5 Giderimine Etkisi	41
3.2.3.3. RB 5 Konsantrasyonunun Boyar madde Giderime Etkisi	42
3.2.4. Sentetik Tekstil Atıksuyu ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları.....	42
3.2.4.1. Sentetik Tekstil Atıksuyundaki RB5 Boyar Madde Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi	42
3.2.4.2. Sentetik Tekstil Atıksuyunda Kullanılan MKTA Dozunun Boyar madde Giderimine Etkisi.....	42
3.2.4.3. Sentetik Tekstil Atıksuyunda NaCl konsantrasyonunun Boyar Madde Giderimine Etkisi	42
3.2.5. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Ölçümleri	43
3.2.5.1. Manyetik Aktif Karbon Miktarının KOİ Giderimine Etkisi.	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	45
4.1. MKTA Karakterizasyonu	45
4.1.1. MTKA ve Maghemit için XRD Analizleri.....	45
4.2. Disitile Sudan RB 5 Boyarmaddesinin Giderimine pH Etkisi.....	46
4.3. MKTA Dozunun Distile Sudan RB5 Giderimine Etkisi.....	48
4.4. RB5 Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Sürecine Etkisi.....	49
4.5. Adsorpsiyon İzotermi	50
4.5.1. Langmuir İzotermi.....	50
4.5.2. Freundlich İzotermi	51

4.6. Sentetik Tekstil Atıksuyunda Kullanılan MKTA Dozunun RB5 Giderimine Etkisi.....	52
4.7. Aynı MKTA dozlarıyla distile sudan ve sentetik tekstil atıksuyundan RB5 Gideriminin Karşılaştırılması.....	54
4.8. Sentetik Tekstil Atıksuyunda NaCl Konsantrasyonunun RB5 Giderimine Etkisi.....	56
4.9. Sentetik Tekstil Atıksuyunda KOİ Giderimi	58
4.10. MKTA Dozunun Miktarının KOİ Giderimine Etkisi	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
5.1. Sonuç	61
5.2. Öneriler.....	62
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Boyama Atıksularının Karakteristikleri	2
Çizelge 1.2.	Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar	3
Çizelge 1.3.	Tekstil endüstrisinin farklı basamaklarında ana kirletici bileşenleri.....	8
Çizelge 1.4.	Çeşitli tipteki boyarmaddelerin içerikleri	11
Çizelge 1.5.	Literatürde renk gideriminde kullanılan biyolojik arıtma prosesleri ve verimleri.	13
Çizelge 1.6.	Kimyasal koagülantların etkilerine göre kategorizasyonu.....	15
Çizelge 1.7.	Tekstil Atıksularının Ozon Oksidasyon Yöntemi İle Renk Giderimi Çalışma Koşulları Ve Elde Edilen Sonuçları	17
Çizelge 3.1.	Sentetik tekstil atıksuyu hazırlanırken kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları	36
Çizelge 3.2.	Kimyasalların Kullanılma Nedenleri	37
Çizelge 4.1.	MTKA için EDX Analizi.....	45
Çizelge 4.2.	(a) Maghemit ve (b) MKTA için XRD Analizleri	46



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Adsorpsiyon Mekanizması.....	25
Şekil 1.2.	α - Fe_2O_3 (hematit), Fe_3O_4 (manyetit), γ - Fe_2O_3 (maghemit) kafes yapıları.....	27
Şekil 3.1.	Reaktif Black 5 boyarmaddesinin molekül yapısı.....	35
Şekil 3.2.	Manyetik karıştırma işlemi.....	40
Şekil 3.3.	Çalkalama ve otoklavlama işlemleri	40
Şekil 3.4.	Fırınlama işleminden sonra manyetik toz aktif karbon görseli	41
Şekil 4.1.	Adsorpsiyon süreci üzerine pH'ın etkisi	47
Şekil 4.2.	Farklı pH değerleri için RB5 Giderim Verimleri	48
Şekil 4.3.	MKTA dozunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi	49
Şekil 4.4.	MKTA dozunun RB5 giderim yüzdesi.....	49
Şekil 4.5.	RB5 konsantrasyonunun, adsorpsiyon kapasitesine etkisi	50
Şekil 4.6.	Langmuir eşitliklerinden elde edilen grafik	51
Şekil 4.7.	Freundlich eşitliklerinden elde edilen grafik.....	52
Şekil 4.8.	MKTA dozunun Adsorpsiyon kapasitesine (q_e) etkisi	53
Şekil 4.9.	MKTA dozunun RB5 giderimi yüzdesine etkisi	54
Şekil 4.10.	Distile sudan ve sentetik tekstil atıksuyundan RB5 gideriminde adsorpsiyon kapasitesinin Karşılaştırılması	55
Şekil 4.11.	Distile sudan ve sentetik tekstil atıksuyundan RB5 giderim yüzdelерinin Karşılaştırılması.....	56
Şekil 4.12.	NaCl konsantrasyonun (ppm), adsorpsiyon kapasitesine etkisi	57
Şekil 4.13.	NaCl konsantrasyonun RB5 giderimine etkisi	57
Şekil 4.14.	MKTA Dozunun 60 dakika sonunda KOİ Giderimine Etkisini gösteren grafik.....	59
Şekil 4.15.	MKTA Dozunun 120 dakika sonunda KOİ Giderimine Etkisini gösteren grafik.....	59



SİMGELER VE KISALTMALAR

$C_2H_3NAO_2$	: Sodyum asetat
$(NH_4)_2SO_4$	:Amonyum sülfat
$Na_2Cr_2O_7$	: Sodyum bikromat
$NaCl$	: Sodyum klorür
$NaSO_4$	: Sodyum sülfat
CH_3COOH	: Asetik asit
H_2SO_4	: Sülfirik asit
PO_4	: Fosfat
$NaOH$	: Sodyum hidrooksit
$NaHS$	: Sodyum hidrosülfid
HCl	: Hidrojen klorür
$NaNO_2$	: Sodyum nitrit
$C_2H_3NaO_2$	: Sodyum asetat
$NaCO_3$	: Sodyum karbonat
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
$AlSO_4$	: Alüminyum sülfat
$FeCl_3$	: Demir (III) klorür
$FeSO_4$	: Demir sülfat
$NaHCO_3$	: Sodyum bikarbonat
ADMI	: Amerikan boya imalatçıları endüstrisi
EDTA	: Etilendiamin tetraasetik asit
EPA	: Çevre koruma kuruluşu
PVA	: Polivinil alkol
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
AKM	: Askıda katı madde
MKTA	: Maghemit ile kaplanmış toz aktif karbon

RB5 : Reaktif black 5
EDX : Enerji dağılımlı X-ışını
XRD : X Işını Kırılım Difraktometresi



1. GİRİŞ

Sanayileşme sonucunda meydana gelen atıksular arıtmaya karşı direnç göstermekte, toksik olan kirleticileri içerebilmektedir. Bu kirleticiler çevre ve halk sağlığını olumsuz etkilemektedir. Boyar maddeler genellikle tekstil, deri, kağıt, gıda ve metal kaplama tesislerinde üretim sonucu atıksulara geçmektedir. Tekstil endüstrilerinde boyama işlemi sonucunda boyar maddenin tipine göre %2-50 arası boyar madde atıksuya geçebilmektedir. Boyar maddeler aromatik yapıları sebebiyle biyolojik arıtmaya dirençli maddelerdir (Saban, 2011). Boyar madde içeren atıksuların alıcı ortama verilmeden önce atıksudan giderilmesi gerekmektedir. Boyar madde içeren atıksular alıcı ortamlarda toksik, kanserojenik ve estetik sorunlara neden olmaktadır. Bunların dışında sucul ortamda boyar maddeler suda ışık geçirgenliğinin azalmasına ve fotosentez aktivitesinin de bozulmasına neden olmaktadır (Senthilkumaar et al., 2006).

Bu çalışmada sentetik tekstil atıksularından maghemit ile kaplanmış ve manyetik özellik kazandırılmış toz aktif karbon kullanılarak boyar madde giderim verimlerinin araştırılması amaçlanmıştır. Toz aktif karbonun sudan geri alınması ve rejenerasyon maliyetleri yüksek olduğundan toz aktif karbona manyetik özellik kazandırılarak sudan alınması kolaylaştırılmıştır.

1.1. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrilerinde, yaş dokuma aşamalarında yüksek oranlarda su aynı zamanda kimyasal tüketimi gerçekleştirir. Boyamadaki ve çeşitli işlemlerdeki kullanımı olan organik ve inorganik oluşumdaki bileşiklerin türlerine dayanarak, meydana gelen atıksuların içeriği de farklı çeşitte olmaktadır. Alıcı ortamda bulunan su kaynaklarına bırakılan boyarmadde içeren atıksular sucul çevrede oksijen konsantrasyonunun azalmasına sebep olurlar. Ayrıca canlıları tüketen insanların ve diğer canlılarında vücudunda birikmesine sebep olurlar. Bu sebeplerden dolayı renk içeren tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksularında

boyar madde gideriminin yapılması sucul yaşam açısından önem arz etmektedir. Fakat karmaşık kimyasallardan oluşan yapılarından ve yapay kökenlerinden dolayı, rengin giderilmesi zorlayıcı bir işlemdir. Renk içeren atıksuların karakterize edilmesi, boyaların karmaşık yapıya sahip olması ve boyamada işlemin farklılık teşkil etmesinden dolayı zordur. Çizelge 1.1’de Çeşitli boyar maddelerin kullanılması ve çeşitli elyafların boyanması ile boyahaneden çıkan atıksuların karakterize edilmesine ilişkin bazı parametreler gösterilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Çizelge 1.1. Boyama Atıksularının Karakteristikleri (Correia ve ark., 1994).

Boya	Elyaf çeşidi	Renk ADMI	BOI mg/l	TOK mg/l	AKM mg/l	ÇKM mg/l	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal kompleksi	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	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers Yüksek sıcaklıkta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

*ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Renk Birimi

Boya içeren maddeler rengi oluşturan yapı ve boyayı kumaşa nüfuz ettiren iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Araştırmalarda boyanın yapısına göre veya uygulanan kumaşın türüne göre gruplandırılmış oldukça fazla boya vardır. Boyaların kumaş tarafından adsorbe olma miktarı tekstil kumaşına ve boyanın türüyle ilişkili olarak farklılık göstermektedir. Adsorbsiyon işleminin

kalitesi zamana, sıcaklığa, pH değerine ve yardımcı olan kimyasallara gibi muhtelif faktörler ile etkisi altında bulunmaktadır. Boyamada çoğunlukla kullanılmakta olan yardımcı kimyasallar Çizelge 1.2’de gösterilmiştir (Correia ve diğ., 1994). Çizelge 1.2’ de, boyamanın yapılmasıyla deşarj edilen sularda boyar maddeler dışında yüksek miktarda değişik bileşiklerin de bulunacağını göstermektedir. Yapılmış olan boyamalarda çeşitli kimyasal yapıda ve sınıfta boyarmaddelerin birlikte kullanılıyor olabillmesi deşarj suyunun bileşiminin kompleks hale getirmektedir.

Çizelge 1.2. Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar (Correia ve diğ.,1994).

Kimyasal Maddeler	Bileşimler	Fonksiyonu
Tuzlar	NaCl, NaSO ₄	Elyaf zeta potansiyelini nötralize etme, inhibe etme
Asitler	CH ₃ COOH H ₂ SO ₄	pH
Bazlar	NaOH NaCO ₃	pH
Tamponlar	PO ₄	pH
Karmaşık yapıcılar	EDTA	Karmaşık yapma, yavaşlatıcı
Dispers ediciler ve düzgünleştirme, yüzey aktif maddeleri	Anyonik polimerler, Katyonik polimerler ve noniyonik polimerler	Boyaların dağıtılması, boyanın uygulanmasını düzene sokmak amacıyla
Oksidasyon maddeleri	H ₂ O ₂ Sodyum nitrit	Boyaların çözünemez duruma getirilmesi
Taşıyıcı kimyasallar	Fenil fenoller Klor içeren benzen	Adsorbsiyon kapasitesinin yükseltilmesi

Parlayan, renk içeren boyar maddeler, su ortamında iyonize olabilen reaktif ve asit boyar maddeler konvansiyonel arıtım sistemlerinden etkilenmezler. Bu nedenle çevre için sorunlu boyar maddeler olarak gösterilirler. Bu tarzda olan

boyar maddelerin arıtma sistemindeki aerobik gideriminin zayıf olduğu bilinmektedir (Correia ve ark.,1994).

1.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri

Tekstil içerikli endüstrilerde üretim aşamasında bulunan işlemlerin, elyafa bağlı olmaksızın tanımlama açısından benzerlikleri bulunmaktadır. Tekstil endüstrisinde uygulanmakta olan temel prosesler; haşılama işlemi, haşıl sökme işlemi, ağartma işlemi, mersevizasyon işlemi, boyama işlemi, apreleme işlemi gibi işlemler uygulanmaktadır (Birgül 2006).

1.2.1. Haşılama

Tekstil endüstrisinde kumaş dokunma aşamasında ince iplikler kullanılmaktadır. Ancak bu incelikteki iplikler, dokumalar esnasında meydana gelen germe durumları nedeniyle kopmaktadır. Bu tarz problemlerde, nişasta ve dekstrin vb. maddelerin kullanımıyla ince kumaşın geçici bir şekilde sağlamlaştırılması sağlanır. Yapılan prosese haşılama denmektedir (EPA 1997, EPA 2000, Birgül 2006).

Haşılama sonucu oluşan maddeler dokumanın gerçekleştirilmesi esnasında meydana gelebilecek aşınmaları ve kopmaları engellemek amacıyla çözgü ipliklerine uygulanmaktadır. Bu sebeple mekanik olan zorlamaya maruz kalan liflerin birbirlerine yapışmak suretiyle, kapalı, sağlam bir duruma gelirler ve kayganlık miktarının çoğalması sağlanarak dokuma işleminde performansı arttırılmaktadır (Kanlıoğlu 2000).

Haşılama sonucu oluşan maddeler geniş ölçüde doğal nişastalar, modifiye edilmiş selülozlar aynı zamanda sentetik maddelerdir. Sentetik özellik olan iplik türlerinde haşıl maddeleri için nişastanın yerine polivinil alkol (PVA), karboksi metil selüloz ve poliakrilik asit gibi bileşiklerin

kullanılma durumu biyolojik oksijen ihtiyacını arttırmaktadır. Ek olarak bu tip atıksular kimyasal oksijen ihtiyacı ve askıda katı madde miktarı açısından yüksektir (Birgül 2006).

1.2.2. Yıkama ve Haşıl Giderme

Boyamanın yapıldığı işlem ve aprelemenin yapıldığı işlem, ipliklerin ve kumaşların hazır duruma getirilmesi maksadıyla, haşıllama işleminden oluşan haşıl maddelerinin deşarjının önemi bulunmaktadır. Uygulanan bu süreç, tekstil atıksularındaki bulunan toplam kirliliğin miktarının %50'sini oluşturmaktadır. Boyama işlemi ve apreleme işlemi için temiz kumaş ve iplik hazırlamak maksadıyla sodyum hidroksit, klor, silikatlar, sodyum bisülfid ve deterjanlar, nişastanın suda çözünmesi amacıyla asitler ve enzimler kullanılmaktadır. Elyafın türü baz alınarak; kullanılacak kimyasal, suyun sıcaklık değeri ve temas süresinin miktarı değişmektedir. Yıkamanın yapılması atık miktarının %30 çoğalmasına neden olmaktadır. Boyama işleminden ziyade öncelikle haşıl maddelerinin kaldırılması önemlidir. Aksi durumda haşıl maddeleri boyanın elyaf tarafından adsorpsiyonunu ortadan kaldırır veya boyanın var olan renk yoğunluğunu ve tonunu değiştirmektedir (EPA 1996, EPA 2000, Birgül 2006).

1.2.3. Ağartma

Ağartma işleminde uygulanan kimyasallar, ipliklerin ve kumaşların renk oranının ve aynı zamanda kirlerinin kaldırılması nedeniyle kullanılmaktadır. Temel olarak tatbik edilen ağartma kimyasalları; yüksek oksitleyici maddelerden, sodyum hipoklorit yada hidrojen peroksit kimyasallarıdır. Yardımcı olan bu kimyasallar, yüksek derecede bu işlemde giderilen atıklar ile beraber deşarj edilmektedir. Bu ağartıcı kimyasallar başlıca pamuklu olan kumaşın ve ipliklerin ağartılma işleminde kullanılır (EPA 1997, EPA 2000). Ağartma işlemi üç temel aşamada yapılır;

1. Kumaş ve iplik, ağartma işleminde kullanılan kimyasallar, aktivasyon için kullanılan katkı maddeleri, stabilizatörler ve ağartma işlemi için gerekli olan maddelerle doyurulmaktadır.
2. Kumaşın ve ipliklerin gerekli sıcaklıkta gerekli süre içinde ağartıcı kimyasal ile temas işlemi sağlanır.
3. Kumaş ve iplik yıkanır ve sonrasında kurutulur (EPA 1997, Birgül 2006).

Tekstil içerikli endüstri atıksularındaki bulunmakta olan BOİ'nin ortalama %5'i ağartma işleminden oluşmaktadır (EPA 1997).

1.2.4. Merserizasyon

Malzemelerin özelliğinin gelişmesi amacıyla pamuk içeren iplikler veya pamuklu kumaşların işlenmesini içeren bir işlemdir. Pamuk içeren iplikler düşük seviyede sıcaklıkta (15°C) sodyum hidroksit çözeltisi içine bırakılır ve ardından alkalinite giderilmesi amacıyla çalkalama işlemi gerçekleştirilir. Pamuklu kumaş bu süreçte yıkanır ve sülfürik asit yada hidroklorik asit kullanılarak nötralizasyon gerçekleşir. Sonuç olarak çıkış suyunda yüksek deşarj önlenir. Merserizasyon işlemi kumaşa parlaklık kazandırma maksadıyla yapılmaktadır (Pekel 2009).

1.2.5. Boyama

Kumaşa, ipliğe renk verilme amacıyla bu işlem kullanılmaktadır. Boya işleminde çeşitli yollarla yeni boyalar, yardımcı kimyasal ilavesiyle yapılır. Boyamada çoğunlukla sıcak boya karışımlarında uygulanır. Boyamanın ardından uygulanan aşamalarda sürekli bazı boyar maddeler boya eriyiğinde kalacaktır. Ayrıca bu maddeler deşarj suyunda bulunacaktır. Proseste kullanılan ve kumaşa karışmamış boyanın miktarı %40 gibi çok yüksek bir orana sahip olabilmektedir. Fakat bu yüksek oran boyama işleminde gerçekleştirilmiş olan deneme ve uygulamalar yardımıyla %5 seviyelerine çekilebilir. Böylece maliyetten tasarruf sağlanır aynı zamanda çevresel etkisi azaltılabilmektedir (Birgül 2006).

1.2.6. Apreleme

Fiziksel özellikleri ve kimyasal karakterleri değişmiş olan kumaşın işlenme aşaması apreleme işlemi olarak adlandırılmaktadır. Apreleme ile kumaşın görünüş şekli, yumuşaklık miktarı, sağlamlık derecesi, pürüzsüzlük ve parlaklık düzeyi gibi özelliklerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi sağlanmaktadır. Kullanılan maddeler; nişasta (kola) ve dekstrin kolası, doğal ve sentetik balmumu, sentetik reçineler, amonyum ve çinko klorit, yumuşatma maddeleri ve muhtelif kimyasalları içerir. Bu çeşitli kimyasalların kullanılmasıyla aşınma özelliği düzeltilir, su geçirmeme, yanmama ve küf tutmama gibi özelliklerin kumaşta olması sağlanır (Pekel 2009).

1.3. Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Kirlilik Özellikleri

Tekstil endüstrisinde biyolojik olarak parçalanmayan veya biyolojik olarak parçalanamayan çeşitte bileşikler kullanılmaktadır. Atıksuda bulunan yabancı maddelerin birçoğu biyolojik parçalanabilir değildir. Ancak açık kanala yapılan deşarjlar, biyolojik parçalanma süresince kanalizasyondaki suyun oksijen miktarını, suyun kalitesi açısından istenen konsantrasyona indirebilmektedir. Aynı zamanda suyun kalitesinin etkilenmesine neden olabilmektedir. Kimyasal bileşiklerin ve suyun yüksek miktarlarda kullanılması ile, kayda değer seviyede aşırı kirlenmiş atıksuların meydana gelmesine kapı açar. Global olarak yılda 700000 ton boya üretimi gerçekleştiği yapılan araştırmalarla belirtilmiştir. Tekstil endüstrisinde bir ton ürün başına 200-350 m³ atıksu üretimi gerçekleşir, ortalama oluşan kirlilik her bir ton için 100 kg KOİ olarak belirtilmiştir (Verma ve ark. 2012).

Tekstil endüstrisinde, haşılların sökme işlemi, pişirilme işlemi, ağartılma işlemi, nötralizasyonu, boyanmaları, basma ve yıkama işlemleriyle yüksek miktarlardada su kullanılmaktadır. Bu sebeple meydana gelen atıklarla su debisinin yüksek değerlere ulaşabildiği bilinmektedir. Çeşitli organikler, ağır metaller, çözülmüş olan tuzlar, renk, bulanıklık içeren, yüksek pH'larda ve 60-70 °C'a ulaşabilen sıcaklık seviyelerinde alıcı ortamlara verilmekte olan bu sular öncelikli

olarak arıtma ihtiyacı gerektiren atıksulardır. Boyar maddeler ve kumaşların çeşidine ve özellikleri doğrultusunda boyama işlemi sırasında muhtelif yardımcı kimyasal maddelerin eklenmesi ile oluşan atıksuların arıtılması zorlaşmaktadır. Değişik yapıda olan yardımcı kimyasallar genel olarak uzun, çoklu aromatik olan halka, çoklu çift bağ ve 21 farklı fonksiyonel grupları içermesi sebebiyle biyolojik parçalanabilirlikleri yetersiz olan, dayanıklılık düzeyi yüksek ve kalıcı şekilde büyük oranda zehirli olan kimyasal yardımcı maddelerdir (Akın 2006). Çizelge 1.3’de tekstil endüstrisindeki atıksuların karakteristikleri gösterilmiştir.

Çizelge 1.3. Tekstil endüstrisinin farklı basamaklarında ana kirletici bileşenleri (Bahadır., 2012)

Proses	Kirleticiler	Atıksu Karakteristikleri
Haşılama	İplik atıkları ve nişasta	Yüksek BOİ, orta KOİ
Haşıl sökme	Enzimler, nişasta ve Amonyak	BOİ(%35-%50), yüksek KOİ
Piştirme	Dezenfektanlar, insektisit kalıntıları, NaOH, sabunlar	Yağ asitleri, %30 BOİ, Yüksek pH
Beyazlatma	Hidrojen peroksit, NaOCl, organikler	Yüksek pH
Merserizasyon	NaOH	Yüksek BOİ, yüksek pH, askıda katı madde
Boyama	Renk, metaller, sülfid, tuzlar, asidite/alkanite, formaldehit	Yüksek toksisite, BOİ(%6), yüksek çözünmüş madde, yüksek pH
Baskı	Üre, renk, metaller	Yüksek toksisite, yüksek BOİ, yüksek KOİ, yüksek çözünmüş katılar, güçlü renk, yüksek pH
Terbiye	Klorlanmış bileşikler, reçineler, asetat, çözenler, yumuşatıcılar	Düşük alkanite, düşük BOİ, yüksek toksisite

1.4. Renk

1.4.1. Rengin Tanımı

Renk organik olan bileşiklerin bünyesinde barınan kromofor grup olarak adlandırılan yapıların özellikleriyle ilişkili bir şekilde görünen ışık kaynağının dalga boyunda olan parçalarını yutmasıyla ve yansıtması neticesinde göz tarafından algılanan karakteristik bir rengin görülmesi olarak tanımlanabilir. Kromofor yapıların görünen ışığı meydana getiren dalga boyundaki absorpladığı bölümlere “absorplanan renk” güneş ışığını yansıtmasıyla oluşan kısımlara ise “komplementer renk” adları verilmektedir. Örneğin; kromofor gruplar sadece sarı-yeşil renge karşı gelen ışınlara ait dalga boyunu absorblarsa, diğer bütün renklere karşı gelen dalga boylarını yansıtacağından menekşe renkli olarak görünecektir. Bu durumda göze çarpan renk (komplementer renk) absorblanmayan kısımlarının bıraktığı etkidir (Vigo, 1994; Sevimli, 2000).

Bir madde ne kadar düşük konsantrasyonda ne kadar fazla ışık absorplayabiliyorsa veya maddeye bağlı bir sabit olan ekstinksiyon sabiti ne kadar büyükse, bu maddenin renk şiddeti o kadar fazladır. Benzer durumda bir maddenin değişik konsantrasyondaki iki çözeltisinden konsantrasyonu yüksek olanın renk şiddeti daha fazladır. Şiddet, yüzey tarafından yansıtılan beyaz ışıkla ters orantılıdır (Gönder, 2004).

1.4.2. Rengin Önemi

Tekstil endüstrisinin tercihlerine bağlı olarak kolektif veya bağımsız çalışmakta olan kumaş boyama tesislerinin atıksuları kirlilik açısından kayda değer problemlere neden olmaktadır. Boyama işleminin yapıldığı hanelerde kullanılmış olan boyar maddelere, kumaşların çeşitlerine ve boyamanın hangi şartlarda yapıldığına göre muhtelif katkı maddelerinin ilave edilmesi, arıtma işlemlerini zorlaştırmaktadır (Akgün, 1999; Köklü, 2004).

Renk, tekstil endüstrisinde atıksuların belirleyici kirletici parametrelerinden bir tanesidir. Boyar madde içeren renkli sular güneşin ışıklarının

suya geçisini önleyerek sucul ortamdaki fotosentezin aktivasyonunu azaltıp, sudaki çözünmüş oksijen miktarını düşürdüğünden atıksulardan boyar madde giderimi yapılmadan deşarj edilmesi sucul ortamdaki dengenin sarsılmasına aynı zamanda sucul ortamdaki organizmaların ölmesine sebep olur (Ölmez, 1999; Köseoğlu, 2004). Dahası boyar madde içeren atıksuların bir takım organizmaların dokularında toplanması toksik etki ve kanserojenik etki oluşma olasılığını da oluşturmaktadır. Dolayısıyla boyar maddeleri içeren tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksulardan renk giderimi çevresel ve ekolojik olarak önem arz etmektedir. Fakat karmaşık olan kimyasal yapıları ve sentetik olan özellikleri sebebiyle, boyar maddenin giderilmesi işlemini güçleştirmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.4.3. Su İçerisindeki Rengin Tanımı

Yüzey sularının büyük kısmı, bataklığın olduğu alanlarda beslenen yüzey sularının renkli olduğu bilinmektedir. Bu sebeple rengin gideriminin yapılmadan evsel olarak ve endüstriyel olarak kullanılmasına izin verilmememlidir. Sularda renk oluşumuna, bitkiler, bitki kabukları, bitkilerin çürümüş artıkları ve organik maddelerin çürümesi sebep olmaktadır. Bu renk oluşumunun nedeni genellikle askıda olan katı maddelerdir. Askıda olan katı maddelerden kaynaklanan renge “Görünen renk” denmektedir. Suyun gerçek olan renk miktarını anlamak için askıda olan katı maddelerin tamamıyla giderilmesi gerekir (Köklü, 2004).

1.5. Boyar Madde

Boyarmaddelerin sınıflanırılmasında sınıflandırma boyama özelliğine göre yapılmaktadır. Kısa tabirle elyafı hangi yöntemle boyadığına bakılmaktadır (Bahadır., 2012). Çizelge 1.4’de çeşitli tipteki boyarmaddelerin içerikleri gösterilmiştir.

Çizelge 1.4. Çeşitli tipteki boyarmaddelerin içerikleri (Bahadır., 2012).

Boyanın Türü	Atıksuyun İçerisinde Bulunan Bileşim Çeşitleri
Direkt olan Boyalar	Boyar madde, mirabilite, tuzlar, NaCO_3 , yüzey aktif maddeler
Reaktif Boyalar	Boyar madde, NaOH , NaPO_4 , NaHCO_3 , mirabilite, üre, yüzey aktif madde
Asidik olan Boyalar	Boyar madde, mirabilite, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CH_3COOH , H_2SO_4 , yüzey aktif madde
Asidik Mordan Boya	Boyar madde, CH_3COOH , mirabilite, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, yüzey aktif madde
Metal Kompleks Tuz Boya	Boyar madde, H_2SO_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{NAO}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, mirabilite, yüzey aktif madde
Katyonik olan Boyalar	Boyar madde, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NAO}_2$, NaCO_3 , $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$, yüzey aktif madde
Sülfür içeren Boyalar	Boya, Na_2SO_3 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{NAO}_2$, mirabilite
Vat Boyalar	Boya, NaOH , NaHS , mirabilite
Naphtol Boya	Boya, NaOH , HCl , NaNO_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, yüzey aktif madde
Dispers Boyalar	Boya, taşıyıcı (çeşitli),hidrosülfid, yüzeysel aktif madde
Pigment	Pigment, amonyum, sodyum alginat, reçine, mineral yağlar

1.5.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmaddelerin molekül hali minimum bir adet tuz oluşturan grup taşımaktadır. Boyarnaddenin sentezlenmesi esnasında kullanılmış olan başlangıç maddeleri su ortamında çözündürme grubu içermediğinde, bu grubu boyar madde molekülüne daha sonra eklenmesi suretiylede çözünürlük olayı gerçekleştirilebilmektedir. Suda çözünebilen boyarmaddeler, anyonik suda çözünebilen boyarmaddeler, katyonik suda çözünebilen boyarmaddeler ve zwitter iyon karakterli boyarmaddeler olmak üzere üçe ayrılırlar (Koca., 2006).

1.5.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Tekstil endüstrisinde ve başka endüstrileriyel tesislerde kullanılmakta olan suda çözünemeyen boyarmaddelerin muhtelif sınıflara ayırmak mümkündür. Bu sınıflar substratta çözünen boyarmaddeler, organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler, geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler, polikondensasyon boyarmaddeler, elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler ve pigmentler (Birgül., 2006).

1.6. Tekstil Atıksularından Renk Giderim Yöntemleri

Konvansiyonel renk giderme yöntemleri, fizikokimyasal işlemler, kimyasal işlemler ve biyolojik işlemleri içermektedir. Bunlarla birlikte sonokimyasal işlemler ve ileri oksidasyon proseslerinde son zamanlarda tercih edilmiş olan yöntemlerdendir. Renk giderim metodu seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar ise; çamur oluşum miktarı ve bertaraf edilmesinin maliyeti, işletmenin profesyonelliği, işletmenin bakım ihtiyaçları, uzun süreli sistem güvenilirliğinin olması ve sistemin toplam maliyetidir (Birgül., 2006, Pekel., 2009).

1.6.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Çizelge 1.5’de literatürde kullanılan biyolojik arıtma proseslerine ve verimlerine yer verilmiştir.

Çizelge 1.5. Literatürde renk gideriminde kullanılan biyolojik arıtma prosesleri ve verimleri (Bahadır., 2012).

Boyanın çeşidi	Çalışma Şartları	Sonuçlar
Reaktif olan boya	Anaerobik	%80 rengin giderilmesi
Azo boyalar	Karaturp peroksidaz	Degradasyon hızı atıksuyun pH seviyesine bağlıdır.
Kristal violet boyalar	Beyaz kırmızı fungus	N-dimetilasyon ile yıkım
Pamuklu işlem yapan tekstil endüstrisi tarzında sentetik olan atıksu	Anaerobik ve aerobik sıralı reaktörlerden oluşan sistem	Anaerobik reaktörde 2,8 gün hidrolik bekleme süresi (HBS) ve 1,13 kg/m ³ .gün'lük organik yükleme hızı ile %67 KOİ giderimi ve %100 renk giderimi. Aerobik reaktörde ise 10 gün HBS ve 0,104 kg/m ³ .gün'lük organik yükleme hızı ile %77 KOİ giderimi gözlenmiştir.
Konsantre boya atıkları	Anoksik/biyolojik kesikli sistemler	anoksik fazda renk verici maddeler fakültatif m.o tarafından parçalanmakta, aerobik fazda ise parçalanmış ürünler biyolojik olarak indirgenmektedir.

1.6.1.1. Aerobik Yöntem

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular, pH değişimlerine hassasiyeti yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerinde kayda değer problemlere sebep olmaktadır. Endüstriden kaynaklanan atıksuların arıtılmasında sık kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemler, tekstil atıksularının arıtılmasında yeterli olmamakta, biyolojik olarak ayrışmamaktadır (Aulia., 2010).

1.6.1.2. Anaerobik Yöntem

Anaerobik arıtımın birinci aşamasında asidojenik bakteriler; karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük olan ara ürünlere dönüştürür. Oluşan fermentasyon ürünleri ardından asetat bakterileri tarafından kullanılır. Bunun sonucunda asetat, karbondioksit ve hidrojen açığa çıkar. Son olarak metan bakterileri asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Bunun sonucunda metan içeren biyogaz açığa çıkar. Açığa çıkan metan gazı anaerobik parçalanma testlerinde parçalanabilirliğinin ölçülmesinde kullanılır (Aulia., 2010)

1.6.1.3. Biyosorpsiyon

Suyun içerisindeki kirleticilerin mikroorganizmalar tarafından kullanılmak maksadıyla adsorbe edilmesine biyosorpsiyon adı verilmektedir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular boyarmadde içeriğinden dolayı toksijenik olduğundan biyosorpsiyon prosesi avantajlı olmaktadır (Kocaer., 2002).

1.6.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri**1.6.2.1. Koagülasyon-Flokülasyon**

Kimyasal olarak yapılan koagülasyon işlemi; ön arıtma, temel arıtma ve ileri arıtım teknikleri açısından atıksulardan rengin giderilmesi için kullanılan bir arıtma tekniğidir. Yumaklaştırma işlemi genel olarak $FeCl_3$ ya da $AlSO_4$ tuzları kullanılarak gerçekleştirilir. Yumaklaştırma işleminde problem meydana gelirse sisteme dışarıdan anyonik, katyonik veya iyonik olmayan organik bir takım polimerler eklenmektedir. Fakat proses sonucunda oluşmuş olan atık çamurun toksik içermesi kayda değer dezavantajlardan birisidir. Çamurun oluşması dezavantaj kabul edilmesine karşın, koagülasyon ve flokülasyon prosesleri vazgeçilmez arıtma teknikleridir. Polielektrolitlerin eklenmesi flok oluşumuna yardımcı olmaktadır. Polielektrolitler ağır polimerler olarak bilinirler. Adsorplanabilir yapıdadırlar ve düşük dozlarda (1 mg/L, 5 mg/L) etkilidirler. Polielektrolitler pH değişimlerinden etkilenmezler ve kirli suda koagülant görevi

üstlenirler. Suda yüksek konsantrasyonlarda iyonlar üreterek polimer ve elektrolit özelliği göstermektedir. Büyümüş floklar, flok başlama hızını arttırarak, renk giderim masrafını azaltır (Bidhendi ve ark., 2007).

Çizelge 1.6. Kimyasal koagülantların etkilerine göre kategorizasyonu (Verma ve ark. 2012).

Kimyasal koagülantlar		
Hidrolize metalik tuzlar	Ön hidrolize edilmiş metalik tuzlar	Sentetik katyonik polimerler
Ferrik klorür	Polialiminyum klorür	Aminometil poliakrilamid
Ferrik sülfat	Poliferrik klorür	Polialkilen
Magnezyum klorür	Polialiminyum sülfat	Poliamin
Alüm	Polialiminyum ferrik klorür	Polidialildimetil amonyum klorür

Doğal koagülantların moleküler ağırlığının yüksek olması sebebiyle ve uzun zincirli yapılı olmasından dolayı çok sayıda adsorpsiyon yerlerine sahiptir. Adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu, iki zıt yüklü iyonların sorpsiyonunu gösterir, partikül içi oluşan köprüler koagülantın polisakkarit zinciri partikülleri adsorpladığında oluşur (Miller ve ark 2008).

Koagülasyon işlemi ve flokülasyon işlemi endüstrilerden kaynaklanan atıksuların arıtımında çoklu disiplinli arıtma teknikleridir ve askıda olan katı maddelerin giderilmesinde, organik maddelerin gideriminde kullanılan yöntemlerdir. Koagülantların yetersiz olduğu durumlarda ise yardımcı kimyasallar kullanılarak yumaklaştırma işlemi desteklenmektedir. FeSO_4 ile kireç kullanılmasıyla pH'ın 9,5 dan büyük olduğu atıksularda %80 renk gideriminin olduğu görülmüştür (Tünay ve ark. 1996).

Çeşitli boya sınıfları (disperse, direkt ve asit boyalar) üzerinde alüminyum yada demir elektrotlar kullanılarak yapılan elektrokimyasal işlemler renk gideriminde iyi sonuçlar vermiştir (Tincher., 1989).

1.6.2.2. Kimyasal Oksidasyon

Oksidasyon yöntemi kimyasal metotlar kullanılarak yapılan en yaygın proseslerden birisidir. Yaygın olmasının en büyük nedeni uygulamanın basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucunda boyar madde molekülündeki aromatik halkalar kırılarak boyarmadde giderimi sağlanır (Aulia., 2010).

1.6.2.3. Ozonlama

Ozon, oksijen atomunun allotropudur. Normal koşullar altında gaz formunda olmaktadır. Kendine has bir kokusu aynı zamanda mavimsi bir rengi vardır. Ozon birçok çözücüde çözünebilmekte, kararlı veya orta kararda çözelti oluşturabilmektedir. Kararlılığı metal iyonlarının varlığından etkilenmektedir (Bahadır., 2012).

Ozon oksidasyonu, direkt olarak ozon reaksiyonları ile $OH^\cdot$ radikalleri gibi ikincil oksitleyicilerle olan reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. Pratik olarak doğrudan ve dolaylı oksidasyon reaksiyonları beraber oluşmakla birlikte sıcaklık, pH ve oksitlenen materyalin cinsi gibi bir takım faktörlere bağlı olarak bu reaksiyonlardan biri daha baskın olarak gerçekleşmektedir (Bahadır., 2012). Çizelge 1.7’de farklı tekstil atıksularının ozon oksidasyon ile renk giderimi çalışma koşulları ve elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Çizelge 1.7. Tekstil Atıksularının Ozon Oksidasyon Yöntemi İle Renk Giderimi Çalışma Koşulları Ve Elde Edilen Sonuçları (Bahadır., 2012).

Atıksuyun Karakteristiği	Çalışma Koşulları	Sonuç
Reaktif siyah 5 (RB5), direk kırmızı 28 (DR28) ve bazik yeşil 4 (BG4) içeren atıksu	Yarı kesikli reaktör (500 ml) kullanıldı. Boyaların konsantrasyonu RB5, DR28, BG4 için sırasıyla 90-225 mg/L, 12,5-75 mg/L, 5-12,5 mg/L'dir. Çalışma pH'ları 6,5; 6,9; 3,7'dir. Başlangıç ozon konsantrasyonu 24-30 mg/L, ozon-oksijen akışı 0,5 L/dk	Ozonlama ara ürünleri; fenoller kinonlar, hidrokinonlar, ftalik, mukonik fumarik, malik asitlerdir. Bu ürünler 25 dk sonra tamamen yok olurlar. Sülfat ve nitrit iyonları, elementel azot, oksalik ve formik asitler gibi final ürünler oluşur. 1-2 dakika sonra renk giderildiği görülmüştür.

1.6.3. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

1.6.3.1. Membran Prosesler

Membran proses tekniği boyama işlemi sırasında elyaf tarafından emilmeyen boyaların, boyama işeminde kullanılmakta olan kimyasalların, kullanılan suyun yeniden kazanılmasını sağlama sebebiyle kullanılan bir tekniktir. Membran tekniğinde, arıtma işlemi bitmiş su akımı ve derişik akım olmak üzere iki akım bulunmaktadır. Arıtımı bitmiş olan su tekrar proseste kullanılabilir durumda iken, konsantre atıksu ileri arıtma teknikleri sonucunda kullanılabilir. İleri arıtma tekniği uygulanmazsa diğer bir seçenek olarak deşarj edilebilmektedir. Membran proseslerde renk giderilmesi uygun membran teknolojisinin seçilmesi, boyanın çeşidi, istenen deşarj konsantrasyonu gibi parametrelere göre değışebilmektedir (Şahin 2006).

Endüstrilerden kaynaklanan atıksuların karakteri, seçilecek olan membranın filtre özellikleri aynı zamanda gözeneklilik miktarını belirlemektedir. Bu teknolojinin en temel dezavantajı ise maliyetinin yüksek olması, membran tıkanıklıklarının sıklığı ve konvansiyonel ön arıtmadan farklı bir ön arıtma gerektirmesidir (Robinson ve arkadaşları 2001, Akbari ve arkadaşları 2006). İlk yapılması gereken ön arıtma atıksudan askıda olan katı maddelerin giderilmesidir. Bu işlem membranda oluşacak tıkanmaları önlemeye yardımcı olmakta ve membranın ömrünü uzatmaktadır (Verma ve arkadaşları 2012).

1.6.3.2. İyon Değişimi

Tekstil endüstrisinde boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştirici reçinelerin kullanılması yaygın bir yöntem değildir. Bu durumun en önemli nedenlerinden birisi iyon değiştiricilerinin çok az sayıda boya türünü giderdiği düşüncesidir. Fakat araştırmalar iyon değiştirici reçinelerin birçok boyarmadde türünü giderebildiğini göstermiştir. Kullanılan bu yöntemlerde atıksu iyon değiştirici reçinelerden geçerek anyonik ve katyonik boyalar tutulmaktadır. Kullanılan bu yöntemin en önemli avantajı reçinelerin rejenerasyon ile temizlenip tekrar kullanılabilmesidir. Kayda değer bir dezavantajı ise prosesin maliyetidir. İyon değiştirme prosesi dispers boyalarda etkili değildir (Robinson ve diğ., 2001).

1.6.3.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi, renk giderime işlemi için etkili yöntemlerden birisidir. Boyar madde tarzında biyolojik ayrışması zor veya mümkün olmayan organik bileşiklerin atıksudan deşarjı adsorbanların yüzey kısımlarına tutunma işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Renk giderime işleminde adsorpsiyon yöntemi muhtelif boyar maddelerin adsorban ile emilimine dayanmaktadır. Boyanın ve adsorbanın etkileşmesi; adsorban yüzeyinin alanı, partikülün büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi fiziksel ve kimyasal koşullardan etkilenmektedir (Anjaneyulu ve arkadaşları 2005), Patel ve Vashi 2010, Verma ve arkadaşları 2012). Adsorban

seçiminde belirleyici olan şey yüksek emilim özelliği, hedef bileşiğin kapasitesi ve adsorban jenerasyonuna dayanmaktadır (Karcher ve arkadaşları 2002).

Yaygın kullanılmakta olan adsorban madde aktif karbondur. Ayrıca aktif kömürler, silika jeller, boksit, odun selüloz dan üretilen maddeler, zeolitler, bentonit ve odun külü gibi kısa sürede ve kolay üretilen maliyeti düşük adsorban maddeler de renk giderilmesi amacıyla kullanılan malzemelerdir (Slokar ve arkadaşları 1998, Walker ve Weatheny 1997, Pala ve Tokat 2002).

Adsorbanın verimliliği, doğrudan karbona ve atıksuyun içeriğine ve karakterine bağlı olmaktadır (Robinson ve arkadaşları 2001). Dezavantajları ise yüksek onarım maliyeti ve bakım maliyetinin olmasıdır (Verma ve arkadaşları 2012).

Kuvvetli asitler ve reaktif özellikleri olan boyar maddeler su ortamında iyi çözünmesi sebebiyle adsorpsiyon işlemi ile atıksudan deşarjı zordur. Bu nedenle asit, reaktif, bazik boyar maddelerin atıksudan giderimi işleminde iki aşamalı işlem tatbik edilmektedir. Adsorpsiyon işleminin birinci kademsinde adsorbant seçimi için geniş yüzey alanına sahip olan ve aynı zamanda anyonik polimerler kullanılmaktadır. İkinci kademsinde atıksu kuvvetli olmayan bazik iyon değiştirici reçinelerden geçirilmektedir. Dispers özellik gösteren boyalar gibi suda çözünmeyen boyarmaddelerde kullanılan bu yöntem yeterli olmamaktadır. Reaktif, direk, sülfür ve asit boyarmaddeleri içeren atıksuların gideriminde modifiye edilmiş selüloz da kullanılabilir. Aktif karbon adsorbanı, diğer özellikte bütün boyar maddeler için çok iyi sonuçlar göstermektedir. Maliyeti yüksek olması nedeniyle, aktif karbona alternatif olarak verimli olmasa da odun kömürü, kullanılabilir (Southern., 1995).

Reaktif boyar madde ile boyama işlemi yapılmakta olan bir tekstil endüstrisinin biyolojik arıtmada çıkışından alınan numunelerin üzerinde yapılan deneylerde 2 g/l'lik granül yapıda aktif karbon uygulanmasıyla %80'lik bir renk giderim verimine ulaşılmıştır (Slokar ve ark., 1998).

1.7. Adsorpsiyon Teorisi İle İlgili Genel Bilgiler

Adsorpsiyon; bir kirleticinin adsorbent tarafından emilmesi, adsorbentin yüzeyinde artması, moleküllerin yüzryde birleşmesidir. Adsorpsiyon havadaki ve sudaki kirletici maddelerin aktif karbon adsorbantıyla adsorpsiyonu, kirlenmiş havanın veya atıksuların iyileştirilmesi üzerine uygulanan bir işlemdir (Türkyılmaz., 2011).

Adsorpsiyon toksikojenik ve biyolojik parçalanmaya dirençli kirleticilerin sudan giderilmesinde çok etkili bir yöntemdir. Özellikle biyolojik olarak parçalanması mümkün olmayan kirleticilerin giderilmesinde alternatif bir prosestir (Türkyılmaz., 2011).

Adsorpsiyon kirleticilerin faz değişimiyle meydana gelir. Partiküllerin parçalanmasına ve form değiştirmesine gerek yoktur. Bu yöntem askıda katı madde, koku, organik maddeler, ağır metal ve boyar madde gibi kirletici maddelerin giderilmesinde etkili bir işlem olarak görülmektedir (Wong et al., 2004). Adsorpsiyon su kütlesi fazla olan tesislerde konsantrasyonu küçük kirleticilerin giderilmesinde etkili bir yöntemdir (Aksu ve Akpınar., 2001).

1.7.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon prosesi fiziksel olan adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olarak üç farklı şekilde yapılabilir. Bu üç farklı adsorpsiyon çeşidi kullanılan sistemlerde aynı anda gözlemlenebilir ve kullanılabilir (Pattersen ve Murray, 1970).

1.7.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Kirleticiler adsorbent yüzeyine Van Der Waals çekim kuvvetiyle veya moleküller arasındaki çekim kuvvetiyle bağlanır. Polar ve apolar yüzeylerde adsorpsiyon meydana gelebilir. Fiziksel adsorpsiyonda kirletici ve adsorbent arasındaki bağ kimyasal adsorpsiyonda gerçekleşen bağa göre daha zayıftır. Fiziksel adsorpsiyonda kirleticilerin yüzeyden ayrılması daha kolaydır. Yüzeyden

ayrılma işlemi bir başka taneciğin yerine geçmesiyle meydana gelir. Bu olay fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayıran en önemli unsurdur (Türkyılmaz., 2011).

Bazı moleküllerde elektronların atom çevresindeki yayılışı simetrik değildir. Yani molekülün bir tarafı negatif, bir tarafı pozitif ise bu formdaki moleküllere polar moleküller denir. Yüzeyi polar olan katı formdaki adsorbent ile polar sıvı formdaki veya gaz adsorbat arasındaki çekim kuvveti, pozitif ve negatif olan yükler arasındaki çekim kuvvetlerine dayanmaktadır. Polar bir yüzeye sıvının adsorpsiyonu, sıvı içerisindeki moleküllerin yüklenme durumundan rahatlıkla etkilenebilir. Bazı iyonlar (hidrojen iyonları, hidroksi iyonları, tuzlardan gelen iyonlar) yüzeyde adsorpsiyona uğrar ve sıvının adsorplanan miktarının değişmesine neden olur (Türkyılmaz., 2011).

Bazı moleküllerde atomlar arasındaki oluşan bağ ise simetriktir. Bu tarzda moleküllerde kutup yoktur. Bir başka deyişle apolar molekül denilmektedir. Yakıt olarak kullanılan petrol buna örnektir. Apolar moleküller arasındaki bağda elektrik yükleri yoktur. Bu sebeple moleküller arasındaki çekimi tanımlamak zordur (Türkyılmaz., 2011).

Polar yapılar ve apolar adsorpsiyon sistemleri seçimli davranırlar. Bundan dolayı en kullanışlı adsorpsiyon verimini aynı çeşit olan adsorbent-adsorbat sistemleri verirler. Örnek olarak elektrik yükünün birbirine benzeyen yapıda olması, endüstride, ayırma veya saflaştırma prosesleri açısından verimliliği büyük ölçüde artırarak önemli fayda sağlar (Pattersen ve Murray, 1970).

1.7.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon adsorbe edilen molekül ve adsorpsiyonu sağlayan maddenin arasında meydana gelen kimyasal etkileşim ile olur. Fiziksel adsorpsiyon ile karşılaştırsak daha kuvvetli ve etkili bir adsorpsiyondur. Meydana yüksek ısı açığa çıkmaktadır. Adsorplanan ürünün ayırmak hangi fazlar arasında olursa olsun zordur. Bunu gerçekleştirmek için büyük enerjiye ihtiyaç duyulur. Kimyasal

adsorpsiyon, çoğunlukla tersinmez ve düşük gaz basıncında gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon, daha çok katı-gaz, katı-sıvı olan faz sistemlerinde görülen bir olaydır (Pattersen ve Murray, 1970).

1.7.1.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin yardımı ile yüzeyde bulunan yüklü bölgelere iyonik adsorbatların tutunması ile gerçekleşmektedir. Bu durumda adsorbatların ve adsorbentlerin iyonik güçleri ve tanecik büyüklükleri önemlidir. İyonların eş yüklü olduğunu kabul edersek daha küçük olan yüzeye tutunacaktır (Türkyılmaz., 2011).

1.7.2. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta olan ortam koşullarında adsorban ile adsorplanan madde ve denge değişimi arasında oluşan bağıntıya adsorbsiyon izotermi adı verilir. Bu bağıntıyla oluşan adsorpsiyon izotermi aktif karbon ne kadar molekülü adsorplayacağı konusunda bize öngöründe bulunma imkanı vermektedir. Adsorplanacak kirleticinin miktarı kirleticinin özelliklerine derişimine ve sıcaklığına bağlıdır (Orbak., 2009).

1.7.2.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi belirli miktarlarda adsorban aracılığıyla adsorplanmış maddenin miktarını ilk olarak konsantrasyon ile birlikte artar. Ardından katı formda olan yüzeyin gaz formda olan moleküller tarafından doymasıyla yavaşlar. Freundlich izotermi, suda ve atık suyun işlenmesi amacıyla kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakterterlerini göstermek maksadıyla kullanılmaktadır. Freundlich izotermi matematiksel olarak aşağıdaki şekilde formülize edilmektedir.

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{1/n} \quad (1.1)$$

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

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneyssel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (l/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınarak doğrusal hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.2)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiklendirilmesiyle oluşan doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. “n” değerinin 1’den büyük olarak bulunması adsorpsiyon iş leminin elverişli olduğunu göstermektedir (Balcı., 2007).

1.7.2.2. Langmuir İzotermi

Yaygın olarak kullanılan Langmuir izotermi 1919 yılında Langmuir tarafından geliştirilmiştir (Langmuir, 1916). Bu izoterm, adsorbentin yüzeyinde adsorplayıcı noktaların bulunduğunu kabul eder. Her adsorplayıcı noktanın bir molekül adsorplayacağını farz ederek oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında bir tabaka olacağını açıklar. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat konsantrasyonunun artması ile doğrusal olarak artış gösterir. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Bu durumdan itibaren adsorbe edilen adsorbat miktarı sabitlenir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tek düze dağılım gösterir (Benefield ve ark., 1982). Langmuir modelinin 4 farklı eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{maks}} + \left(\frac{1}{q_{maks}} \right) C_e \quad (1.3)$$

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

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı(mg/gr)

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (l/mg)

q_{maks} : Adsorbentın maximum adsorplama kapasitesi (mg/g)

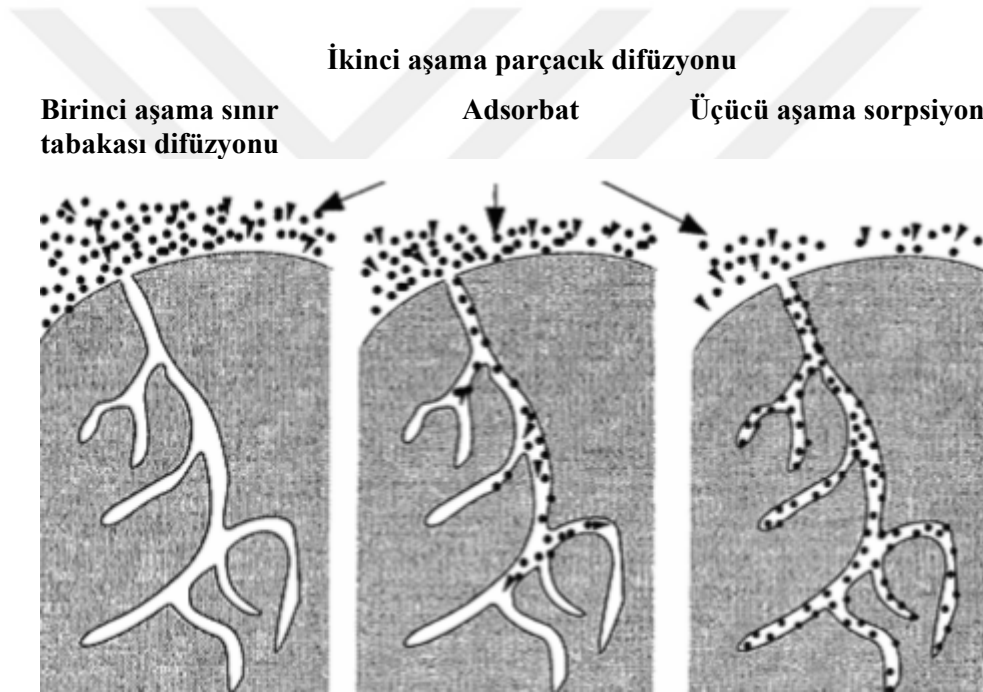
Birinci eşitlikte C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiğe geçirilmesi elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından sırasıyla q_{maks} ve K_L değerleri hesaplanır. İkinci eşitlikte $1/q_e$ nin $1/C_e$ ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun kesim noktasından ve eğiminden sırasıyla $1/q_{maks}$ ve K_L değeri bulunur. Üçüncü eşitlikte q_e nin q_e/C_e ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun kesim noktasından ve eğiminden q_{maks} ve K_L değerleri hesaplanır. Dördüncü eşitlikte q_e/C_e nin q_e ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından sırası ile K_L ve q_{maks} değerleri hesaplanır (Itodo ve ark., 2009).

Langmuir izotermi adsorbentın yüzey kısımlarında adsorplayıcı alanların bulunduğunu kabul eder. Adsorplayıcı olan her bir kısmın bir adet molekül adsorbe ettiğini farz ederek oluşmuş olan tabakada bir molekül genişliğinde tabaka olacağını belirtir. Bu izotermde adsorpsiyon işlemi adsorbatın derişiminin artmasıyla doğrusal bir şekilde artışların olduğunu göstermektedir. Dengenin olduğu zaman içerisinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi gerçekleşir. Böylece adsorbe edilmiş adsorbat miktarı da sabitlenmiş olmaktadır. Bu izotermde adsorpsiyonun enerjisi sabit bir dağılım göstermektedir (Balcı., 2007).

1.7.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun kineetiğinin doğru olarak anlaşılabilmesi için adsorban ile adsorbentın temas süresi tespit edilmelidir. Adsorpsiyonun aşamalarının iyi olarak anlaşılabilmesi için adsorpsiyonun kinetiğinin araştırılması çok önemlidir. Adsorpsiyon prosesi dört basamakta gerçekleşir (Sawyer ve McCarty, 1978; Chu ve Chen, 2002; Keskinan ve diğ., 2003).

1. Adsorbat, adsorbenti içine alan bir film katmanının sınırına doğru difüzyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon prosesi esnasında belirli bir hızla karıştırma işlemi yapılırken bu aşama dikkate alınmaz.
2. Sınır tabakası difüzyonu: Film tabakasına gelmiş olan adsorbat buradaki hareketsiz bölümden ilerleyerek adsorbentin por yapısına nüfuz eder.
3. Parçacık içi difüzyon: Bu aşamada adsorbat adsorbentin gözeneklerindeki boşluklarda hareket etmek suretiyle tutunacağı yüzeye doğru ilerler.
4. Sorpsiyon: Bu aşamada adsorbat adsorbentin gözenek yüzeyine tutunur.



Şekil 1.1. Adsorpsiyon Mekanizması (Balcı., 2007).

1.8. Adsorbentler**1.8.1. Aktif Karbon**

Aktif karbon karakterize edilemeyen yüksek gözenek yapısına ve geniş yüzey alanına sahiptir. Bütün bu özellikleriyle karbonlu malzeme olarak tanımlanmaktadır (Orbak., 2009).

Aktif karbon gözeneklerinin hacmi genellikle 0.2 cc/g'den büyük ve yüzey alanı 400 m²/g' dan yüksek olmaktadır. 3 angstrom ile 3000 angstrom arasında gözenek çapı bulunmaktadır. Farklı çeşitlerde malzemeler kullanılarak laboratuvar şartlarında aktif karbon üretilmektedir. Genellikle sıklıkla kullanılan ticari amaçlı aktif karbonun hammadde kaynakları kömür, linyit, turba, odun ve Hindistan cevizinin kabuğudur. Bu tip malzemeler kullanılmasıyla üretilen aktif karbonların yüzey alanı 500-1500 m²/g seviyelerinde olmaktadır (Orbak., 2009).

Aktif karbon değerli bir adsorbenttir. Aktif karbonun kullanılan diğer adsorbentlerden farkı gözenek yapısı ve çeşitli yüzey alanlarında olan varyasyonlarıdır. Ek olarak adsorpsiyon mekanizmasının temelinde van der Waals bağlarına dayanır. Bu sebeple yenilenme için ihtiyaç olan enerji kullanılan diğer adsorbentlere göre düşüktür (Orbak., 2009). Toz aktif karbon granül yapıdaki aktif karbona göre daha yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Ancak toz aktif karbonun sıvı fazdan ayrılmasının zor olmasından dolayı atıksu arıtımında çoğunlukla adsorpsiyon kolon sistemlerinde aktif karbon granüler yapıda kullanılır.

1.8.2. Maghemite ile Kaplanmış Toz Aktif Karbon

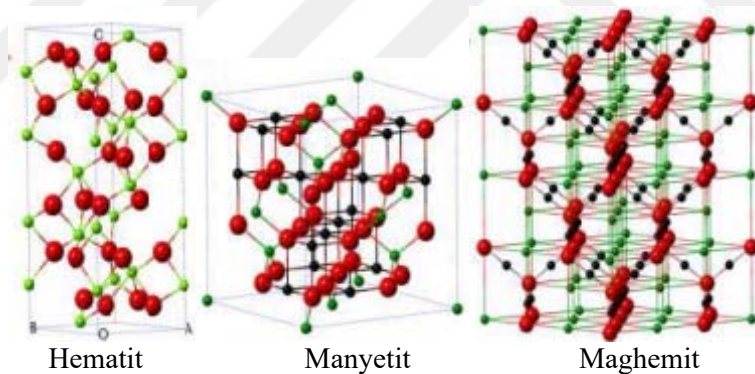
Manyetik nano partiküller yüksek sorpsiyon özelliğinden dolayı, spesifik yüzey alanlarından dolayı son yıllarda kirletici materyallerin adsorpsiyon prosesi ile sulardan giderilmesinde ön plana çıkmıştır (Balcı ve ark. 2018).

Bu manyetik nano partiküller adsorpsiyon işleminin bitmesiyle uygulanacak olan bir manyetik alan ile sıvı fazdan rahatlıkla alınabilmektedir. Ek olarak bu partiküller bir yüzey kaplayıcı olarak kullanılabilir. Bu işlem kaplanan malzemeye yüksek bir yüzey alanı kazandırmakta böylece malzemenin

adsorpsiyon kabiliyetini de arttırmaktadır (Balcı ve ark. 2018). Toz aktif karbon manyetik özellik gösteren nano materyaller ile belirli ölçülerde kaplanması sonucu oluşan kompozit malzeme manyetik özellik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergileyebilmektedir.

1.8.3. Maghemite ve Magnetite

Demir oksitler değişik manyetik özellikte ve değişik kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır. Bu demir oksitlerin en önemlileri; Fe_xO (vustit), Fe_3O_4 (manyetit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit)'dir. Demir oksitler farklı kimyasal bileşenlere ve manyetik özelliklere sahiptir. Bulk halde ferrimanyetizma gösteren Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ (M=Co, Ni, Mn vb.) gibi oksitler nanoboyutta süper manyetizma gösterirler. Şekil 1.2'de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), Fe_3O_4 (manyetit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) kafes yapıları gösterilmiştir (Ercan., 2019).



Şekil 1.2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), Fe_3O_4 (manyetit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) kafes yapıları (Ercan., 2019).

Demir oksit bileşikleri oksidasyon reaksiyonuna karşı az duyarlıdır. Bu sebeple kararlı yapıda manyetik özelliklerini koruyabilmektedirler. Manyetit (Fe_3O_4) ile maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) daha sık kullanımı olan demir oksit bileşikleridir. İkisi de benzer fiziksel özelliğe sahip maddelerdir. Ancak maghemit demir oksitinin manyetik özelliği manyetite göre daha zayıftır. Maghemit yalnızca Fe^{3+}

iyonlarından meydana gelmektedir. Kristal olarak yapısında Fe^{+3} iyonlarının bir kısmı tetrahedral diğer kısmı ise oktahedraldir. Manyetit ise ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), 2:1 oranında Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonları tarafından oluşmaktadır. Fe^{+3} iyonları yarısı tetrahedral geometride diğer yarısı oktahedral ve Fe^{+2} iyonlarının hepsi oktahedral geometriden oluşmaktadır (Brabers,1995; Cornell,1996).

Manyetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) gibi nano partiküller, spesifik büyüklükte yüzey alanları, yüksek manyetizasyon doygunluğu ve oldukça fazla aktif sorpsiyon sitlerinden dolayı kirleticilerin atıksulardan adsorpsiyon yoluyla gideriminde kullanılmaları son yıllarda bilim dünyasında öne çıkan konular arasına girmiştir (Kang ve Kim, 1998).

Manyetik nano partiküller manyetik özelliklerinden dolayı adsorpsiyon süreci sonunda manyetik bir alan uygulanarak atıksudan kolaylıkla ayrılabilir. Manyetik nano partiküller aynı zamanda başka malzemelerde yüzey kaplayıcı olarak da kullanılmaktadır. Bu uygulama kaplanan malzemeyi yüzey alanı ve aktif sorpsiyon siteleri açısından iyileştirmekte ve malzemenin atıksuların arıtılmasında adsorbent olarak kullanılabilme potansiyelini arttırabilmektedir (Nethaji ve ark, 2013).

Maghemit yeryüzünde bol miktarda bulunan bir mineraldir ve kübik spinal kristal yapıya sahiptir. Maghemitin düşük maliyetler ile demir tuzlarından hava atmosferinde alkali şartlarda çöktürme işlemi ile kolaylıkla sentezlenebilmesi, bu malzemeyi adsorpsiyon süreçlerinde ön plana çıkarmaktadır (Shokrollahi ve Janghorban, 2007).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Harandi ve arkadaşları (2019), Sudan reaktif yeşil KE-4BD boyasını gidermek amacıyla Hindistan cevizi kabuğundan aktif karbon elde etmişlerdir. Elde edilen aktif karbondan manyetik aktif karbon / nanodiopside (Fe_3O_4 / AC / Diop) nanokompozitler sentezlemişlerdir. Reaktif yeşil KE-4BD boyasını %98.35 oranında gidermeyi başarmışlardır. Yapılan çalışmada pH 4.90, adsorban miktarı 0.015 g, boya konsantrasyonu: 37.17 mg/L ve temas süresi ise 10 ve 12 dakika olarak ayarlamışlardır.

Saucier ve arkadaşları (2017), sulu atıklardan amoksisilin (AMX) ve parasetamolün (PCT) uzaklaştırılması amacıyla manyetik nanokompozitler sentezlemişlerdir. Yapılan çalışmalar neticesinde % 93.00 ve % 96.77 oranlarında (AMX) ve parasetamolün (PCT) giderimi gerçekleştirmişlerdir.

Ronga ve arkadaşları (2018), Sulu çözeltiden malakit yeşili (MG) gidermek amacıyla manyetik nanokompozitler hazırlamışlardır. Yapılan çalışmalar neticesinde % 93,6 oranında giderim gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak manyetik aktif karbonun MG'nin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için yüksek verimli bir adsorban olarak potansiyeli olduğunu gözlemlemişlerdir.

Yadav ve arkadaşları (2020), Polimer matrisin nanofiller ile doğrudan karıştırılmasıyla yeni manyetik demir oksit (Fe_3O_4) / aktif kömür (AC) / β -siklodekstrin (CD) / sodyum aljinat (Alg) polimer nanokompozit malzemeleri hazırlamışlardır. Elde edilen malzemeler, sulu çözeltiilerden tehlikeli bir suda çözünür katyonik boya olan metilen mavisinin (MB) ortadan kaldırılması amacıyla nano adsorban olarak kullanmışlardır ve mükemmel rejenerasyon kapasitesi olduğunu gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmalar neticesinde manyetik nanokompozitin MB giderme oranın 90 dakika sonunda % 99.53 olduğunu görmüşlerdir.

Balcı ve arkadaşları (2018), maghemit ile kaplanmış toz aktif karbon (MK) tarafından sulu çözeltiden Reaktif Black 5 (RB5) boyar maddesinin giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun denge zamanına 60 dakikada ulaştığını bulmuşlardır. Adsorpsiyon süreci üzerine sıcaklığın, boyar madde konsantrasyonunun ve MK dozunun önemli derecede etki ettiği bulmuşlardır. 100 °C'deki adsorpsiyon kapasitesi 132,75 mg/g iken, 500 °C'de ise 251,7 mg/g olarak bulmuşlardır. 300 mg/L RB5, 150 mL sıvı çözeltiden 0,6 g MK ile %99,7 verim ile giderildiğini görmüşlerdir.

Frohlich ve arkadaşları (2019), seyreltilmiş çözeltiden farmasötik atık olan ibuprofen ve ketoprofen'i gidermek amacıyla hidrotermal yöntemle NiFe₂O₄ / aktif karbon manyetik kompozit (NiAC) sentezlemişlerdir. Yapılan çalışmalar neticesinde % 86.46'lık uzaklaştırma yüzdesi elde etmişlerdir.

Mohammadi ve arkadaşları (2020), Metilen mavisi ve Cd (II) iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesini tespit edilip değerlendirilmesi amacıyla MAC / Co olarak adlandırılan kobalt nanopartikülleri ile mıknatıslanmış yeni bir manyetik aktif karbon sentezlemişlerdir. Metilen mavisi ve Cd (II) iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 192.3 ve 123.5 mg g⁻¹ olduğunu görmüşlerdir.

Nejadshafiee ve arkadaşları (2020), aktif karbon, Fe₃O₄ nanopartiküller ve askorbik asit (AA / Fe₃O₄ NPs / AC) çerçevesine dayalı yeni bir biyo-adsorban geliştirmişlerdir. AA / Fe₃O₄ NPs / AC adsorbent ile sulu çözeltilerden boya ve pestisit gibi organik bileşiklerini gidermek amacıyla çalışmışlardır. Deneysel çalışmalar sonucunda AA / Fe₃O₄ NPs / AC adsorbentinin mükemmel bir adsorpsiyon özelliği gösterdiğini görmüşlerdir. Boya ve pestisit gideriminde adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 370.37 ve 357.14 mg g⁻¹ olduğunu göstermişlerdir. Manyetik ayırma yoluyla kolay ve yüksek oranda geri kazanıldığını, kirlenmiş sudan boyaların ve pestisitlerin uzaklaştırılması için biyo-adsorbanın etkinliğini artırmak için basit ve çevreci bir yöntem olduğunu görmüşlerdir.

Naushad ve arkadaşları (2019), sulu ortamdan metilen mavisi (MB) boyanın etkili bir şekilde uzaklaştırılması için 2-amino-5-guanidinopentanoik asit ile modifiye edilmiş aktif karbon (AGDPA/AC) geliştirmişlerdir. Adsorpsiyonda pH, başlangıç MB konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık kapasite araştırmışlardır. AGDPA/AC adsorbentinin MB'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 8'de bulmuşlardır. 120 dak. AGDPA/AC'nin maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 25 ° C'de 219.9 mg / g olduğunu görmüşlerdir. MB'nin % 75 oranında giderildiğini görmüşlerdir.

Mohan ve arkadaşları (2011), badem kabuğundan elde edilen manyetik ve manyetik olmayan aktif katbonlar geliştirmişlerdir. Aktif karbonları karakterize ederek atık sudan 2,4,6-trinitrofenolün giderilmesi için kullanmışlardır. Manyetik karbonla 25° C' de yaklaşık olarak 73 mg / g TNP (trinitrofenol) giderimi sağlanmıştır ve TNP (trinitrofenol) %97 oranında giderilmiştir.

Yuan ve arkadaşları (2010), diatomit destekli yada desteksiz olan manyetik nanopartikülleri kullanılarak kimyasal çöktürme ve hidrosol metodu kullanarak hazırlamışlardır. Desteksiz ve destekli manyetit nanopartiküllerin boyutları sırasıyla yaklaşık 25 ve 15 nm olduğunu gözlemlemişlerdir. Diatom kabuğunun porları içerisinde ve yüzeyinde bulunan destekli manyetit nanopartiküller desteksizlere göre daha iyi dağılım ve daha az kümelenme göstermişlerdir. Metal adsorpsiyonu oldukça yüksek oranda pH'a bağımlı olduğunu ve adsorpsiyon kinetiği de ikinci derece Pseudo kinetik modeline uygun olduğunu gözlemlemişlerdir. Diatomit destekli/desteksiz manyetitin adsorpsiyon verileri Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uymaktadır. Destekli manyetit desteksiz manyetite göre daha iyi adsorpsiyon kapasitesi olduğunu göstermişlerdir.

Shao ve arkadaşları (2012), sudan tetrasiklin uzaklaştırmak için manyetik kompozit geliştirmişlerdir. Bunun için $MnFe_2O_4$ kullanmışlardır. Manyetik kompozit aktif karbonun adsorbsiyon kapasitesini önemli ölçüde engellememiştir. Manyetik kompozit sudan kolayca ayrılabilmiştir. Tetrasiklin gideriminde müthiş bir etki yarattığı gözlemlenmiştir.

Hu ve arkadaşları (2005), atıksudan Cr(VI) giderimi ve geri kazanımı için, nano tanecik adsorpsiyonu ve manyetik ayırmayı birleştiren bir yöntem geliştirmiştir. Var olan sol-jel yöntemi geliştirilerek maghemit nano tanecikleri üretilmiştir. Dengeye 15 dakika içinde ulaşılmış ve bu başlangıç Cr derişiminden bağımsız olmuştur. En yüksek adsorpsiyon pH 2,5’da gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich izotermine uymuşlardır. Yaygın olarak bir arada bulunan Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, NO₃⁻ ve Cl⁻ gibi iyonların rekabeti önemsenmeyecek derecede az olmuştur. Bu da sudaki Cr(VI)’ya karşı seciciliğini göstermiştir. Maghemit nano tanecikleri altı adsorpsiyon-desorpsiyon cevrimi boyunca başarılı şekilde kullanılmıştır. Çözeltideki ve tanecik yüzeyindeki krom içeriği analiz edilerek adsorpsiyon sırasında herhangi bir indirgenme-yükseltgenme tepkimesinin gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmıştır. Cr yüklü maghemit tanecikleri, Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra farklı pH’larda XRD, XPS ve Raman spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. Rejenerasyon çalışmaları artarda altı adsorpsiyon-desorpsiyon prosesinden geçen maghemit nanopartiküllerin hala orijinal metal giderim kapasitesini sürdürdüğünü doğrulamıştır.

Madrakian ve arkadaşları (2011), MMMWCNT'ler (modifiye edilmiş çok duvarlı manyetik karbon nano partikülleri) elde etmişlerdir. MMMWCNT'lerin boya içeren atık sudan rengi etkili bir şekilde uzaklaştırdığı görülmüştür. MMMWCNT'ler yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve hızlı adsorpsiyon oranına sahip olduğu gözlemlenmiştir. MMMWCNT'ler deneysel çalışmada yüksek verimlilik göstermiştir. Modifiye nanopartiküller oldukça monodispers ve manyetik olarak ayrıştırılabilirliği belirlenmiştir.

Mahmoodi ve arkadaşları (2011), çalışmalarında silika nanopartikülü (SN) ve amin ile fonksiyonelize edilmiş silika nanopartikülü (AFSN) hazırlamış ve onların boya giderimindeki durumunu araştırmışlardır. Asit red 14 (AR14), asit black1 (AB1) ve asit blue 25 (AB25) model bileşikler olarak kullanılmıştır. Adsorban dozu, pH, boya konsantrasyonu ve tuz gibi işletme parametrelerinin etkisini değerlendirmişlerdir. Boya adsorpsiyonunun izoterm ve kinetikleri

çalışılmıştır. SN için maksimum boya adsorpsiyon kapasitesi AR14, AB1 ve AB 25 için: 0,031 mg/g, 0,034 mg/g, 0,170 mg/g'dır. Fakat AFSN'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi AR14, AB1 ve AB25 için; 434 mg/g, 250 mg/g ve 167 mg/g dır. Araştırma verilerine göre, AFSN, renkli sulu çözeltilerden boyaların giderimi için yüksek boya adsorpsiyon kapasitesi ile birlikte çevre dostu adsorban olarak uygun bir alternatif olarak değerlendirilmektedir.

Wang ve arkadaşları (2013), atık sulardan organik boyar maddenin giderilmesi için manyetik-sülfonik grafen nanokompozit kullanmışlardır. Katyonik boyaların giderilmesi için etkili bir adsorbant olduğu gözlemlenmiştir. Ekonomik ve etkili bir adsorbant olduğu bildirilmiştir.

Kaykıoğlu (2014), çalışmasında manyetik nanopartikül (MNP, Fe₃O₄) ve 300 Cde yanmış pirinç kabuğu külünün destek materyali olarak kullanıldığı manyetik nanopartikül (RHA-MNP) ile Acid Red (Asit Kırmızısı) 114 boyarmaddesinin adsorpsiyon ile giderimi çalışmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sentetik atıksu ile ve kesikli deneme şartlarında, pH (2, 4, 6, 8 ve 10), başlangıç boya konsantrasyonu (20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) ve temas süresi (0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 ve 150 dakika) gibi farklı deney parametreleri altında gerçekleştirilmiş ve sonucunda Acid Red 114 boyar maddesinin MNP ve RHA-MNP adsorbanları ile adsorpsiyonunda doğal pH'ta (pH düzeltilmesi yapılmadan) en iyi giderim verimleri sağlanmıştır.

Ranjithkumar ve arkadaşları (2014), aktif karbon a-Fe₂O₃ nanokompozitini basit piroliz yoluya elde etmişlerdir. Nanokompozit, karbondaki bulunan nano demir oksitten dolayı manyetik özellik kazandırılmıştır. Nanokompozitin Langmuir izoterminde iyi bir asit boya adsorbantı olduğunu görmüşlerdir. Adsorbe edilmiş boya kompozitinin sudan uzaklaştırılması için manyetik ayırmanın uygulanabilirliğini görmüşlerdir.

Zhang ve Kong (2011), çalışmalarında manyetik Fe₃O₄/C çekirdek-kabuk nano partikülleri basit bir strateji ile sentezleyip organik boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla adsorbant olarak kullanmışlardır. Elde edilen ürünler

taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDX), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektrumu ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumları (FTIR) ile karakterize edilir . Nanomalzeme adsorbanlarının adsorpsiyon performansları, metilen mavisi (MB) ve kresol kırmızısının (CR) sulu çözeltiden uzaklaştırılmasıyla test edilir. Sonuçlar, nanosferlerin, yüksek ayırma verimliliğine sahip harici bir manyetik alan tarafından kolayca sudan alınabildiği görülmüştür.

Mantosh K. S., ve Papita D., Biyo-redüksiyon işlemi kullanılarak bitki aracılı Ag nanopartikül sentezlemişlerdir.Yeni AgNP-toprak nanokompozit adsorban preparatı hazırlamışlardır.Kristal menekşe (CV) boyanın uzaklaştırılmasında kullanılan nano kompozit olarak kullanmışlardır. Bu yeni adsorban kullanılarak% 99,995 CV boya uzaklaştırması elde etmişlerdir.

Janaki ve arkadaşları (2012), nişasta/polianilin nanokompozitini geliştirmişlerdir. Toplu deney sonuçları, nanokompozitin% 99 Reactive Black 5,% 98 Reactive Violet 4'ü uzaklaştırdığını ve% 87 oranında boya banyosu atık suyunu çözdüğünü göstermişlerdir. Sonuçlar, nişasta/polianilin nanokompozitin, boya atıklarının tekstil atıklarından çıkarılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Aktif Karbon

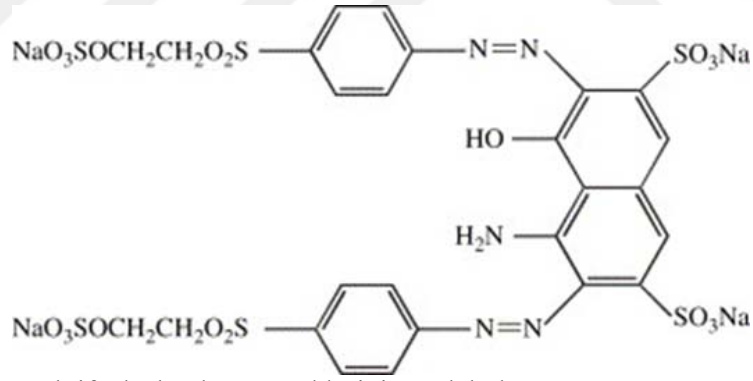
Çalışmalarda Hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş yüzey alanı $1250 \text{ m}^2/\text{g}$ olan ticari bir aktif karbon kullanılmıştır.

3.1.2. Maghemit Eldesinde Kullanılan Kimyasallar

Aktif karbonun dış yüzeyini kaplamak ve manyetik özellik kazandırmak amacıyla $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır.

3.1.3. Reaktif Black 5

Çalışmalarda adsorbat olarak bir diazo boyar maddesi olan Reaktif Black 5 (RB5) kullanılacaktır. RB5'in molekül yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Reaktif Black 5 boyarmaddesinin molekül yapısı

3.1.4. Sentetik Tekstil Atıksuyu

Çizelge 3.1'de sentetik tekstil atıksuyu hazırlanırken kullanılan kimyasallar, boyarmadde ve tekstil endüstrisinde kullanılan yardımcı kimyasallar listelenmiştir. Çizelgede belirtilen miktarlarda ve konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Bu konsantrasyonlar Adana'daki bir tekstil fabrikasının prosesi baz

alınarak hazırlanmıştır. Sentetik tekstil atıksuyu 1 litre hazırlanmış, yapılacak çalışmalarda gerek duyuldukça çizelgede belirtilen konsantrasyonlarda ve miktarlarda tekrar hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik tekstil atıksuyunun pH değeri 7.8 olarak ölçülmüştür. Çizelge 3.2’de hazırlanan sentetik tekstil atıksuyunda kullanılan kimyasalların kullanılma nedenleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentetik tekstil atıksuyu hazırlanırken kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları

Kimyasal madde	Konsantrasyon	Kimyasal madde	Konsantrasyon
Reaktif siyah 5	200 ppm	Securon 1420	0.2 ml/L
Modifiye Nişasta	500 ppm	Perlavin SRD	0.5 ml/L
NaCl	1000 ppm	Serawet CAS	0.2 ml/L
Na ₂ CO ₃	1000 ppm	Locanite CNT	125 mg/L
NaHCO ₃	1000 ppm	Seragal MIP-O ₂	250 ppm
Asetik asit	0.11 ml/L	Serocon MLU	100 ppm
%10 NaOH	0.57 ml/L	Tubingal MAC	250 ppm
H ₂ O ₂	0.18 ml/L	Setasil KF-1920	100 ppm
Stabilol ZM	0.6 ml/L	Colorfix NF2P	100 ppm
Cottonclarin TR	0.4 ml/L	Belsoft 200	100 ppm

Çizelge 3.2. Kimyasalların Kullanılma Nedenleri

Kimyasallar	Kullanma Nedenleri	Kimyasallar	Kullanma Nedenleri
Reaktif Black 5	Boyama işlemi	Securon 1420	kasar, pişirme ve boyama işlemleri için kompleks yapıcı madde
Nişasta	Haşıl işlemi	Perlavin SRD	Sabunlama maddesidir. Ayrıca kumaşta renk haslığı sağlamaktadır. Yıkama işlemindedey kullanılır.
NaCl	Boya Banyosu	Serawet CAS	Geniş bir sıcaklık aralığında hızlı ıslatma sağlar Suda çözünür boyaların çözünürlüğünü bozmaz Boya penetrasyonunu iyileştirir.
Na ₂ CO ₃	Boyama işlemi	Locanite CNT	Boya ve baskı sonrası yıkama maddesi
NaHCO ₃	Viskonun boyama ve baskı işlemlerinde ve alkaliye dayanıklı elyafların boyanmasında kullanılan zayıf baz	Seragal MIP-O ₂	Tüm substratların ve bunların karışımlarının boyanması için yardımcıdır. Boya banyosunda kullanılır.
Asetik asit	pH ayarlama	Serocon MLU	Tüm substratların ve bunların karışımlarının boyanması için yardımcıdır. Boya banyosunda kullanılır.

Çizelge 3.2. (devamı)

%10 NaOH	Mersenizasyon	Tubingal MAC	Sanforlama yardımcıları Tüyendirme finisajı Yumuşak tuşe maddeler
H ₂ O ₂	Tüm elyafların ve karışımlarının ağartma işlemlerinde, oksidasyon maddesi olarak ve yün boyamada egallizasyonda kullanılan yükseltgen madde	Setasil KF-1920	Silikon yumuşatıcılar, Polietilen yumuşatıcı, yağ bazlı yumuşatıcılar, antistatik
Stabilol ZM	Her türlü peroksit kasar prosesi için etkin organik stabilizatör	Colorfix NF2P	Poliamin yoğunlaştırma ürünü
Cottonclarin TR	Örgü kumaşların kontinü kasarında kullanılan ıslatıcı madde	Belsoft 200	Her türlü elyaf ve uygulamada kullanılacak avivaj maddesi, yüksek vasıflı aprede yumuşaklık verici nonyonik bileşik

3.2. Metod

3.2.1. MKTA Karakterizasyonu

MKTA'nın elementel analizleri ve yüzeysel modifikasyon değerdendirmesi enerji dağılımlı X-ışını (EDX) ile sağlanmıştır (FEI Quanta 650 Field Emission). MKTA'nın ve maghemitin kristalin fazları X-ışını kırınımı difraktometresi (XRD) ile incelenmiştir (PANalytical EMPYREAN XRD). İlgili analizler Çukurova Üniversitesi Merkezi Laboratuvarda yapılmıştır.

3.2.2. Maghemit ile Kaplanmış Toz Aktif Karbonun (MKTA) Hazırlanması

Maghemit eldesi alkali şartlarda yüksek sıcaklıkta çöktürme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ardından 48 gram $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 25 gram $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 700 ml saf suda iyice çözünmesi sağlanmıştır. Ardından 100 g toz aktif karbon çözeltiye eklenmiştir. Optimum giderim verimleri ve manyetik alan özelliklerini optimize etmek için farklı karbon, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ miktarları araştırılmıştır. 2N NaOH kullanılarak pH 11 değerine getirilerek siyah çökeleğin oluşması sağlanmıştır. Bu çözelti 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından 126 °C’de 4 saat boyunca otoklavda termal işlem uygulanarak manyetik demir oluşum reaksiyonu hızlandırılmıştır. Sonraki işlem olarak aktif karbon nano materyal ile kaplanması için 24 saat boyunca çalkalayıcıda çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir. 24 saatlik çalkalamadan sonra karışım mezüre alınarak yıkma işlemi yapılmıştır ve pH 8-8.5 aralığına getirilmiştir. Santrifüj ile katı faz ayrılmış ve 105° C’de 2 saat kurutulmuştur. Son işlem olarak nano materyalin maghemite oksitlenmesi için 550 °C’de 1 saat yakma işlemi yapılmıştır.

Optimum giderim verimleri ve manyetik alan özelliklerini optimize etmek için farklı karbon, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ miktarları araştırılmıştır. Manyetik toz aktif karbonun daha iyi giderim verimine sahip olması açısından farklı miktarlarda FeCl_3 ve FeSO_4 kullanılarak birçok farklı manyetik toz aktif karbon üretilmiştir. Bunun sonucunda optimum toz aktif karbon, FeCl_3 ve FeSO_4 miktarları oransal olarak sırasıyla 10g:4.8g:2.5g olarak saptanmıştır. Bu oranlarda boyar madde giderim verimlerinin ve manyetik alan özelliğinin en uygun olduğuna karar verilmiştir. Bundan sonraki manyetik toz aktif karbonla yapılacak çalışmalar bu oranda üretilen manyetik toz aktif karbonla yapılmıştır. Manyetik toz aktif karbonun hazırlama aşamalarında herhangi bir değişim yapılmamıştır.



Şekil 3.2. Manyetik karıştırma işlemi



Şekil 3.3. Çalkalama ve otoklavlama işlemleri

Şekil 3.4’de görüldüğü üzere manyetik alan kazandırılan toz aktif karbon içerdiği FeCl_3 ve FeSO_4 dolayı kırmızı rengi almıştır. Kırmızı rengin fazla olması manyetik özelliği artırmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesini düşürecektir. İdeal olan renk kahverengi tonların yakalanmasıdır.



Şekil 3.4. Fırınlama işleminden sonra manyetik toz aktif karbon görseli

3.2.3. RB5 Boyar Maddesinin Distile Sudan Giderimde Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Çalışmada sentetik tekstil atıksuyundan RB5 giderim çalışılmalarından önce RB5 boyar maddesinin distile sudan giderim çalışmaları yapılmıştır. Bu deneysel çalışmalar ile boyar madde ve MKTA arasındaki spesifik adsorpsiyon etkileşimlerinin ortaya koyulması amaçlanmıştır.

3.2.3.1. RB5 Giderimine pH'ın Etkisi

Çalışma 150 mL 200 ppm RB5 ve 0,2 gram MKTA sabit dozu ile yapılmıştır. Adsorpsiyon süreci üzerine pH parametresinin (4, 5, 6, 7, 8, 9) etkisi araştırılmıştır. Belirlenmiş zaman aralıklarında uygun miktarlarda numune alınarak santrifüj edilmiş ve kalıntı boyar madde konsantrasyonları spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

3.2.3.2. MKTA Dozunun RB5 Giderimine Etkisi

Sırasıyla 0,1g, 0,2g, 0,3g, 0,4g, 0,6g, 0,8g manyetik aktif karbon, 200 ppm reaktif siyah 5 boyar maddesinden 150 ml alınarak 6 adet erlene koyulmuştur. 10,

20, 30, 45, 60, 90, 100 dakikada 1'er ml numune alınıp, spektrofotometrede RB5 tayini yapılmıştır.

3.2.3.3. RB 5 Konsantrasyonunun Boyar madde Giderime Etkisi

Sırasıyla 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm hazırlanarak her bir erlene 0,2 g MKTA eklenmiştir. Sırasıyla 45, 60, 80, 100 dakikada 1'er ml numune alınarak numune tüplerine ilave edilmiştir. Santrifüj edilmiştir. Sırasıyla kalıntı boyar madde konsantrasyonları spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

3.2.4. Sentetik Tekstil Atıksuyu ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

3.2.4.1. Sentetik Tekstil Atıksuyundaki RB5 Boyar Madde Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

5 adet erlene 150 ml sentetik tekstil atıksuyu sırasıyla, 100, 200, 300, 400, 500 ppm RB5 içerecek şekilde hazırlanmıştır. Her birine 0,2 g MKTA eklenmiştir. Sırasıyla, 15, 30, 45, 60, 80, 100 dakikada 1'er ml numune alınarak santrifüj edilmiştir.

3.2.4.2. Sentetik Tekstil Atıksuyunda Kullanılan MKTA Dozunun Boyar madde Giderimine Etkisi

5 adet erlene 200 ppm RB5 içeren 150 ml sentetik tekstil atıksuyu eklenerek her birine sırasıyla 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g, 0,5 g MKTA eklenerek sırasıyla 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 dakikada 1'er ml numune alınmıştır. Alınan numuneler santrifüj edilmiştir. Kalıntı boyar madde konsantrasyonları spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

3.2.4.3. Sentetik Tekstil Atıksuyunda NaCl konsantrasyonunun Boyar Madde Giderimine Etkisi

200 ppm RB5 içeren 4 adet 150 mL sentetik tekstil atıksuyunun NaCl konsantrasyonları 1000, 4000, 8000, 10000 ppm olarak ayarlanmıştır.. Sırasıyla

15, 30, 60, 90, 120 dakikada 1'er ml numune alınarak numune tüplerine eklenmiştir. Santrifüj yapılmıştır Ardından spektrofotometrede ölçüm yapılmış, kalıntı boyar madde konsantrasyonları spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

3.2.5. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Ölçümleri

KOİ analizleri Standart Metotlar 1989, 5220D yöntemine göre yapılmıştır. 500 ppm ve 300 ppm nişasta çözeltisi hazırlanıp KOİ değerleri ölçülmüştür. 200 ppm ve 300 ppm reaktif siyah 5 hazırlanıp KOİ değerleri ölçülmüştür. Ayrıca asetik asitin etkisini araştırmak amacıyla 1 ml asetik asit, 300 ppm reaktif siyah 5, 300 ppm nişasta ile 1 litrelik bir boyarmaade içeren su hazırlanmıştır. Bütün bu çalışmalar sonucunda reaktif siyah 5, nişasta ve asetik asitin KOİ değerine etkisi araştırılmıştır.

3.2.5.1. Manyetik Aktif Karbon Miktarının KOİ Giderimine Etkisi

200 ppm RB5 içeren sentetik tekstil atıksuyundan 150 ml alınarak 3 adet erlene koyulmuştur. Sırasıyla her bir erlene 0,75 g, 1 g, 1,5 g MKTA ilave edilmiştir. 60 ve 120 dakikada 1 er ml numune alınarak KOİ değerleri ölçülmüştür.



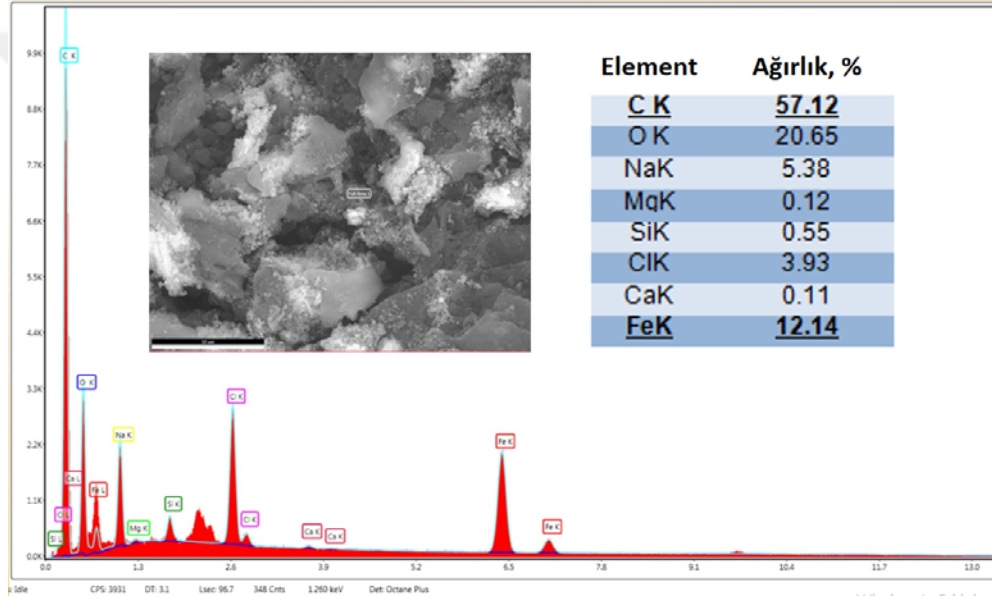
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. MKTA Karakterizasyonu

EDX ile yapılan analizler sonucunda MTKA'nın %12 demir içerdiği ortaya koyulmuştur. Bu durum toz aktif karbonun demir ile kaplandığını göstermektedir. MTKA için EDX sonuçları şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. MTKA için EDX Analizi

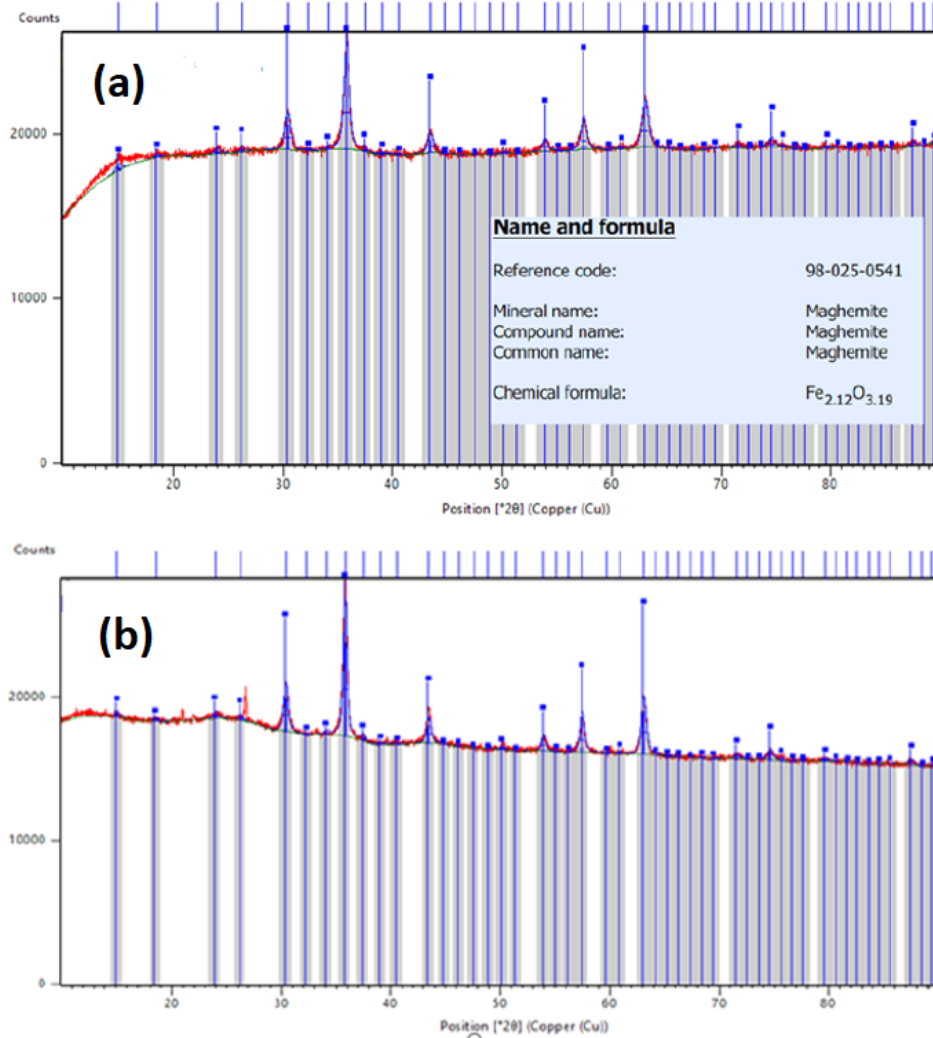


4.1.1. MTKA ve Maghemit için XRD Analizleri

XRD analizleri sadece maghemit ve MTKA için ayrı ayrı yapılmıştır. Aynı şartlarda karbonsuz olarak üretilen maghemit için yapılan X Işını Kırılım Difraktometresi analizi neticesinde elde edilen ürünün 98-025-0541 referans ($\text{Fe}_{2.2}\text{O}_{3.19}$) numarası ile maghemite olduğu doğrulanmıştır. Bunun yanında MTKA için yapılan XRD analizi maghemit piklerinin varlığını göstermiştir. XRD analiz sonuçları toz karbonun maghemit ile yüklendiğini göstermiştir. Maghemit ve MTKA için XRD analiz sonuçları şekil 4.2 'de verilmiştir.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

Çizelge 4.2. (a) Maghemit ve (b) MKTA için XRD Analizleri

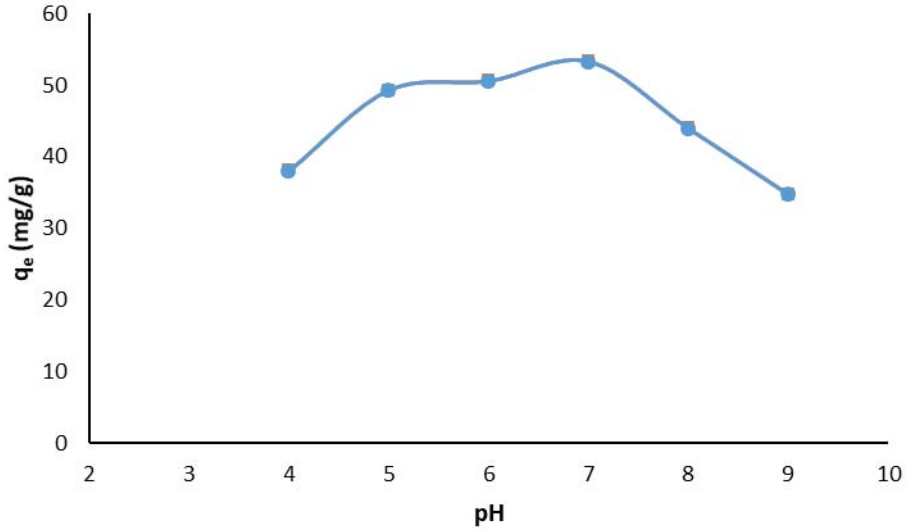


4.2. Disitile Sudan RB 5 Boyarmaddesinin Giderimine pH Etkisi

200 ppm RB5 boyar maddesi ile 0,2 g MKTA ile farklı pH değerlerinde yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde sonuç Şekil 4.3’de verilmiştir. Yapılan çalışmalar tüm pH değerleri için denge zamanın yaklaşık olarak 150 dakika olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre optimum boyar madde giderimi pH 7’de elde edilmiştir. pH 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 değerleri için denge zamanı

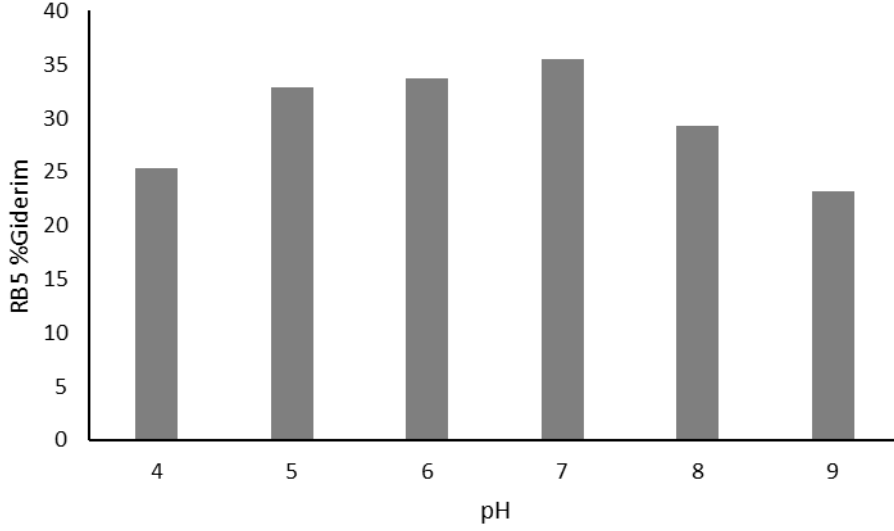
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri sırasıyla 38,04, 49,3, 50,58, 53,3, 43,98 ve 34,78 mg/g olarak hesaplanmıştır. pH etkisi çalışmalarına göre uygun pH'ın 7 olduğuna karar verilmiştir. Alkali ve asidik pH değerlerindeki düşük adsorpsiyon kapasitelerinin H^+ ve OH^- iyonlarının MTKA yüzeyinde adsorplanarak adsorpsiyon kapasitesini düşürmesinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Senthilkumaar ve diğ, 2005). RB5 yüzde giderim verimleri pH 4, 7 ve 9 için sırasıyla, %25,3, %35,3 ve %23,1 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.1'de pH değerine bağlı q_e (Adsorpsiyon kapasitesi) grafiği verilmiştir. Şekil 4.2'de Farklı pH değerleri için RB5 Giderim Verimleri verilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorpsiyon süreci üzerine pH'ın etkisi

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

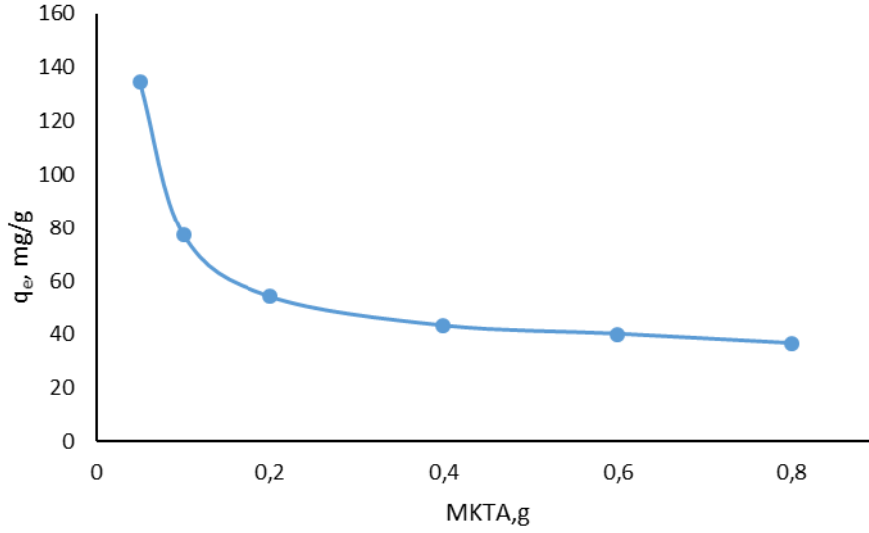


Şekil 4.2. Farklı pH değerleri için RB5 Giderim Verimleri

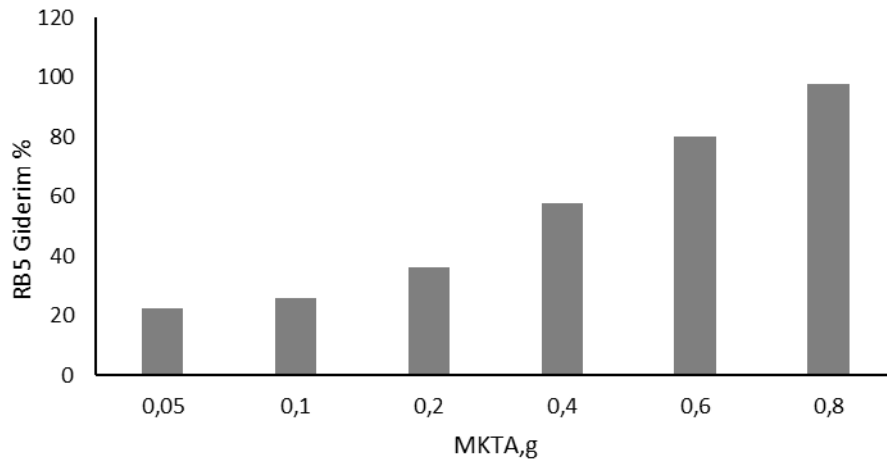
4.3. MKTA Dozunun Distile Sudan RB5 Giderimine Etkisi

Sırasıyla 0,05g, 0,1g, 0,2g, 0,3g, 0,4g, 0,6g, 0,8g MKTA dozlarının pH 7’de 200 ppm RB5 boyarmaddesinin giderimine etkisi Şekil 4.3’de verilmiştir. Farklı MKTA dozları için denge zamanın 140-150 dakika arası olduğu tespit edilmiştir. Beklenildiği üzere MKTA dozu arttıkça RB5 giderim verimleri artmış bununla birlikte q_e değerlerinin azaldığı görülmüştür. 0,05 ve 0,8 gram MKTA dozları için q_e değerleri sırasıyla, 134,4 ve 36,6 mg/g olara hesaplanmıştır. Yine 0,05 ve 0,8 gram MKTA dozlarında 200 ppm RB5 için giderim verimleri sırasıyla %22,45 ve %97,6 olarak hesaplanmıştır. Düşük dozlarda yüksek adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyon gradyan farkının yüksek olmasından, yüksek dozlarda yüksek giderim verimlerinin ise aktif adsorpsiyon sitlerinin artmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Kannan ve Sundaram, 2001). Şekil 4.3’de MKTA dozunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi verilmiştir. Şekil 4.4’de MKTA dozunun RB5 giderim yüzdesi üzerine etkisi gösterilmiştir.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ



Şekil 4.3. MKTA dozunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi



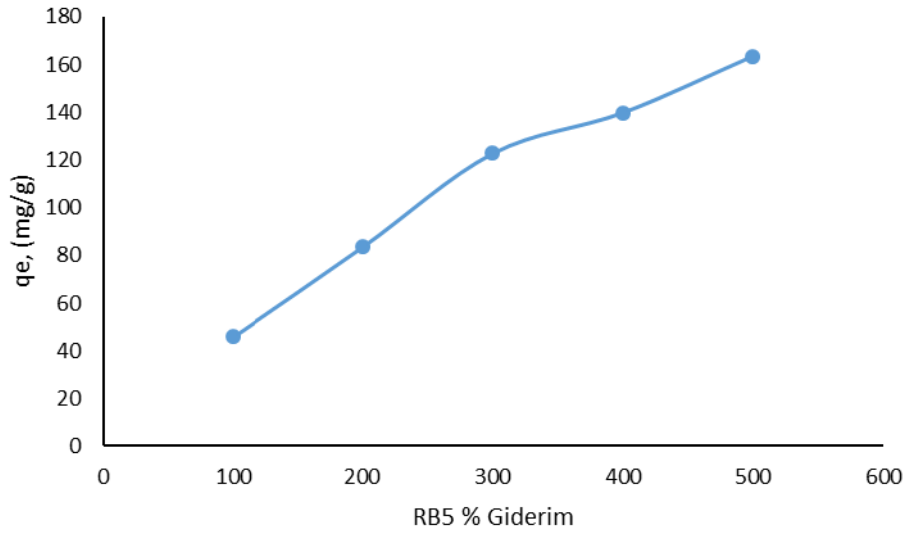
Şekil 4.4. MKTA dozunun RB5 giderim yüzdesi

4.4. RB5 Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

RB5 boyar madesinin konsantrasyonları 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm olarak ayarlanmıştır. Her bir erlene 150 ml, 0.2 g manyetik aktif karbon eklenerek sırasıyla 15, 30, 45, 60, 80, 100 dakikada 1'er ml numune

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

alınarak numune tüplerine konularak santrifüj edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre denge zamanının 80 dakika olduğu tespit edilmiştir. Spektrofotometrede renk giderimi araştırılmıştır. 100 ppm RB5 konsantrasyonunda q_e değeri 47,97 mg/g olarak tespit edilmiştir. 500 ppm RB5 konsantrasyonunda ise q_e değeri 163,38 mg/g Şekil 4.5’de RB5 konsantrasyonunun, adsorpsiyon kapasitesine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.5. RB5 konsantrasyonunun, adsorpsiyon kapasitesine etkisi

4.5. Adsorpsiyon İzotermi

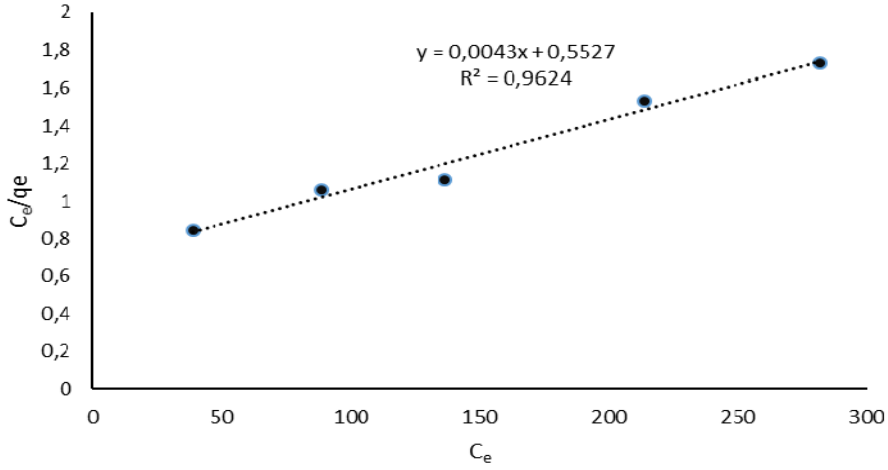
Adsorpsiyon sürecinin anlaşılması adına Langmuir ver Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Bölüm 4.4’den elde edilen veri izoterm hesaplamalarında kullanılmıştır. İzoterm verilerinin adsorpsiyon sürecini açıklama gücü R^2 değerinin 1’e olan yakınlığı göz önüne alınarak değerlendirilmiştir.

4.5.1. Langmuir İzotermi

Başlık 4.4’den elde edilen veri kullanılarak Langmuir izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Bu sabitlerin hesaplanması için C_e/q_e ’e karşı C_e ‘nin grafiğinden

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

elde edilen denklem kullanılmıştır. Langmuir eşitliğine göre maksimum adsorpsiyon sabiti q_{maks} ve izoterm sabiti K_L sırasıyla 232,55 mg/g ve 0,00778 L/mg olarak hesaplanmıştır. Doğru denklemden elde edilen R^2 değeri 0,9624 olarak bulunmuştur. R^2 değeri göz önüne alındığında langmuir izoterminin adsorpsiyon sürecini açıklamada orta derecede bir potansiyel gösterdiği anlaşılmaktadır. Langmuir izotermi grafiği şekil 4.6'da verilmiştir.

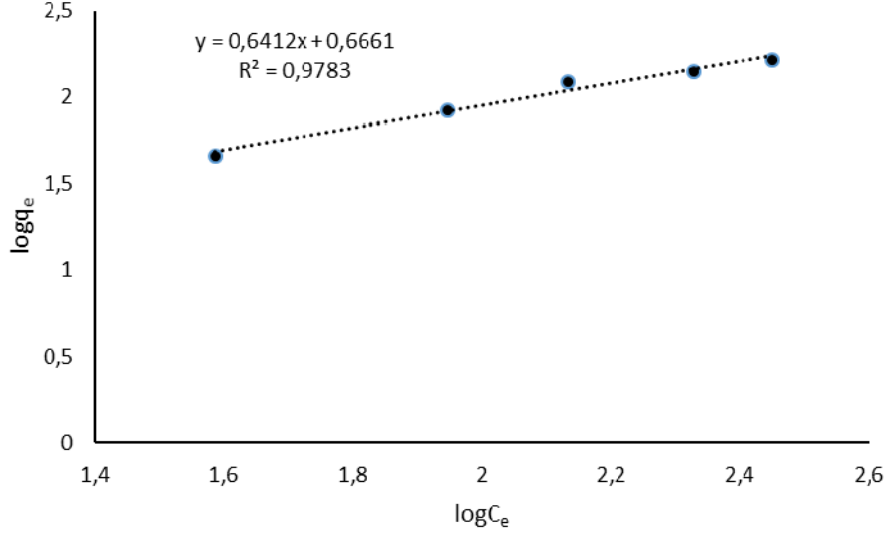


Şekil 4.6. Langmuir eşitliklerinden elde edilen grafik

4.5.2. Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon denemelerinden elde edilen bulguların Freundlich eşitliğine uyarlanmıştır. Freundlich izoterminin sabittlerinin hesaplanmasında Loq_e 'ye karşı $logC_e$ 'nin grağinden elde edilen doğru kullanılmıştır. heterojenite faktörü olan “n” ve izoterm sabiti K_F sırasıyla 1,55 ve 4,635L/g olarak hesaplanmıştır. “n” değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyon sürecinin elverişli olduğunu göstermektedir. R^2 değerinin 0,9789 olarak bulunması Freundlich izoterminin adsorpsiyon verisini açıklamada Langmuir izoterminden daha başarılı olduğunu göstermektedir. Freundlich eşitliklerinden elde edilen grafikler Şekil 4.7'de verilmiştir

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ



Şekil 4.7. Freundlich eşitliklerinden elde edilen grafik

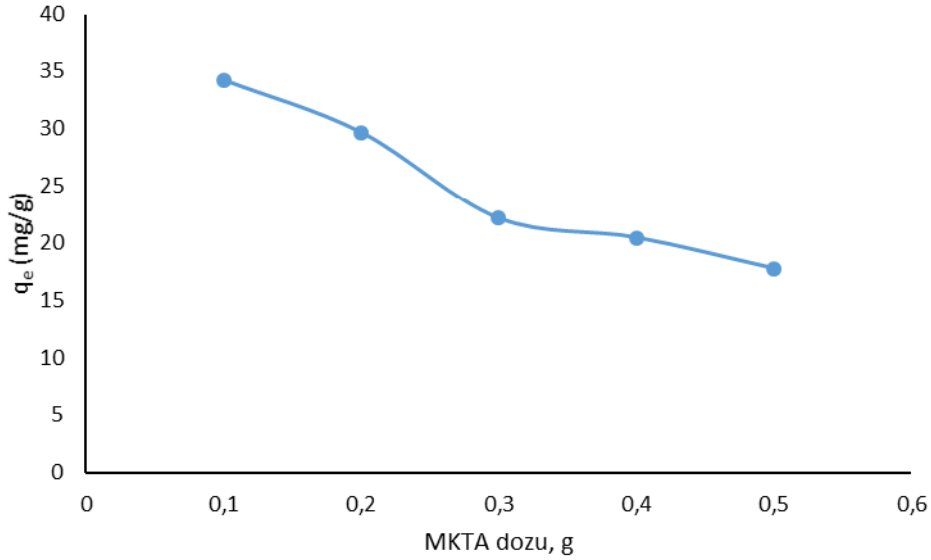
4.6. Sentetik Tekstil Atıksuyunda Kullanılan MKTA Dozunun RB5 Giderimine Etkisi

Distile sudan renk gideriminde elde edilen veri ile sentetik olarak hazırlanmış olan tekstil atıksuyundan renk giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Şüphesiz adsorbent ve adsorbat arasındaki özel etkileşimi ortaya koyabilmek adına adsorbatın distile sudan adsorbent ile giderim çalışmaları büyük önem arz etmektedir. Ancak pratikte tekstil atıksuları oldukça karmaşık yapıya sahip olup boyar madde dışında yüksek miktarlarda organik ve inorganik kirlilikleri içermektedir. Bu durumda böyle bir atıksudan hedef adsorbatın gideriminde elde edilecek olan sonuçlar diğer kirleticilerin rekabetçi adsorpsiyon davranışlarından dolayı distile sudan elde edilmiş olan veri ile farklılıklar gösterebilmektedir. Bu bağlamda pratik uygulamara ışık tutabilmesi adına sentetik tekstil atıkuyundan RB5 giderim çalışmaları yapılmıştır.

5 adet erlene 100 ppm 150 ml sentetik tekstil atıksuyu eklenmiştir. Her bir erlene sırasıyla 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g, 0,5 g MKTA eklenerek sırasıyla 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 dakikada 1'er ml numune alınmıştır. Elde edilen

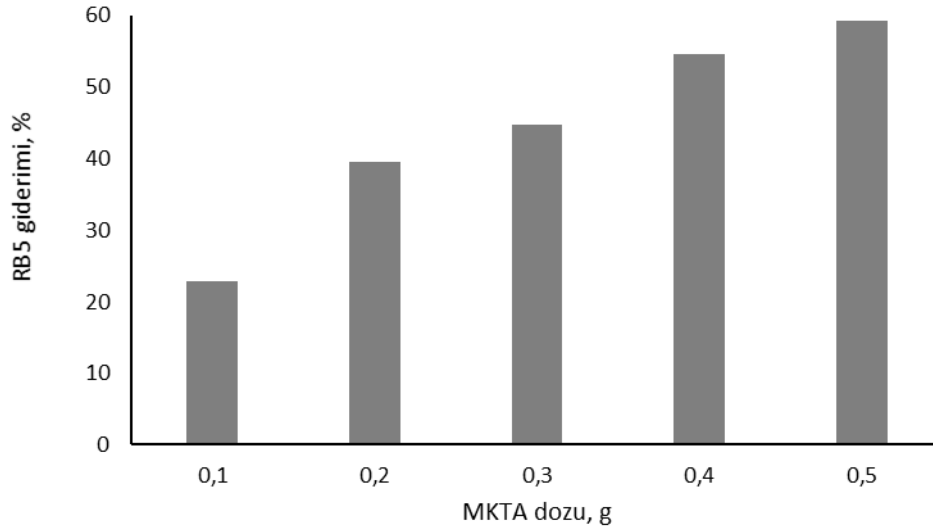
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

verilere göre denge zamanının 90 dakika olduğu tespit edilmiştir. Alınan numuneler spektrofotometrede kalıntı renk miktarı ölçülmüştür. 0,1 ve 0,5 gram MKTA dozları için q_e değerleri sırasıyla 34,32 ve 17,76 mg/g olarak hesaplanmıştır. 0,1 ve 0,5 gram MKTA dozları için RB5 yüzde giderim verimleri sırasıyla %22,8 ve %59,22 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.10'da MKTA dozunun adsorpsiyon kapasitesine (q_e) etkisi verilmiştir. Şekil 4.11'de MKTA dozunun RB5 giderimi yüzdesine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.8. MKTA dozunun Adsorpsiyon kapasitesine (q_e) etkisi

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

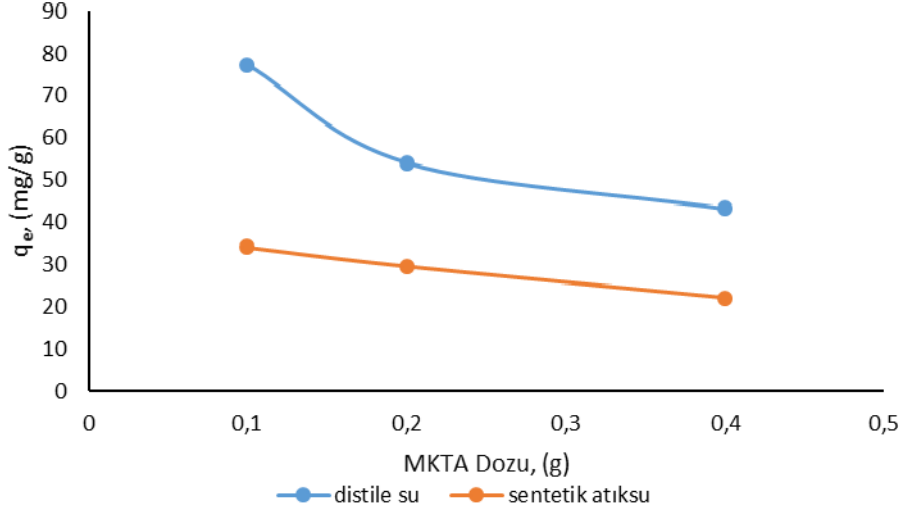


Şekil 4.9. MKTA dozunun RB5 giderimi yüzdesine etkisi

4.7. Aynı MKTA dozlarıyla distile sudan ve sentetik tekstil atıksuyundan RB5 Gideriminin Karşılaştırılması

Distile sudan ve sentetik tekstil atıksuyundan RB5 gideriminin verimleri 100 ppm RB5 gideriminde 0,1, 0,2 ve 0,4 MKTA dozu ile karşılaştırılmıştır. 90 dakika sonunda denge zamanına ulaşılmıştır. Distile su için adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla 77,25, 54,05, 43,2 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sentetik tekstil atıksuyunda q_e değerleri sırasıyla, 34,2, 29,65, 22,14 mg/g olarak hesaplanmıştır.

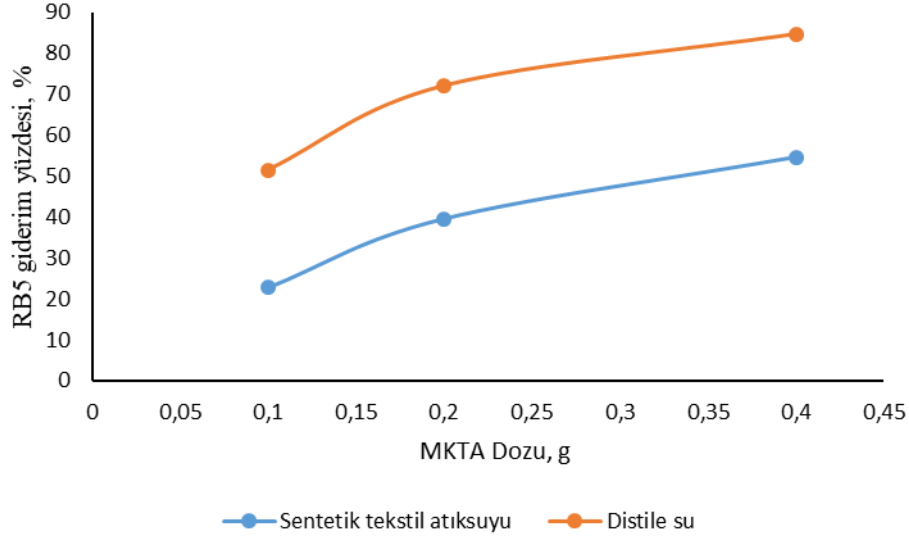
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ



Şekil 4.10. Distile sudan ve sentetik tekstil atıksuyundan RB5 gideriminde adsorpsiyon kapasitesinin Karşılaştırılması

Distile sudan ve sentetik tekstil atıksuyundan RB5 giderim yüzdesi 100 ppm RB5 gideriminde 0,1, 0,2 ve 0,4 MKTA dozu ile karşılaştırılmıştır. 90 dakika sonunda denge zamanına ulaşılmıştır. Distile su için giderim yüzdesi sırasıyla 51,5, 72,07, 84,7 olarak hesaplanmıştır. Sentetik tekstil atıksuyunda RB5 giderim yüzde değerleri sırasıyla, 22,8, 39,54, 54,55 olarak hesaplanmıştır. Sentetik tekstil atıksuyundaki giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri distile suya göre daha düşük elde edilmiştir. Bu durumun sentetik tekstil atıksuyundaki organik ve inorganik diğer kirleticilerin MKTA'nın adsorpsiyon aktif sitlerini işgal etmesinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

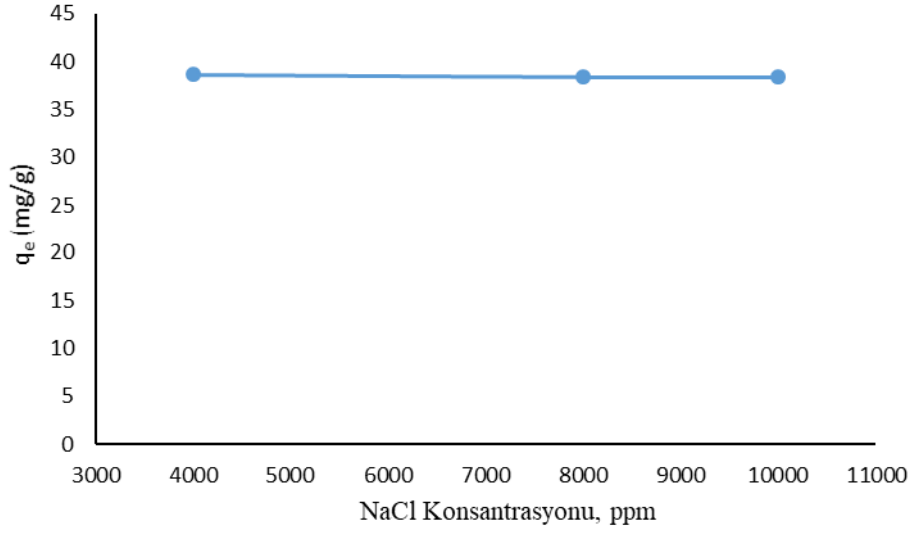


Şekil 4.11. Distile sudan ve sentetik tekstil atıksuyundan RB5 giderim yüzdelerinin Karşılaştırılması

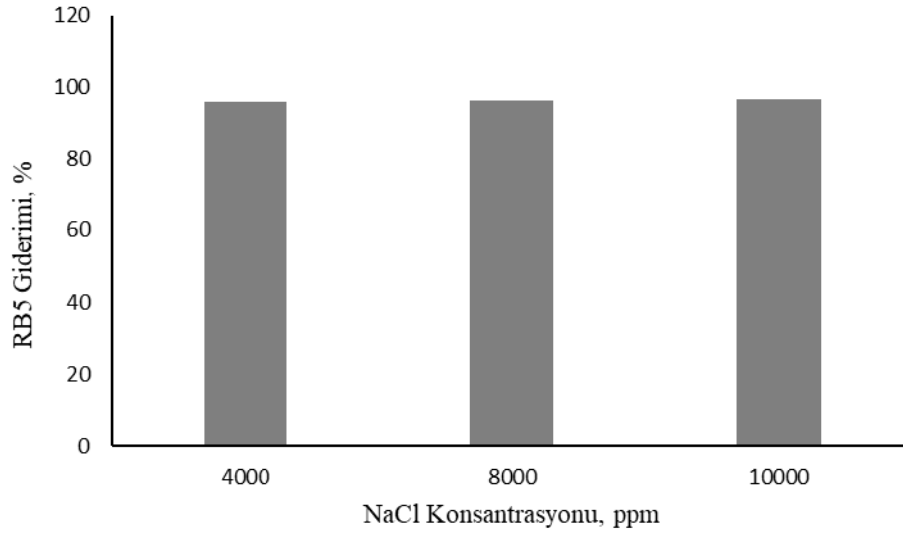
4.8. Sentetik Tekstil Atıksuyunda NaCl Konsantrasyonunun RB5 Giderimine Etkisi

200 ppm RB5 içeren sentetik tekstil atıksuyu tuz içermeyen hazırlanmıştır. Ardından 150 ml olarak 3 adet erlene koyulmuştur. Sırasıyla NaCl konsantrasyonları 4000 ppm, 8000 ppm, 10000 ppm olarak ayarlanmıştır. Her bir erlene 0,75 g MKTA koyulmuştur. İletkenlik değerleri sırasıyla, 10,32 mS, 16,73 mS, 18,64 mS olarak ölçülmüştür. 15, 30, 60, 90, 120 dakikada 1'er ml numune alınarak numune tüplerine eklenmiştir. Ardından spektrofotometrede ölçüm yapılmış, renk giderimi araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre denge zamanının 90 dakika olduğu tespit edilmiştir. Giderim değerlerine bakılarak NaCl konsantrasyonunun giderime bir etkisi olmadığı görülmüştür. Şekil 4.12'de NaCl konsantrasyonunun (ppm), adsorpsiyon kapasitesine etkisi verilmiştir. Şekil 4.13'de NaCl konsantrasyonunun RB5 giderimine etkisi gösterilmiştir.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ



Şekil 4.12. NaCl konsantrasyonun (ppm), adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 4.13. NaCl konsantrasyonun RB5 giderimine etkisi

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ

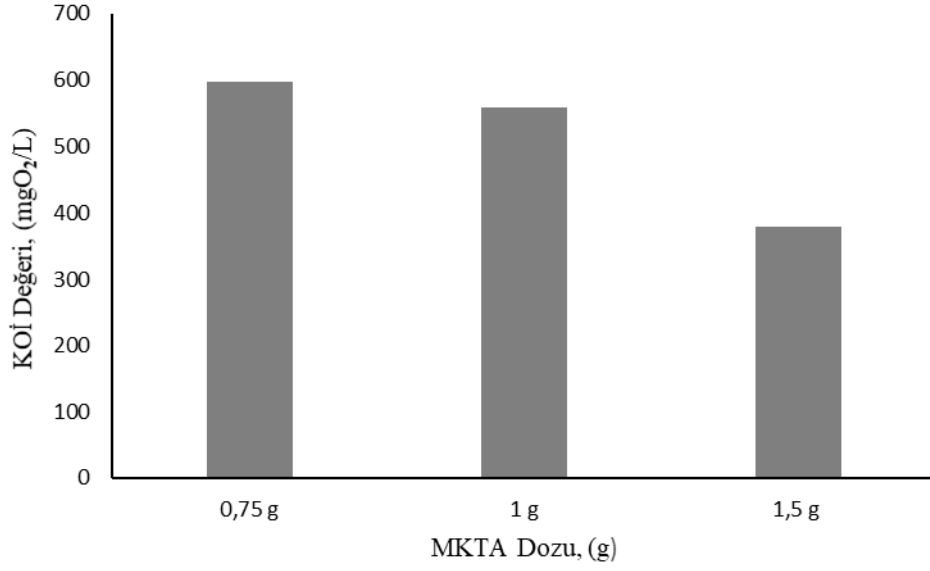
4.9. Sentetik Tekstil Atıksuyunda KOİ Giderimi

Sentetik atıksudaki KOİ olarak nişasta ve RB5 kaynaklıdır. 300 ppm nişasta ve 300 ppm RB5 içeren sentetik tekstil atıksuyunda farklı MKTA dozları ile KOİ giderim verimleri araştırılmıştır.

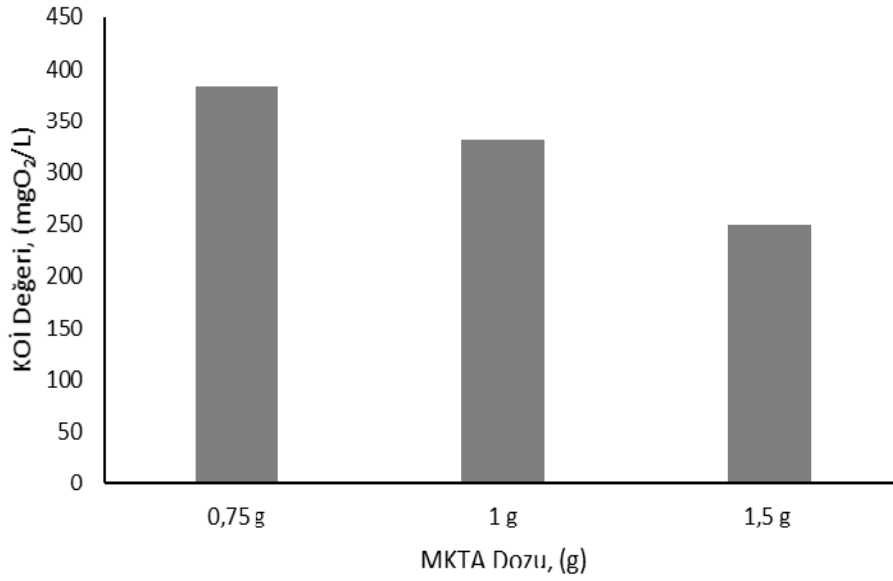
4.10. MKTA Dozunun Miktarının KOİ Giderimine Etkisi

0,75, 1 ve 1,5 g MKTA kullanılarak 60 dakika ve 120 dakika sonra sentetik tekstil atıksuyundan KOİ giderimi araştırılmıştır. Kullanılan sentetik tekstil atıksuyunun KOİ değeri 980 mgO₂/L olarak ölçülmüştür 0,75 g MKTA dozu uygulandığında 60 ve 120 dakikada KOİ değerleri sırasıyla 597 mgO₂/L ve 383 mgO₂/L olarak ölçülmüştür. Suda renk yapılan tayinlerde gözlemlenememiştir. 60 dakikada, MKTA dozu 1 g ve 1,5 g uygulandığında KOİ ihtiyacı sırasıyla 560 mgO₂/L ve 379 mgO₂/L değerlerine düşmüştür. 120 dakika sonunda yapılan KOİ ölçümlerinde KOİ değerleri, 1 g ve 1,5 gram MKTA dozu için sırasıyla 332 mgO₂/L ve 250 mgO₂/L olarak ölçülmüştür. 1 saatin sonunda %30-40 KOİ giderimi olduğu görülmüştür. 1, ve 1,5 gram MKTA dozlarında 15. Dakikadan itibaren kalıntı renk tespit edilememiştir. Dolayısıyla RB5 ve nişastadan kaynaklanan KOİ gideriminin kayda değer bir miktarda olduğu düşünülmektedir. Ölçümlere göre. Şekil 4.14’de MKTA Dozunun 60 dakika sonunda KOİ Giderimine Etkisini gösteren grafik verilmiştir. Şekil 4.15’de MKTA Dozunun 120 dakika sonunda KOİ Giderimine Etkisini gösteren grafik verilmiştir.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ



Şekil 4.14. MKTA Dozunun 60 dakika sonunda KOİ Giderimine Etkisini gösteren grafik



Şekil 4.15. MKTA Dozunun 120 dakika sonunda KOİ Giderimine Etkisini gösteren grafik

4.ARAşTIRMA BULGULARI VE TARTIşMA Fikret Alperen ARSLANKÖYLÜ



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

Bu çalışmada distile su ve sentetik tekstil atıksuyundan RB5 boyarmaddesinin MKTA ile giderim denemelerinden elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

- 1- Toz Aktif karbon maghemit ile kaplanması neticesinde elde edilen kompozit nano malzeme (MKTA) Reaktif Blak 5 (RB5) giderimde etkili bir adsorbent olduğu görülmüştür.
- 2- MKTA adsorpsiyon sürecinden sonra manyetik bir alan uygulanması neticesinde sıvı fazdan hızlı ve etkili bir şekilde ayrıldığı görülmüştür.
- 3- MKTA ile adsorpsiyonla renk giderimi sürecinde denge zamanı 80-90 dakika arasında olduğu bulunmuştur.
- 4- Distile sudan 200 ppm RB5 gideriminde %97'nin üzerinde verimler elde edilmiştir.
- 5- Distile sudan RB5 gideriminde 0,05 g MKTA için 134,4 mg/g adsorpsiyon kapasitesi tespit edilmiştir.
- 6- Sentetik tekstil atıksuyundan RB5 gideriminde belirli şartlar altında MKTA adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 84,7 ve 54,55 mg/g olarak bulunmuştur.
- 7- Adsorpsiyon verisinin açıklamasında Langmuir izotermi 0,962 R^2 değeri ile maksimum adsorpsiyon kapasitesini 232,55 mg/g olarak tahmin etmiştir.
- 8- Freundlich izotermi adsorpsiyon verisini 0,978 R^2 değeri ile açıklamıştır. 1 den büyük n değeri adsorpsiyon sürecinin elverişli olduğunu göstermiştir.
- 9- Sentetik tekstil atıksuyundan RB5 gideriminde NaCl konsantrasyonunun giderime etkisi olmadığı görülmüştür.

10- KOİ değeri 980 mgO₂/L sentetik tekstil atıksuyunda blirli şartlar altında %75 civarında KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

5.2. Öneriler

Bu çalışmanın daha ileri bir düzeye taşınması için aşağıdaki öneriler sunulmuştur.

- 1- MKTA ile renk giderimde farklı boyar maddelerin kullanılması.
- 2- MKTA ile renk giderimin sıcaklık parametresinin etkisinin araştırılması
- 3- MKTA ile renk gideriminde gerçek tekstil atıksularının kullanılması.

KAYNAKLAR

- Akbari, A., Desclaux, S., Rouch, J, C., Aptel, P., Remigy, J, C., 2006. New UVphotografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents. *Journal of Membrane Science* 286: 342-350.
- Akgün, T., 1999. Adsorbsiyon teknikleriyle tekstil atıksularının renklerinin giderilmesi. İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 73s, İstanbul.
- Akın, A., 2009. Bir tekstil yüzey aktif maddesinin H₂O₂/UV-C prosesiyle arıtılabilirliğinin yanıt yüzey yöntemiyle modellenmesi ve optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aksu, Z., ve Akpınar, D., 2001. Competitive Biosorption of Phenol and Chromium(VI) from Binary Mixtures Onto Dried Anaerobic Activated Sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 7, 183-193.
- Anjaneyulu, Y., Chary N, S., Raj D, S, S., 2005. Decolourization of industrial effluents available.
- Aulia, F., 2010. Çöktürme yönteminin kullanıldığı boya atıksu arıtma sisteminin kendinden ayarlanmalı PID kontrol ile pH kontrolü . Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi fen bilimleri enstitüsü, Ankara.
- Bahadır, B. E., 2012. Tekstil endüstrisi arıtılmış atıksularında renk ve öncelikli kirleticilerin ozon teknolojisi ile gideriminin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi fen bilimleri enstitüsü, Tekirdağ.
- Balcı, B., 2007. Atıksulardan tekstil boyarmaddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi fen bilimleri enstitüsü, Adana.
- Balcı, B., Erkurt, F, E., Turan, E, S., 2018. Bir azoik boyarmaddesinin nano toz aktif karbon ile giderimi. *International academic research congress*.

- Balcı., B., Erkurt, F. E., Turan, E. S., 2018. Bir Azoik Tekstil Boyar Maddesinin Nano Toz Aktif Karbon ile Giderimi. International Academic Research Congress.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., 1982. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Bidhendi, GR, N., Torabian, A., Ehsani, H., Razmkhah, N., 2007. Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid. Iranian Journal of Environmental Health. Science and Engineering 4: 29-36.
- Birgül A., 2006. Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Brabers, V.A.M. (1995). Handbook of Magnetic Materials, 8 (Eds: Buschow, K.H.J.), Elsevier Science, syf. 189.
- Chu, H. C., Chen, K.M., 2002. Reuse Of Activated Sludge Biomass: I. Removal Of Basic Dyes On Biomass. Processbio.,37: 1129-1134
- Cornell, R. M. and Schertmann, U. (1996). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, VCH Publishers, Weinheim.
- Correia, V.M., Stephonson, T., and Judd, S.J., 1994. Characterisation of Textile Wastewaters-A Review, Environmental Technology, 15, 917-929.
- Dinesh M., Ankur S., Vinod K, S., Maria A, F., Charles U. P., Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. Chemical Engineering Journal 172 (2011) 1111-1125.
- EPA, 1997. Profile Of The Textile Industry, U.S. Government Printing Office Superintendent Of Documents, Washington.
- EPA, 2000. Emergency Planning And Community Right-To- Know Act Section 313 Reporting Guidance For The Textile Processing Industry.

- EPRI, 1996. The Efficacy of Color Removal Techniques in Textile Wastewater Treatment. Hydrosience, Epri Projec 3329-01t.
- Ercan, İ.Ç., 2019. Demiroksit Nanoparçacıklarının Ağırmetal Adsorpsiyonunda Kullanımı. Yüksek Lisan Tezi, T.C. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Frohlich, C., F., Foletto, L., Dotto, G., L., 2019. Preparation and characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions. Journal of Cleaner Production 229 syf: 828 -837.
- Gönder, B., 2004. Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gül, K. (2014). Piriç Kabuğu Kullanılarak Üretilen Manyetik Nanopartiküller ile Sulu Çözeltilerden Renk Giderimi.
- Harandi, J., Z., Nasab, G., Teimouri, A., 2019. Synthesis and characterisation of magnetic activated carbon/diopside nanocomposite for removal of reactive dyes from aqueous solutions: experimental design and optimisation. International Journal of Environmental Analytical Chemistry.
- Hu, J., Chen,, G., ve Lo, I., 2005. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. Water Research, 39, 45284536.
- Itodo, A. U., Happiness, U.O., Obaroh, I. O., Usman, A., Audu, S.S., 2009. Temkin, R-D, Langmuir and Freundlich Adsorption Isotherms of Industrial Dye Uptake unto H₃PO₄ Catalyzed Poultry Waste Bioadsorbent. J. Sci. Technol Res. 8 (1):52-56.
- Kang, H., Kim, D., 1998. Transformation of Nanoparticle Magnetite Prepared in Homogeneous Aqueous Solution, Bull. Korean Chem. Soc., 19, 408-410.
- Kanlıoğlu B. Ü., 2000. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularında İyon Çifti Ekstraksiyonu Metodu İle Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

- Kannan, N, Sundaram, MM (2001) Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments* 51: 25–40
- Karcher, S., Kornmuller, A., Jekel, M., 2002. Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Research* 36: 4717-4724.
- Keskinhan, O., Göksu, M. Z. L., Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C. F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochem.*, 39(2):179-183
- Koca, M., 2006. Mavi Reaktif Boyanın Örölmüş Pamuklu Kumaşa Uygulanmasında Değişik Parametrelerin Renk Verimine Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kocaer, F. O., Alkan, U., 2002. Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Faköltesi Dergisi*, Bursa. Cilt 7, Sayı 1.
- Köklü, R., 2004. Polimer adsorbsiyonu ile tekstil endüstrisi atıksularında renk giderimi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 44s, Sakarya.
- Köseoğlu, H., 2004. Tekstil endüstrisi atıksularındaki renk sorununun ileri aktif çamurlu ardışık kesikli biyoreaktör ile giderilmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 151s. Sakarya.
- Langmuir, 1916. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38:2221–2295.
- Lina S., Zongming R., Gaosheng Z., Linlin C., Facile synthesis, characterization of a MnFe_2O_4 / activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal. *Materials Chemistry and Physics* 135(2012) 16-24.
- Mahmoodi N. M., Khorramfar S., Najafi F. (2011). Amine-functionalized silica nanoparticle: Preparation, characterization and anionic dye removal ability, *Desalination*, 279, 61–68.

- Miller, S. M., Fugate, E. J., Craver, V. O., Smith, J. A., Zimmerman, J. B., 2008. Towards understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. as a natural coagulant for potential application in water treatment. *Environmental Science and Technology* 42: 4274-4279.
- Mohammadi, S., Z., Mofidinasab, N., Karimi, A., M., Beheshti, A., 2020. Removal of methylene blue and Cd(II) by magnetic activated carbon-cobalt nanoparticles and its application to wastewater purification. *International Journal of Environmental Science and Technology*.
- Naushad, Mu., Alqadami, A., A., Alothman, Z. A., Alsohaimi, I., H., Algamdi, M. S., Aldawsari, M. A., 2019. Adsorption kinetics, isotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon. *Journal of Molecular Liquids* 293 111442.
- Nejadshafiee, V., Islami, M., R., 2020. Bioadsorbent from Magnetic Activated Carbon Hybrid for Removal of Dye and Pesticide. *ChemistrySelect* Cilt: 5 syf: 8814
- Nethaji, S., Sivasamy, A., Mandal, A.B., 2013. Preparation and Characterization of Corn Cob Activated Carbon Coated with Nano-Sized Magnetite Particles for the Removal of Cr(VI), *Bioresource Technology*, 134, 94-100.
- Orbak, İ., 2009. Aktif karbon ile çevre kirleticisi bazı unsurların giderilmesi. Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi fen bilimleri enstitüsü, İstanbul.
- Ölmez, T., 1999. Tekstil endüstrisinde reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Pala, A., Tokat, E., 2002. Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. *Water Research* 36 (11): 2920-2925.
- Patel, H., Vashi R, T., 2010. Treatment of textile wastewater by adsorption and coagulation. *EJournal of Chemistry* . 7, 4, 1468-1476.

- Patterson, S., Murray, H., 1970. Clays, Industrial Minerals and Rocks, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, 185-200.
- Pekel, L. C., 2009. Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atıksu Arıtma Sisteminin Genelleştirilmiş Tahmin Edici Kontrol (GPC) ile pH Kontrolü. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Bioresource Technology, Cilt 3, syf, 77.
- Ronga, Y., Lia, H., Xiaoa, L., Wang, Q., Hua, Y., Zhang, S., Hana, R., 2018. Adsorption of malachite green dye from solution by magnetic activated carbon in batch mode. Desalination and Water Treatment 106:273-284.
- Saban, T. M., 2011. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. Chem. Eng. Journ. 168, 1234-1240.
- Saucier, C., Karthikeyan, P., Ranjithkumar, V., Lima, C., E., Dos Reis, G., De Brum, S., A., I., 2017. Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. Environmental Science and Pollution Research Cilt: 24, syf: 5918–5932
- Sawyer, C. N., McCarthy P. L., 1978, Chemistry For Environmental Engineering. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s
- Senthilkumaar, S., Varadarajan, P., Porkodi, K (2005) Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. Journal of Colloid and Interface Science 284: 78–82
- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P. R., Subburaam, C.V., 2006. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. Bioresource Technology, 97/14, 1618–25.
- Sevimli, M.F., 2000. Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğine etkisi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Shokrollahi, H., Janghorban, K., 2007. Influence of Additives on the Magnetic Properties, Microstructure and Densification of Mn–Zn Soft Ferrites, *Mater. Sci. Eng.: B*, 141, 91-107.
- Slokar Y, M., Marechal, A., 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*. 37(4): 335–339.
- Southern, T. G., 1995. Technical solutions to the color problem: a critical review, in: Cooper. *Colour in Dyehouse Effluent*: 6-21.
- Sui W., Jing W., Shasha L., Zhiyong G., Feng J., Removal of organic dyes in environmental water onto magnetic – Sulfonic graphene nanocomposite. *Research Article* January 16, 2013.
- Şahin, Y., 2006. Asit banyosu atıksularının kimyasal prosesler ile ön arıtılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tayyeb M., Abbas A., Mazaher A., Hasan B., Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Material* 196(2011) 109-114.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, G., Orhon, D., 1996. Colour removal from textile wastewaters, *Water Sci. Technol.*, 34 (11): 9–16.
- Türkyılmaz, H., 2011. Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu. Yüksek lisans tezi, Süleyman demirel üniversitesi fen bilimleri enstitüsü, Isparta.
- Verma A. K., Dash R. R., Bhunia P., 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management* 93; 154-168.
- Vigo T.L., 1994. *Textile processing and properties: Preparation, dying, finishing and performance*. Elsevier Science, 479p, Amsterdam.
- Walker G, M., Weatherly, L, R., 1997. Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water Research* 31: 2093-2101.

- Yadav, S., Asthana, A., Chakraborty, R., Jain, B., Singh, K., A., Carabineiro, S., A., C., Hasan Susan, Md., 2020. Cationic Dye Removal Using Novel Magnetic/Activated Charcoal/ β -Cyclodextrin/Alginate Polymer Nanocomposite. *Nanomaterials (Basel)* 10(1): 170.
- Yuan, P., Liu, D., Fan, M., Yang, D., Zhu, D., Ge, F., 2010. Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite upported/unsupported magnetite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 614-621.
- Zhengyong, Z., ve Jilie, K. (2011). Novel magnetic Fe₃O₄/C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*. 193, 325-329.

ÖZGEÇMİŞ

1995 yılında Mersin şehrinde doğdu. 2014 yılında Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümüne başladı. 2018 yılında lisans programından mezun olup 2018 yılında Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisans programına başladı.

