Sulu Çözeltiden Dowex 2x8 Reçinesi ile Remazol Black B Boyarmaddesinin Giderimi

Melike Yılmazgöz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2018

Removal of Remazol Black B From The Aqueous Solution onto Dowex 2x8 Resin

Melike Yılmazgöz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

Aug 2018

Sulu Çözeltiden Dowex 2x8 Reçinesi ile Remazol Black B Boyarmaddesinin Giderimi

Melike Yılmazgöz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Neşe Öztürk

Ağustos 2018

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Melike Yılmazgöz'ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Sulu Çözeltiden Dowex 2x8 Reçinesi ile Remazol Black B Boyarmaddesinin Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Neşe Öztürk

İkinci Danışman **:** – –

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Neşe Öztürk

Üye : Prof. Dr. Nezihe Ayas

Üye : Prof. Dr. Mine Özdemir

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Neşe Öztürk danışmanlığında hazırlamış olduğum "Sulu Çözeltiden Dowex 2x8 Reçinesi ile Remazol Black B Boyarmaddesinin Giderimi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 01/08/2018

Melike Yılmazgöz

İmza

ÖZET

Bu çalışmada Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 anyon değiştirici reçine ile giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar kesikli sistemde ve sürekli beslemeli dolgulu kolonda gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların kesikli kısmında iyon değiştirici miktarı, başlangıç derişimi, pH, temas süresi, sıcaklık, farklı iyon etkisi gibi parametrelerin boyarmadde giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. İyon değiştirici miktarı ve sıcaklığın artması boyarmadde giderimini artırırken başlangıç derişiminin artması boyarmadde giderimini azaltmıştır. Sıcaklığın Remazol Black B boyarmaddesinin giderimine etkisinin incelendiği deney verileri ile serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi gibi sürecin termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Maksimum sorpsiyon pH 2' de elde edilmiştir. İzoterm modellerinin araştırılmasında Langmuir ve Freundlich modelleri denenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda verilerin Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. İyon değişiminin dinamikleri, Dowex 2x8 iyon değiştirici reçinesi ile elde edilen verilere uygulanmıştır ve işlergenin sözde ikinci derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir.

Remazol Black B giderimi için Dowex 2x8 anyon değiştirici reçine kullanılarak sürekli beslemeli kolonda iyon değişimi deneyleri yapılmıştır. Sorpsiyon deney verileri sonucunda salıverme eğrisi elde edilmiştir. Ayrıca verilerin Yoon-Nelson Modeli ve Thomas Modeline uygunluğu incelenmiştir. Verilerin Yoon-Nelson Modeline daha uygun olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Remazol Black B, İyon değişimi, Boyarmadde, Dowex 2x8

SUMMARY

In this study, Remazol Black B removal was examined using Dowex 2x8 anion exchange resin. Experimental studies were performed with batch and continuous feed filled column. Effects of parameters such as anion exchange amount, initial concentration, pH, contact time, temperature, different ion on removal of dyestuff were examined. Increase in anion exchange amount and temperature caused increase of removal efficiency of dyestuff; increase in initial concentration caused decrease of removal efficiency of dyestuff. Termodynamics parameters of the process such as free energy, enthalpy, entropy changes were calculated with the experimental datas coming from removal of Remazol Black B. The maximum sorption was obtained at pH 2. At investigating isotherm models, Langmuir and Freundlich models (R^2=0,9924) were tried. As a result of the tries made, it's determined that data suited to Freundlich isotherm model. Dynamics of the anion exchange were applied to the results coming from Dowex 2x8 anion exhange resin. In the kinetic studies it was observed that mechanism conforms to pseudo second order kinetic model.

Ion exchange examination was conducted for removal of Remazol Black B using anion exchange resin in continuous feed column. Breakthrough curve was obtained as a result of sorption examination. In addition, Yoon-Nelson model and Thomas model were observed with column examination datas.

Keywords: Remazol Black B, Ion exchange, Dyestuff, Dowex 2x8

TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü' de Yüksek Lisans Tezi olarak yaptığım bu çalışmada, danışmanlığımı üstlenerek beni yönlendiren, benden yardımını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Neşe Öztürk' e,

Deneysel çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, yardımını ve ilgisini esirgemeyen Araş. Gör. Canan Aydın Şamdan' a,

Çalışma süresince ve hayatımın her evresinde bana destek olan sevgili eşim Birkan Yılmazgöz' e,

Ayrıca hayatımın her döneminde olduğu gibi yüksek lisans eğitimimde de beni yalnız bırakmayan, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve desteklerine ömür boyu ihtiyaç duyacağım başta annem ve babam olmak üzere tüm aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi

SUMMARY vii

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ŞEKİLLER DİZİNİ xii

ÇİZELGELER DİZİNİ xvi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xix

1.GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 3

3. BOYAR MADDELER 6

3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması 7

3.1.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler 8

3.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler 8

3.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler 8

3.1.1.3. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler 9

3.1.1.4. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler 11

3.2. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları 12

3.3. Boyarmadde İçeren Atıksuların Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi 12

3.4. Atıksulardan Boyarmadde Giderimi 13

3.4.1.Fiziksel Arıtım Yöntemleri 13

3.4.1.1. Adsorpsiyon 13

3.4.1.2. Membran Filtrasyon 14

3.4.1.3. İyon Değişimi 14

3.4.2. Kimyasal Yöntemler 15

3.4.2.1. Koagülasyon flokülasyon 15

3.4.2.2. Fotokimyasal yöntem 15

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.4.2.3.Elektrokimyasal yöntem 16
3.4.3. Biyolojik Yöntemler 16
3.4.3.1. Aerobik arıtma 16
3.4.3.2. Anaerobik arıtma 16
4.İYON DEĞİŞİMİ 18
4.1. İyon Değişiminin Teorisi 18
4.2. İyon Değişim İşlemleri 20
4.2.1. Kesikli iyon değişimi 20
4.2.2. Kolonda iyon değişimi 21
4.3. İyon Değiştiricilerin Sınıflandırılması 23
4.3.1. Doğal iyon değiştiriciler 23
4.3.2. Sentetik iyon değiştiriciler 24
4.4. İyon Değişim Kapasitesi 24
4.5. İyon Değişimi Dengesi 25
4.5.1. Langmuir izoterm modeli 25
4.5.2. Freundlich izoterm modeli 27
4.6. İyon Değişim Mekanizması 27
4.6.1. Sözde birinci dereceden kinetik model 27
4.6.2. Sözde ikinci dereceden kinetik model 28
4.6.3. Partikül içi difüzyon modeli 28
4.7. İyon Değişiminin Termodinamiği 29
4.8. İyon Değişiminin Kinetiği 30
4.8.1. Yoon-Nelson modeli 30
4.8.2. Thomas modeli 31
5. MATERYAL VE YÖNTEM 32
5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler 32
5.1.1. Dowex iyon değiştirici reçine 32
5.1.2. Remazol Blakc B boyarmaddesi 33
5.2. Çalışma Doğrusunun Hazırlanması 35

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.3. Kesikli deneylerin yapılışı 35
5.3.1. Başlangıç derişiminin etkisinin belirlenmesi 36
5.3.2. pH etkisinin belirlenmesi 36
5.3.3. Farklı iyon etkisinin belirlemesi 36
5.3.4. Kesikli elüsyon ve rejenerasyon çalışması 36
5.3.5. Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi 37
5.3.6. İyon değiştirici miktarının etkisinin belirlenmesi 37
5.3.7. Kinetik çalışmalar 37
5.4. Kolonda Sorpsiyon ve Rejenerasyon Çalışması 37
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 39
6.1. Çalışma Doğrularının Hazırlanması ile İlgili Bulgular 39
6.2. Kesikli deneyler ile ilgili bulgular 40
6.2.1. Başlangıç derişiminin etkisi ile ilgili bulgular 40
6.2.2. pH etkisi ile ilgili bulgular 43
6.2.3. Farklı iyon etkisi ile ilgili bulgular 44
6.2.4.Kesikli rejenerasyon ile ilgili Bulgular 45
6.2.5. Sıcaklık etkisi ile ilgili bulgular 46
6.2.6. İyon değiştirici etkisinin belirlenmesi ile ilgili bulgular 49
6.2.7. İyon değişimi izotermleri ile ilgili bulgular 51
6.2.8.İyon değişim mekanizması ile ilgili bulgular 53
6.3. Kolon çalışma bulguları 69
6.3.1. Yoon-Nelson modeli ile ilgili bulgular 79
6.3.2. Thomas modeli ile ilgili bulgular 88
6.3.3. Kolonda rejenerasyon bulguları 98
7.SONUÇ VE ÖNERİLER 99
KAYNAKLAR DİZİNİ 102

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması ……..…… 7

4.1. Kolon yönteminde iyon değişimi (iyon değişimi olayının akışı) ……...…..... 21

4.2. Salıverme eğrisi ……..... 22

5.1. Dowex 2x8 reçinesinin kimyasal yapısı …….……..… 32

5.2. Remazol Black B boyarmaddesinin kimyasal yapısı …….…….. 34

6.1. Remazol Black B boyarmaddesi için çalışma doğrusu ……... 39

6.2. Başlangıç derişiminin boyarmadde giderimine (%) etkisi ……..…….…… 42

6.3. Başlangıç derişiminin boyarmadde sorpsiyon kapasitesine etkisi ……... 42

6.4. pH' nın boyarmadde giderimine (%) etkisi (Co: 25 mg/L, iypn değiştirici miktarı: 0,1 g/25 mL)…….…….. 44

6.5. Farklı iyonun boyarmadde giderimine (%) etkisi (Co: 25 mg/L, iypn değiştirici miktarı: 0,1 g/25 mL)…….……... 45

6.6. Sıcaklığın boyarmadde giderimine (%) etkisi …….…… 47

6.7. Sıcaklığın boyarmadde sorpsiyon kapasitesine etkisi ….…… 47

6.8. Boyarmadde için 1/T' ye karşılık lnKc grafiği …….……... 48

6.9. Reçine miktarının boyarmadde giderimine (%) etkisi …….... 50

6.10. Reçine miktarının boyarmadde giderim kapasitesine etkisi …… 50

6.11. Boyarmadde gideriminin (%) zamanla değişimi (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2/800 mL, pH: 6,55)……..... 52

6.12. Langmuir izotermi 52

6.13. Freundlich izotermi …… 52

6.14. Gram iyon değiştirici başına boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……...……...…….……. 55

6.15. Boyarmadde gideriminin (%) zamanla değişimi (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)…… 57

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.16. Gram iyon değiştirici başına boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……..…….. 57
6.17. Boyarmadde giderimi zamanla değişimi (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) …… 59
6.18. Gram iyon değiştirici başına boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……..…….. 59
6.19. Boyarmadde giderimi için sözde ikinci mertebe kinetik modelinin uygulaması (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……...…….. 61
6.20. Boyarmadde giderimi için sözde birinci mertebe kinetik modelinin uygulaması (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) …….…… 61
6.21. Boyarmadde giderimi için partikül içi difüzyon modelinin uygulaması (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……..…… 62
6.22. Boyarmadde giderimi için sözde birinci mertebe kinetik modelinin uygulaması (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……..…….. 64
6.23. Boyarmadde giderimi için sözde ikinci mertebe kinetik modelinin uygulaması (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) …….. 64
6.24. Boyarmadde giderimi için partikül içi difüzyon modelinin uygulaması (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) …….. 65

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.25. Boyarmadde giderimi için sözde birinci mertebe kinetik modelinin uygulaması (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) …….. 67
6.26. Boyarmadde giderimi için sözde ikinci mertebe kinetik modelinin uygulanması (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g / 800 mL, pH: 6,55..…… 68
6.27. Farklı iyonun boyarmadde giderimine (%) etkisi(Co: 25 mg/L, iyon değiştirici miktarı: 0,1 g/25 mL) ……..……... 68
6.28 Kolonda boyarmadde giderimi için salıverme eğrisi (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği:3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine) …..... 74
6.29. Kolondan geçen çözelti hacmine bağlı Co-C grafiği (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine) …..... 75
6.30. Kolonda boyarmadde giderimi için salıverme eğrisi (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) ……..……... 78
6.31. Çözelti hacmine bağlı Co-C grafiği (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) ……78
6.32. t' ye karşılık ln(C/(Co-C)) grafiği (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) ……..……..…… 81
6.33. Yoon-Nelson Modeli için salıverme eğrisi (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) …….. 82
6.34. t' ye karşılık ln(C/(Co-C)) grafiği (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine) ……..... 87
6.35. Yoon-Nelson Modeli için salıverme eğrisi (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine) …..…….. 88
6.36. Thomas modeli için t-ln((Co/C)-1) grafiği (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) ……..……. 90

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.37. Thomas Modeli için salıverme eğrisi (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) ……... 91
6.38. Thomas modeli için t-ln((Co/C)-1) grafiği (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine) ……..... 96
6.39. Thomas Modeli için salıverme eğrisi (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g/1,43 mLreçine) …….. 97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

3.1. Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar ……..……..…….... 6
4.1. RL boyutsuz ayırma faktörü ve adsorpsiyon tipi ……..……..…..... 26
5.1. Dowex 2x8 reçinesinin genel özellikler ……..…… 33
5.2. Remazol Black B boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ……..….. 34
6.1. Remazol Black B boyarmaddesi için çalışma doğrusu bulguları ……..……... 40
6.2. Başlangıç derişiminin boyarmadde giderimine etkisi ile ilgili bulgular (İyon Değiştirici miktarı: 0,1 g/25 mL, t=2 st, pH=6,55)…..……..... 41
6.3. Boyarmadde giderimine (%) pH Etkisi ile (C_o: 25 mg/L, iyon değiştirici miktarı: 0,1g/25 mL; t: 2 st; pH: 6,55)…….....……... 43
6.4. Boyarmadde giderimine (%) farklı iyon etkisi ile ilgili bulgular (C_o: 25 mg/L; iyon değiştirici miktarı: 0,1g/25 mL) ……... 44
6.5. Kesikli sistemde rejenerasyon (%) (C_o: 25 mg/L, iyon değiştirici miktarı: 0,1 g/25 mL) ….... 45
6.6. Sıcaklığın boyarmadde giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_o: 25 mg/L; iyon değiştirici miktarı: 0,1 g/25 mL; t: 2 st; pH: 6,55 ……....……... 46
6.7. Boyarmadde giderimi için farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler …..... 48
6.8. İyon değiştirici miktarının boyarmadde giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_o: 25mg/L, V: 25 mL, t: 2 st, İyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)…….……..... 49
6.9. Langmuir ve freundlich izoterm verileri …….. 51
6.10. Langmuir ve freundlich izoterm sabitleri ……..……... 53
6.11. Boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (C_o: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……... 54
6.12. Boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……...…… 56
6.13. Boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) …….. 58
6.14. Boyarmadde giderimi için kinetik model verileri (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……..…… 60

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

6.15. Boyarmadde giderimi için kinetik katsayılar (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……..…….. 62
6.16. Boyarmadde giderimi için kinetik model verileri (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……..…… 63
6.17. Boyarmadde giderimi için kinetik katsayılar (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……...…….. 65
6.18. Boyarmadde giderimi için kinetik model verileri (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……... 66
6.19. Boyarmadde giderimi için kinetik katsayılar (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55) ……... 68
6.20 Kolonda sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği:3,5 cm; 1 g/1,43mL reçine) ……..…... 70
6.21 Kolonda sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) ……...… 76
6.22. Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) ……...……...… 79
6.23. Yoon-Nelson modeline göre hesaplanan kinetik katsayılar ve deneysel değerleri (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) ……...……...… 81
6.24. Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine) ……..... 83
6.25. Yoon-Nelson modeline göre hesaplanan kinetik katsayılar ve deneysel değerleri (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine) …….…… 87
6.26. Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) 89

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

6.27. Thomas Modelinden elde edilen kinetik katsayılar ve deneysel kapasite değerleri (C_o = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) ……...…….. 91

6.28. Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (C_o = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine) ……...…...… 92

6.29. Thomas Modelinden elde edilen kinetik katsayılar ve deneysel kapasite değerleri (C_o = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine) ……...….... 96

6.30. Thomas Modelinden elde edilen kinetik katsayılar ve deneysel kapasite değerleri (2 M NaOH, kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine) ……...…….. 98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
b	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
C	Çözelti derişimi (mg/L)
C_o	Çözünenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
C_{ads}	Denge anında adsorplanan madde derişimi
C_e	Çözünenin denge derişimi
ΔG^o	Standart Gibbs Serbest Enerji değişimi (kj/mol)
ΔH^o	Standart Entalpi değişimi (kj/mol)
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	Freundlich izoterm sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti
k_1	Sözde birinci mertebe kinetik model hız sabiti (1/dk)
k_2	Sözde ikinci mertebe kinetik model hız sabiti (g/mg.dk)
Q	Akış hızı (mL/dk)
Q_o	Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi
q_e	Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	Herhangi bir anda adsorplanan miktar (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti
R2	Regregasyon katsayısı
RL	Boyutsuz ayırma faktörü
ΔS^o	Serbest enropi değişimi (kj/mol.K)
t	Zaman (dk)
T	Mutlak sıcaklık (K)
τ	Adsorplananın %50' sinin kolondan geçmesi için geçen süre (dk)
V_k	Salıverme noktası için kolondan geçen çözelti hacmi
V_d	Sistem dengeye geldiğinde kolondan geçen toplam çözelti hacmi
q_m	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
n	Adsorpsiyon şiddeti
V	Reçine hacmi (mL)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	**Açıklama**
k_{TH}	Thomas hız sabiti ($mL.dak^{-1}.mg^{-1}$)

Kısaltmalar	**Açıklama**
°C	Santigrat derece
dk	Dakika
g	Gram
j	Joule
kj	Kilojoule
L	Litre
ln	Doğal logaritma
log	logaritma
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
vd.	ve diğerleri

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Nüfusun hızlı bir şekilde artmasının sonucu olarak artan yaşamsal ihtiyaçlar endüstrinin gelişimine sebep olmuştur. Artan yaşamsal ihtiyaçları karşılamak amacıyla gerçekleştirilen endüstriyel faaliyetlerin sonucu olarak çevre ve insan sağlığına önemli ölçüde zarar veren kirlilikler ortaya çıkmıştır. Oluşan bu kirliliklerin içinde, yaşamsal ihtiyacımızı oluşturan su kaynaklarının boyarmadde ile kirletilmesi de yer almaktadır (Karaoğlu, 2007).

Tekstil endüstrisinde boyarmaddelerin asidik, bazik, pigment ve reaktif olmak üzere pek çok farklı çeşidi kullanılmaktadır. Boyarmaddeler içinde pamuklu kumaşlara iyi yapışma özelliği bulunmasından dolayı reaktif boyarmaddeler tercih edilir. Bu türden boyarmaddelerin başlangıçtaki miktarının yaklaşık %60'ı boyama esnasında hidroliz yan tepkimeleri sebebiyle suya geçmektedir (Pazos vd., 2011).

Boyar maddelerin çevre ve insan sağlığı açısından etkileri ile ilgili Batı Avrupa Boyar Madde Üretim Endüstrisi, boyarmaddelerin ekolojik ve toksikolojik özelliklerine yönelik pek çok araştırma yapmışlardır. Yapılan çalışmalar boyarmaddelerin birçok yönden incelenmesine olanak sağlamıştır (Güven, 2009). Boyar maddeler aromatik moleküler yapılı maddelerdir. Sentetik kökenli olmalarından dolayı dayanıklıdırlar ve böylece biyolojik parçalanmaya karşı dirençlidirler (Aksu, 2005). Boyarmadde ile bulaşmış sularda ışık geçirgenliği düşmektedir. Bundan dolayı bu tip sularda fotosentez olumsuz etkilenir. Ayrıca çözünmüş oksijen miktarının da azalmasına yol açar. Bunlar haricinde boyarmadde ile kirletilmiş sularda, boyaların içerdikleri metal, klorür gibi bileşikler de sudaki yaşamı ve fotosentez faaliyetlerini etkilemek gibi başka zararlara sahiptir (Gupta vd., 2003). Bunlara ek olarak bu kirleticiler; akut zehirlilik, deri ve göz tahrişi, tekrarlanan uygulamalar sonucu zehirlilik, hassaslaştırma, mutojen özellikler ve kanserojen özellikler gösterilebilir. Bu yüzden endüstriyel atıkların içerdikleri boyarmaddeler istenmeyen bir durum oluşturmaktadır. (Güven, 2009; Acemioğlu, 2004).

Bu çalışmada amaç, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Remazol Black B boyarmaddesinin iyon değişimi yöntemi ile gideriminin incelenmesidir. Deneysel çalışmalar

kesikli ve sürekli beslemeli kolon deneyleri olmak üzere 2 şekilde gerçekleştirilmiştir. İyon değiştirici reçine olarak Dowex 2x8 kullanılmıştır. Deneylerin kesikli kısmında başlangıç derişimi, temas süresi, pH, sıcaklık ve reçine miktarının boyarmadde giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır. İyon değişimi izotermleri çizilmiş ve serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi gibi sürecin termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Remazol Black B giderimi için Dowex 2x8 anyon değiştirici reçine kullanılarak sürekli beslemeli kolonda iyon değişimi deneyleri yapılmıştır. Sorpsiyon deney verileri sonucunda salıverme eğrisi elde edilmiştir. Ayrıca verilerin Yoon-Nelson modeli ve Thomas Modeline uygunluğu araştırılmıştır. Verilerin Yoon-Nelson Modeline uyduğu görülmüştür.

2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde iyon değişimi yöntemiyle boyarmadde giderimi ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Çalışmalarda genellikle başlangıç derişimi, sıcaklık, iyon değiştirici miktarı, ph ve temas süresi etkileri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel veriler sonucunda uygunluk gösterdiği izoterm modeli ve kinetik modeller belirlenmiş ayrıca termodinamik hesaplamalara yer verilmiştir.

Yapılan bir çalışmada üç farklı anyon değişim reçinesi kullanılarak farklı sıcaklık değerlerinde (25^{o}C ve 45^{o}C de) boyarmadde giderimi yapılmıştır. Reçinelerden birinde tek tabaka 25 ^{o}C 'de 79.9 mg / g olarak bulunmuştur. 45 ◦C'de bu değerin neredeyse on kat daha yüksek olduğu görülmüştür (769.5 mg / g). Diğer reçinelerde de durum aynıdır. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir (Wawrzkiewicz, 2012).

Başka bir literatürde başlangıç derişiminin etkileri ele alınmıştır. altı farklı derişimde gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla boyarmadde gideriminin azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca boyaların altı başlangıç konsantrasyonundaki t / qt ve t'nin grafikleri, tüm adsorpsiyon periyodu için yalancı ikinci mertebeden denklemin uygulanabilirliğini teyit eden, 0.993 'ten daha yüksek regresyon katsayıları (R^2) ile iyi sonuçlar vermiştir. Ayrıca, hesaplanan denge adsorpsiyon miktarları, qe, deneysel değerlere olduğu görülmüştür bu da adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden modele yüksek korelasyonunu doğrulamıştır (Greluk ve Hubicki, 2013).

Amberlite IRA-458 ve Amberlite IRA-958 olarak adlandırılan asidik akrilik reçinelerle Reaktif Black B gideriminde ΔG, ΔH ve ΔS gibi çeşitli termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Bunun sonucunda Amberlite IRA-458 ve Amberlite IRA-958'deki Reaktif Siyah 5 adsorpsiyon işleminin endotermik olduğu gözlenmiştir.

Malahit Yeşili boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırıldığı bir çalışmada adsorban olarak neem (Hindistan'da bulunan bir bitki) tozunu kullanılmıştır. Çalışmada sıcaklık, pH, karıştırma süresi ve adsorban miktarı gibi parametrelerini

incelenmiştir. En iyi giderim boyarmadde derişiminin azalması ve adsorban miktarının artması ile elde edilmiştir (Singh, M. K. ve Khattri, S. D.,2009),

Aksu, Z. Ve Akın, A., B. (2010), Yaptıkları bir çalışmada Remazol Black B boyarmaddesi üzerine pH etkisini incelemiştir. Çalışmada pH' ın giderim verimini oldukça etkilediği gözlenmiştir. Giderim için optimum verimin pH: 2 de olduğu sonucuna varılmıştır.

Bekçi vd. tarafından Malahit Yeşili boyarmaddesinin sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile giderimi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada Freundlich, Langmuir ve Dubinin–Radushkevich (DR) izoterm modellerine göre analiz yapılmıştır. Freundlich izoterminin Langmuir izotermine göre daha uygun sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

Sulu çözeltilerden Kongo Kırmızısının giderimi amacıyla bentonit, zeolit ve kaolin kullanarak adsorban miktarı etkisi, boyarmadde derişiminin etkisi, pH etkisi, sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Çalışma sonunda elde edilen verilere göre adsorban olarak kaolin kullanıldığında Langmuir izoterm modeline, bentonit ve zeolit kullanıldığında ise Freundlich izoterm modeline uygun sonuç verdiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği olarak her üç adsorban için de sözde ikinci derece kinetik model verilerine uyum sağladığı görülmüştür (Vimonses vd., 2009).

Bulut vd. (2008) tarafından Kongo Kırmızısının bentonit üzerinde adsorpsiyonu incelemiştir. Sözde birinci derece kinetik model, sözde ikinci derece kinetik model ve partiküller arası difüzyon eşitliği olmak üzere üç farklı kinetik modele göre inceleme yapılmıştır. Üç kinetik eşitlik için de hız sabiti, adsorpsiyon kapasitesi ve korelasyon katsayısı hesaplanmıştır. Deneysel veriler incelendiğinde Kongo Kırmızısının bentonit üzerine adsorpsiyonu sözde ikinci derece kinetik model ile tanımlanmıştır.

Yapılan bir çalışmada iyon değiştirici reçinenin geri kazanımı için farklı iki derişimde NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Her iki NaOH çözeltisi için de desorpsiyonun veriminin çok düşük (%1' in altında) olduğu görülmüştür. Bu durum Amberlite®IRN-78 tarafından geri dönüşümsüz boya tutma işlemini işaret etmektedir (Darmograi. vd., 2016).

Kolon sisteminde gerçekleştirilen bir çalışmada iyon değiştirme kapasitesinin, iyon değişim reçinesinin karakteristiğine ve çözelti konsantrasyonu, pH, sıcaklık, iyon değiştirici kolon boyutu (kolon çağı ve kolon yüksekliği) gibi parametrelere bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada Remazol Black 5 boyarmaddesinin dowex reçineleri ile iyon değişimi incelenmiştir. Sorpsiyon sözde ikinci kinetik model tarafından daha iyi tanımlamıştır. Hız kontrol basamağı, adsorban ve adsorplanan arasındaki elektronların paylaşımı veya değişimine bağlı olarak kemisorpsiyon olmuştur. Aynı çalışmada iyon değiştirici reçinelerden boyarmaddenin uzaklaştırılması için 1M NaOH, 1M HCl, ve 1M KSCN kullanılarak desorplama yapılmıştır. Ancak desorpsiyon yüzdesi %10' u geçememiştir (Wawrzkiewicz ve Hubicki, 2016).

İyon değiştirici reçineler ve farklı özelliklere sahip boyarmaddelerin kullanıldığı bir çalışmada farklı iyon etkisi ile ilgili denemeler yapılmıştır. Sistemdeki artan Na2SO4 ve Na2CO3 miktarları reçinelerin sorpsiyon kapasitelerinin önemsiz ölçüde azaldığı gözlenirken, 25-100 g/L NaCl içeren 200 mg/L' lik Reaktif Black 5 çözeltisinde boyarmadde giderim yüzdesinde önemli ölçüde azalmaya neden olduğu gözlenmiştir (Wawrzkiewicz ve Hubicki, 2015).

3.BOYAR MADDELER

Boyarmaddeler, uygun reaksiyon maddeleriyle veya kendiliğinden, birlikte muamele edildikleri materyale renk kazandıran kimyasal bileşiklerdir. Doğal ve sentetik boyar maddeler olarak iki çeşittir. Bu gün kullanılan çoğu boyar maddeler sentetik boyar maddelerdir (İçoğlu, 2006).

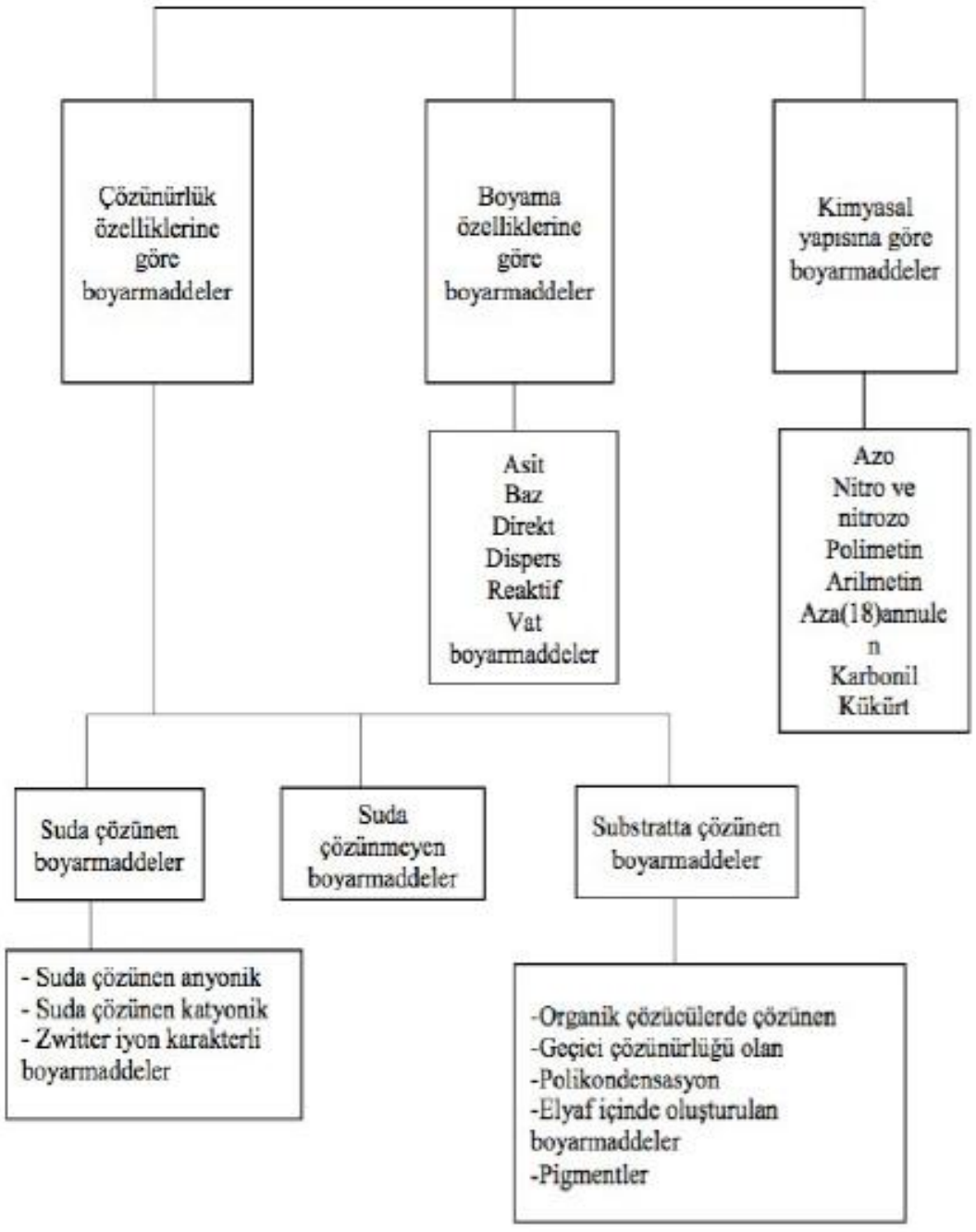
Boyar maddeler genellikle iki anahtar bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Bunlardan kromofor grup, boyaya rengini veren grup; fonksiyonel grup ise boyanın kumaşta sabitlenmesini sağlayan gruptur. Günümüzde kullanılan çoğu boyar madde, petrol veya kömür katranından oluşturulan benzen grubu hidrokarbonlardan yapılır. Normalde bütün hidrokarbonlar renksizdirler. Ancak bunlara kromofor adı verilen doymamış gruplar bağlanırsa renkli görünürler. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlara ise kromojen adı verilmektedir. Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar Çizelge 2.1'de gösterilmiştir (Savcı, 2005; Karaoğlu, 2007).

Çizelge 3.1. Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar (Savcı, 2005)

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro Grubu	-NO2
Azo Grubu	-N=N
Etilen Grubu	=C=C=
Karboksil Grubu	=C=O
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve –CH=N
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S

3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlüklerine, boyama özelliklerine, kimyasal yapılarına göre olmak üzere çeşitli karakteristik özellikleri göz önüne alınarak sınıflandırılabilir. Boyarmaddelerin sınıflandırılması Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması (Bozkan, 2012).

3.1.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen boyarmaddeler ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

3.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

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

I. Anyonik suda çözünen boyar maddeler
II. Katyonik suda çözünebilen boyar maddeler
III. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler (Başer ve İnanıcı, 1990)

3.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

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

I. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
II. Substratta çözünen boyarmaddeler
III. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
IV. Polikondenzasyon boyarmaddeleri
V. Pigmentler
VI. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

3.1.1.3. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

Bu sınıflandırmada, boyama teknolojisinde boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemle elyafı boyadığına bakılır ve boyar maddenin sınıflandırılması boyama özelliklerine göre yapılır (Dikmen, 1998). Boyama özelliklerine göre boyar maddeler; reaktif, asit, bazik (katyonik), direkt, mordan, küp, metal kompleks, pigment, dispers boyar madde şeklinde sınıflandırılabilirler.

a) **Reaktif boyarmaddeler:** Sentetik kökenli ve karışık aromatik molekül yapılı maddeler olan reaktif boyarmaddeler selüloz liflerine kovalent bağ ile bağlanmaktadırlar. Suda çok yüksek oranda çözünürlüğe sahip olduklarından son yıllarda tekstil endüstrisindeki kullanımları artmıştır. Reaktif boyarmaddeler çok parlak renklere sahiptirler. Bu boyarmadde grupları genellikle azo kromofor bazlı olup, yapılarına göre farklı özellik göstermektedirler (Won vd., 2008; Eren ve Acar, 2004).
b) **Asit boyarmaddeler:** genel formülleri Bm-SO_3-Na^+ (Bm: boyar madde, renkli kısım) seklinde yazılabilir. Molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu (−SO_3H) veya karboksilik asit grubu (-COOH) içermektedirler. Bu boyar maddeler öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır (Savcı, 2005).
c) **Bazik (katyonik) boyarmaddeler:** Organik bazların hidroklorürleri seklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda tasırlar. Renkli kısım katyon halinde bulunur ve [BM-NH_4]$^+$C1$^-$ genel formülü ile gösterilirler. Bu nedenle bunlara son zamanlarda katyonik boyar maddeler denmeye baslanmıstır. Bu tür boyar maddeler, pozitif yük tasıyıcı olarak N veya S atomu içerirler (Kabay, 2002).
d) **Direkt boyarmaddeler:** Direkt boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre mono, dis veya poliazo bileşikleridir. Yapıları sülfo veya karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Bu boyarmaddeler suda çözünen bileşikler olup, selülozik elyafı nötral veya bazik (bazen de asidik) ortamda bir elektrolit beraberliğinde kaynama sıcaklığında boyarlar. Çözünürlük molekülde bulunan sülfon bazen de karboksil grupları ile sağlanır. Renkli kısımları oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bu nedenle [BM-SO3]-Na+ genel formülü ile gösterilirler. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından

farklandırılırlar. Direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suya karşı dayanıklılığı (yaş haslıkları) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir (Kabay, 2002).

e) **Mordan boyarmaddeler:** Bu grup asidik veya bazik birçok fonksiyonel grup içerir, bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturur. Bu nedenle hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleşir. Daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona girer. Mordan olarak genellikle Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır (Nas, 2006).

f) **Küp boyarmaddeler:** suda çözünmeyen boyar maddeler olup boyama amacı için bazik ortamda indirgenmek suretiyle suda çözünür hale getirilir ve bu haliyle boyama yapılır. Boyamadan sonra lif üzerinde oksidasyona tabi tutularak tekrar çözünmez hale getirilir. Yüksek ısık ve yas haslığı gösteren boyar maddelerdir (Savcı, 2005).

g) **Metal-komleks boyarmaddeler:** Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturulan boyarmaddelerdir. En fazla yün, ipek ve poliamid boyanmasında kullanılırlar. Poliüretan için de uygundur ve doğrudan boyamaya imkan sağlarlar (Şeker, 2007).

h) **Pigment boyarmaddeler:** suda çözünmeyen boyar maddeler olup liflere karsı herhangi bir afinitesi de yoktur. Bunların lifleri boyaması, boyar madde pigmentinin life bir yardımcı madde (binder) aracılığıyla yapıstırılması seklinde olmaktadır.

i) **Dispers boyarmaddeler:** suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedirler (Savcı, 2005).

3.1.1.4. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler

a) **Azo boyarmaddeler:** Azo boyarmaddeler; ticari uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan bir veya daha fazla -N=N- grupları ile aromatik bileşiklerden oluşan sentetik boyarmaddelerdir (Solanki ve ark. 2013). Azo boyarmaddeler çoğunlukla tekstil, plastik, gıda, kozmetik ve kağıt sektöründe kullanılmaktadır (Chen ve ark. 2011). Bu sentetik boyarmaddelerin bu kadar çok tercih edilmelerinin nedeni hızlı boyama özellikleri ve ışığa maruz kaldıklarında tüm ışığı absorplama yetenekleridir (Ege 2009, Chen ve ark. 2011). Ayrıca kolayca değiştirilebilen bir yapıya sahip olmaları ve pahalı olmayan materyallerden sentezlenebilmeleri de yaygın bir şekilde kullanılmalarını sağlamaktadır (Swamy, 1998).

b) **Nitro ve nitrozo boyarmaddeler:** Kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte –OH; -NR2 gibi elektron verici grup içeren boyar maddelerdir.

c) **Polimetin boyarmaddeler:** Mezomerik bir yapıya sahip olan polimetin boyar maddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir yer oluşturur. Tekstil materyallerinin boyanmasında kullanımı sınırlıdır. En önemli kullanım alanı elektrofotografik film işlemleridir.

d) **Arilmetin boyar maddeler:** Genel formülleri Ar-X-Ar şeklindedir. Burada X, -CH veya –N şeklinde olabilir. Bu X grubu adsorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Arilmetin boyar maddelerin çok sayıdaki karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofilik özelliğine dayanmaktadır.

e) **Aza (18) annulen boyar maddeleri:** 18π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları içeren siklik renk verici bir yapıya sahip boyar maddelerdir. Bu tip boyar maddelerin en önemlileri arasında kanın ve yeşil yaprakların boyar maddeleri ile ftalosiyanin boyar maddeleri sayılabilir.

f) **Karbonil boyar maddeleri:** Molekül yapısındaki konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda olan en az iki karbonil grubu içeren bileşiklerdir. Yapısal olarak indigo ve antrakinon olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

g) **Kükürt boyar maddeleri:** Aromatik aminlerin, fenollerin; kükürt ve Na_2S veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan oluşan, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşiklerdir. Genel formülü Bm-S-S-Bm şeklindedir. Bunlar bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları, merkapto (…-S-Na+)

dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluştururlar. Oluşan bileşiğinin substantif karakteri yüksek olduğu için elyaf tarafından çekilebilir (Erdem, 2004).

3.2. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları

Boyarmadde üretiminde benzen, toluen, ksilen, naftalin, ftalik asit anhidriti, fenol gibi aromatik yapılı hidrokarbonlar yer almaktadır. Bunların esas ana kaynağını kömür ve petrol oluşturmaktadır (Yüce, 2007).

Dünyada ve ülkemizde boyar madde kullanım alanları ve gereksinimi gün geçtikçe artmaktadır. Kullanım alanları çok geniş olan sentetik boyar maddelerin %80'i tekstil sanayiinde, yün, pamuk, ipek, vb. boyanması için kullanılmaktadır. Tekstil sanayiinden sonra sentetik boyar maddeler; plastik sanayi, deri sanayi, sentetik lif üretim sanayi, lastik sanayi, kereste sanayi, selüloz ve kağıt sanayi, kozmetik sanayi, ilaç sanayi, gıda sanayi, inşaat sanayii, cam ve porselen sanayii, otomotiv sanayi, makine sanayi, matbaacılık, güzel sanatlar, vb. alanlarda kullanıldığı bilinmektedir (Kurbanova vd., 1998).

3.3. Boyarmadde İçeren Atıksuların Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

Boyalar çevre için tehlikeli organik bileşikler olarak kabul edilirler. Yaklaşık 10.000 farklı ticari boyaların ve pigmentlerin var olduğu tahmin edilmekte ve dünyada her yıl 7×10^5 ton üzerinde üretilmektedir (Demirbaş, 2009). Bu boyalar asidik, bazik, reaktif, dispers, azo, diazo, metal kompleks vb. olarak cesitli yapısal farklılıklar gosterirler. Bu yapısal farklılığa rağmen onların ortak ozelliği gorunur bolgede ışığı adsorplayabilmeleridir. Sudaki boyanın çok küçük miktarlarının varlığı (bazı boyalar için1 ppm'den daha az) göller, nehirler ve diğer su kütlelerinde suyun ısık geçirgenliği ile gaz çözünebilirliğini azaltma etkilerini göstermekle birlikte estetik açıdan hos olmayan görüntülere neden olurlar (Savcı, 2005).

Boyar maddelerin zehirli özelliklere sahip olduğu, bazı boyar maddelerin çalışma ortamında önceden belirlenen miktarlarda tutulması gerektiği, az miktarda fakat uzun süreli olarak bulunduklarında kronik etkilerinin göz önünde tutulması zorunluluğu boya ile çalışan kişiler üzerinde araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, boyar maddelerin metobolizmalar üzerinde kanserojenik etkileri olduğu belirlenmiştir. Boyar maddelerin içerdiği kanserojen

maddelerin ise nitro bileşikleri, polisiklik hidrokarbonlar ve benzeri diğer bileşikler olduğu ispatlanmıştır.

Boyar maddeler özellikle mesane kanserine yol açmaktadır ve direkt olarak temas edilmesi halinde cilt hastalıkları ve alerjik haller oluşturabilmektedirler. Solunmalarının ve gözle temaslarının tehlikeli olduğu, özellikle alkali boyaların göz kayıplarına neden olabileceği belirlenmiştir. Boyar maddeler ayrıca yapılarındaki bileşenlere göre de tehlike oluşturmaktadırlar. Örneğin, kurşun içeren boyar maddelerle uzun süreli temas halinde kalmak kurşun zehirlenmelerine neden olmaktadır (Yıldız, 2013).

3.4. Atıksulardan Boyarmadde Giderimi

Tekstil endüstrilerinde boyamada ve diğer işlemlerde kullanılan organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir. Boyalı atıksuların karakterizasyonu da boyaların kimyasal yapılarındaki farklılıklardan ve boyama işlemlerinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur (Yüce, 2007).

Tekstil endüstrisi atıksularında yer alan boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır.

3.4.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

3.4.1.1. Adsorpsiyon

Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtımında yaygın olarak kullanılan verimli bir yöntemdir. Adsorbsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi sözkonusudur. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olur ve pahalı bir malzemedir (Robinson vd, 2001). Bu nedenle son yıllarda daha ucuz adsorbentlerin kullanılabilirliği araştırılmaktadır (Erkut, 2008).

3.4.1.2. Membran Filtrasyon

Membran filtrasyonu yöntemiyle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır (Vijayaraghavan vd., 2012).

Membran filtrasyonunun, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Ancak membran sistemi kullanıldığında ortaya membranlarda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemi ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı renk gideriminde tek başına kullanılamamaktadır (Cing, 2001).

3.4.1.3. İyon Değişimi

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Weber, 1972).

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson vd., 2001).

3.4.2. Kimyasal Yöntemler

3.4.2.1. Koagülasyon flokülasyon

Tekstil atıksularının arıtımında sıklıkla uygulanan bir prosestir. Koagülasyon/flokülasyon ham atıksudan kısmi bir KOİ ve renk giderimi sağlamak için ön arıtma olarak veya ileri arıtma bazen de atıksu arıtımı olarak uygulanmaktadır. Prosesin prensibi, koagülant eklenerek flok oluşturulması, flokların çökelti oluşturarak veya flotasyonla atıksudan ayrılmasına dayanır. Magnezyum, demir ve alüminyum tuzları gibi çeşitli inorganik koagülantlar kullanılmaktadır. Fakat bu tür inorganik koagülantlar çok büyük miktarlarda dozlanmadığı sürece, yüksek oranda çözünmüş boyaların (örn; sülfonatlı boyalar) gideriminde uygun değildir. İnorganik kimyasallarla yapılan koagülasyon/flokülasyon işlemi büyük hacimlerde ve toksik atık çamur oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan çamurun bertarafı için maliyet gerektiren işlemler ise prosesin en büyük dezavantajını oluşturmaktadır (Cırık, 2010).

En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Uygun kimyasal dozlarıyla çöktürme deneylerinde orta seviyeden yüksek seviyeye kadar renk giderimi sağlanmıştır (Kocaer, 2002). Katyonik boyarmaddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta ya da hiç koagüle olamamaktadır (Robinson vd., 2001).

3.4.2.2. Fotokimyasal yöntem

Fotokimyasal yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO_2 ve H_2O' ya dönüştürür. Parçalanma yüksek derişimlerdeki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar.

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

Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Boya içeren

atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluĢmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

3.4.2.3. Elektrokimyasal yöntem

Kimyasal arıtım yöntemlerinden biri de elektrokimyasal arıtma yöntemidir. Metot için gerekli ekipmanlar basit ve işletmesi kolaydır. Kirliliğe neden olan çoğu maddenin giderimi sağlanabilmektedir. Tekstil atıksularının elektrokimyasal yöntem kullanılarak arıtıldığı bir çalışmada KOİ gideriminin yanı sıra %80'nin üzerinde renk giderme verimleri elde edilmiştir (Vlyssides vd., 2000). Yöntemin en büyük dezavantajı arıtım sırasında tehlikeli bileşiklerin oluşma ihtimali ve gereken elektrik miktarının fazla olmasından dolayı yüksek işletme maliyetidir.

3.4.3. Biyolojik Yöntemler

3.4.3.1. Aerobik arıtma

Atık suda çözünmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyarmaddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenememekte ancak fiziksel bir olay ile bakteri üzerine boyarmaddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Aerobik prosesler tek başına azo boyarmaddelerinin parçalanması için yetersizdir. Azo boyarmaddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni, kimyasal ve ışığa dayanıklı olacak şekilde üretilmeleridir. Bu sayede boyarmaddenin kalıcılığı artmış olmaktadır. Boyarmaddelerin molekül ağırlığının yüksek olması da aerobik arıtım için dezavantaj olmaktadır (Willmott vd., 1998; Kuai vd., 1998).

3.4.3.2. Anaerobik arıtma

Boyarmaddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyarmaddelerde etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksite dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar son elektron

alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo bağını indirgenmesini sağlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşememektedir. Bu nedenle aerobik prosesten önce anaerobik şartlarda azo bağının salıvermesi sağlanmalıdır (Robinson vd., 2001).

4. İYON DEĞİŞİMİ

Katı bir maddenin etrafında bulunan sıvıdan belirli iyonları alıp, buna karşılık ekivalent miktarda (eş değer ağırlıkta) diğer iyonları sıvıya verilmesi esasına dayanan fizikokimyasal olaya " iyon değişimi " denir. Bu iyon değişimi, ekivalent miktardaki iyonlar arasında genellikle geri dönüşlü (reversible) olarak gerçekleşir. Bu sebepten dolayı uygulanan reaksiyonun tam tersi gerçekleştirilerek bağlanan iyonlar tekrar çözeltiye alınırlar. İyon değişimi olayı, kütlenin etkimesi kanununa uygun olarak yürüyen bir denge reaksiyonudur. Bu olayın hızı, iyonların porlar içine difüzyonuna bağlı olarak değişir (Barlas, 1996).

İyon değişimi bir tür adsorpsiyon ve sorpsiyon prosesidir. Bununla birlikte iyon değişimi, katı yapı üzerindeki kalıcı olmayan değişikliğin olduğu yerdeki sıvı ve katı arasındaki dönüşümlü iyon değişimi olarak da tanımlanabilir. İyon değişimi genellikle endüstriyel atıklardan metallerin giderilmesi amacıyla kullanılır. İyon değişimi suda çözünmüş pestisitler ve, PCB (polychlorinated biphenys) gibi organik maddelerin giderilmesinde etkili bir şekilde kullanılmazlar. Çünkü bu maddeler iyonize olmazlar. Çözünmüş organik maddeler, rejenere edilebilen ve tekrar kullanılan reçinelere benzeyen polimerik adsorbantlar ile tutulabilir (Antony ve James 1997).

4.1. İyon Değişiminin Teorisi

İyon değişimi sorpsiyon süreci olarak tanımlanmaktadır. Sorpsiyon, absorpsiyonla ya da adsorpsiyonla veya ikisinin birlikte gerçekleşmesiyle ortaya çıkan bir yüzey olayıdır. Bu terim, işlerge belli olmadığı zaman sıklıkla kullanılır. Bununla beraber en genel ifadeyle yapısında gerçek bir değişimin olmadığı bir katı ve bir sıvı arasındaki iyonların tersinir değişimi olarak tanımlanmaktadır (Bektaş, 2005). İyon değişim süreci bir denge olayıdır.

İki tip iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır (Beker, 1986).

M-A+ yapısına sahip bir iyon değiştirici ele alınırsa, buradaki M – çözünmeyen ve kristal yapıda sabit halde bulunan anyonu ve A+ ise değişebilen katyonu temsil etmektedir. Eğer M-A+ iyon değiştirici madde, içerisinde B+ katyonları bulunduran bir sulu çözeltiye ilave edilirse aşağıda gösterilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime bir katyon değiştirme tepkimesidir. İlgili tepkime şu şekilde gerçekleşir:

$$M^-A^+ \quad + \quad B^+ \quad \Longleftrightarrow \quad M^-B^+ \quad + \quad A^+$$

Katı Çözelti Katı Çözelti

Benzer şekilde, M+A- yapısındaki bir iyon değiştirici, içerisinde B- anyonları bulunan bir sulu çözeltiye konursa aşağıda verilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime ise bir anyon değiştirme tepkimesidir. İlgili tepkime şu şekilde gerçekleşir:

$$M^+A^- \quad + \quad B^- \quad \Longleftrightarrow \quad M^+B^- \quad + \quad A^-$$

Katı Çözelti Katı Çözelti

Katı faz ile sıvı faz arasında bulunan sınır yüzeyden iyonların geçişi tersinir olarak gerçekleşen bir olaydır. İyon değişimi tepkimesi stokiyometrik oranlarda gerçekleşip, katı fazdan çözeltiye ve çözeltiden de katı faza geçen iyonların toplam yükleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel bakımdan nötrdür. Mesela katı fazındaki üç adet Ca++ iyonu çözeltiye geçtiğinde, çözelti eğer Na+ iyonu içeriyor ise altı adet Na+ iyonu katı faza geçer. Yani iki değerlikli üç Ca++ iyonu tek değerlikli altı Na+ iyonu ile yer değiştirerek her bir fazdan diğerine geçen iyonların toplam değerlik sayılarının eşit olması sağlanır (Beyhan, 2003).

İyon değişimi dengesinde, çözeltideki ve iyon değiştiricideki karşıt iyonların derişimleri aynı değildir. Kural olarak, bir iyon değiştirici bir türü diğerine tercih eder. Zıt iyonların yeniden dağılımının tümüyle istatistiksel olmayışı bu sebepten kaynaklanmaktadır. Bir iyon türünün tercih edilmesinde çeşitli sebepleri olabilir:

1. Yüklü çatı ve zıt iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimler, karşıt iyonun boyutuna ve özellikle değerliğine bağlıdır.
2. Elektrostatik kuvvetlere ek olarak iyonlar ve çevresi arasındaki diğer etkileşimler de etkilidir.
3. Büyük zıt yüklü iyonlar, iyon değiştiricinin dar gözenelerine giremezler (Orhun, 1997)

Reçine için iyonların tercih edilme durumu şu kurallarla genelleştirilmiştir.

4.Genellikle yüksek değerlikli iyonlar düşük değerlikli iyonladan daha çok tercih edilir ($Fe^{3+} > Mg^{2+} > Na^{+}$; $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > NO_3^{-}$). Bu tercihte öncelik çözeltideki iyon derişiminin azalmasıyla artar.

5.Bazı değerlikli iyonlar için değişim tepkimesinin kapsamı suyun azalması ve atom sayısının artmasıyla artar ($Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$; $K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$).

6.Yüksek iyon derişimli çözeltiler için değişim tepkimesinin kapsamı genel olmayan kuralları izler ve daima geri dönüşlüdür.

7.İyon değişiminin derecesi ve hidratasyonun boyutu arasındaki bağıntı iyon değişim tepkimesinin kapsamını etkileyebilir (Kırışoğlu, 1999).

4.2. İyon Değişim İşlemleri

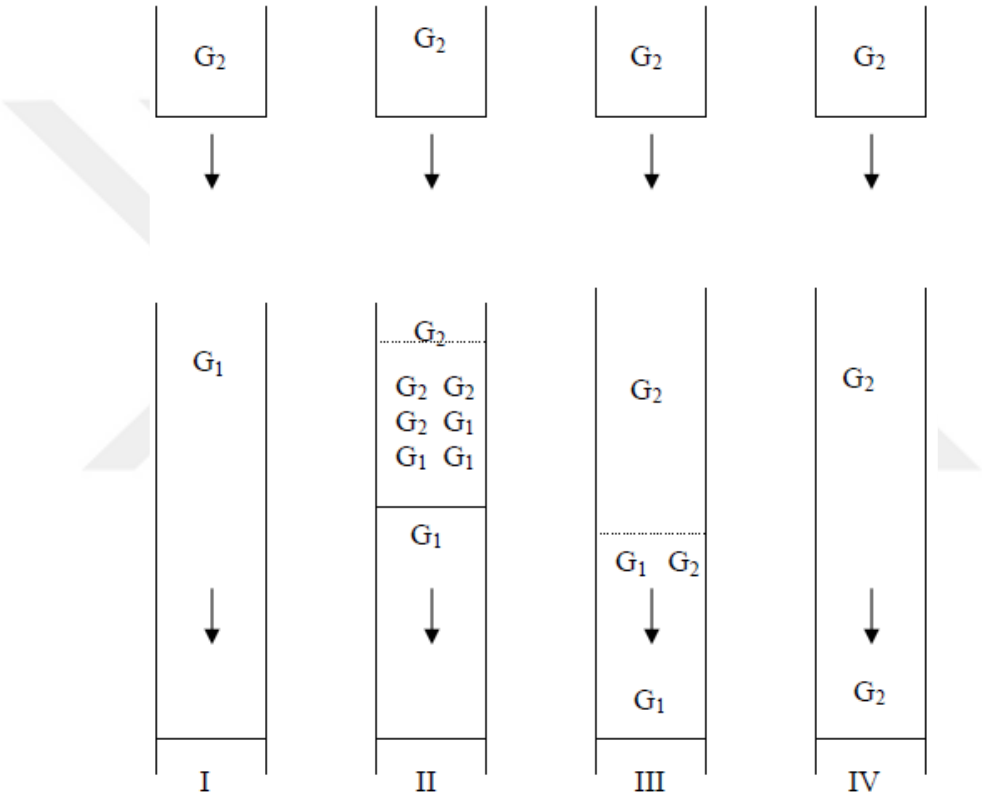
İyon değişimi işlemleri kesikli sistem ya da kolon kullanılarak gerçekleştirilebilir.

4.2.1. Kesikli iyon değişimi

Bu, en basit iyon değişimi yöntemidir. Arıtılacak su hacminin içine bir miktar iyon değiştirici reçine ilave edilir. Dengenin belirgin bir şekilde değişime uğrayan iyonlardan yana olduğu iyon değişimi olaylarında uygulanır. Denge sağlandığında iyon değişimi işlemi tamamlanır. Bu yöntem giderilecek iyonların seçiciliği çok yüksekse bir avantaj sağlayabilir. Yani oldukça sınırlı bir uygulaması vardır (Üstün, 2006).

4.2.2. Kolonda iyon değişimi

Kolon yöntemi, en önemli ve laboratuvarlarda en çok kullanılan yöntemdir. İyon değiştirici, bir cam veya plastik kolon içine doldurulur. Bu şekilde elde edilen sistem ile, istenilen bütün işlemler gerçekleştirilir. İyon değiştiricinin yüzmesini engellemek için akış yönü yukarıdan aşağı doğrudur. İyon değiştirici bünyesindeki G1 karşı iyonunu, kolon içine akan sıvı içinde bulunan G2 iyonları ile değiştirmek istersek, değişim olayının akışı aşağıdaki şekilde gerçekleşir:

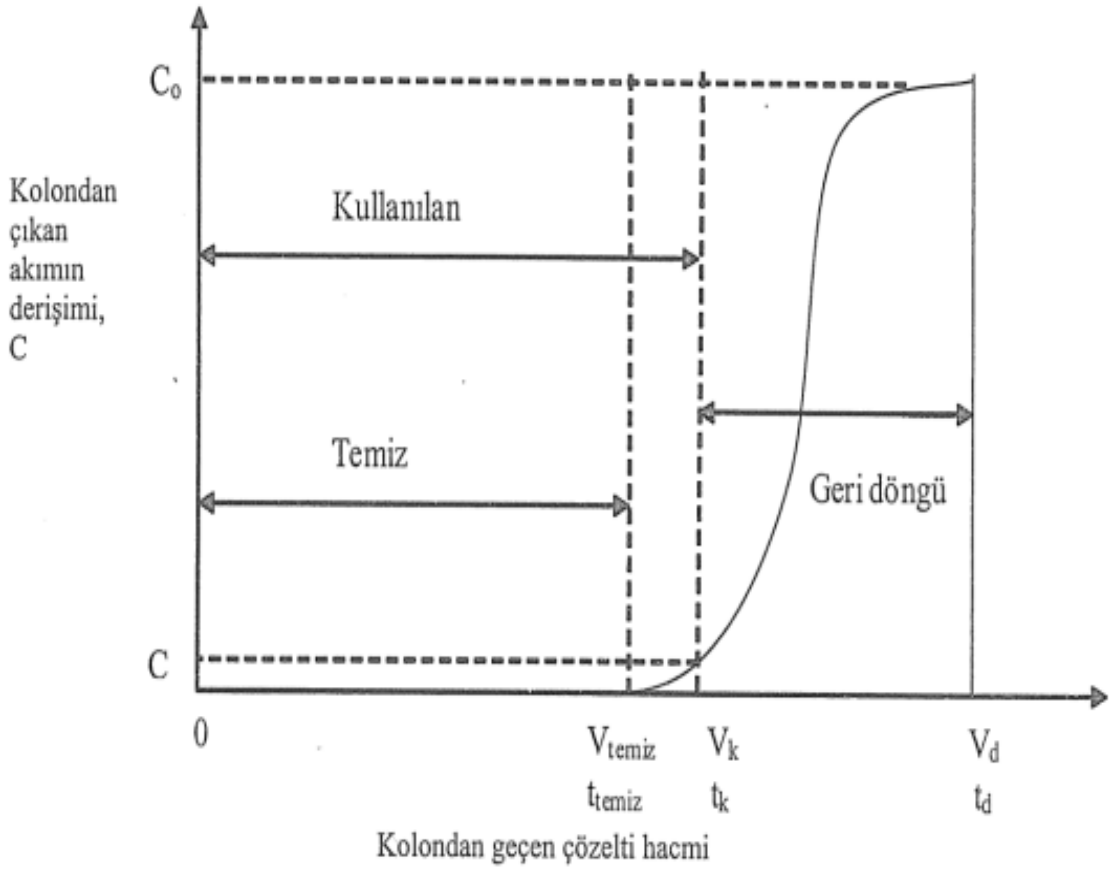


Şekil 4.1. Kolon yönteminde iyon değişimi (iyon değişimi olayının akışı)

Sıvı kolon içinde yol aldıkça, değişmekte olan iyonlar durmadan yeni iyon değiştirici ile temasa gelirler. Bu şekilde denge, her an daha çok istenilen yöne doğru kayma gösterir. Buradaki iyon değişimi, iyon değiştiricinin sıvıyla basitçe karıştırıldığı yöntemlere göre, tam anlamıyla gerçekleşir. Kolon yönteminin uygulanması sırasında, iyon değiştiricinin seçimliliğine bağlı olarak, kolon içinde yukarıdan aşağıya doğru belirli doygunluk tabakaları oluşur (Barlas, 1996).

Kolon çalışmalarındaki ana amaç; önceden belirlenen kirletici derişimine ulaşıncaya kadar, büyük adsorpsiyon kolonlarındaki servis zamanını veya verilen kolon yüksekliğinde adsorpsiyon yatağının kapasitesini tahmin edebilmektedir. Yapılan kolon çalışmalarında, adsorpsiyon proseslerini giriş akış hızı, besleme çözeltisi derişimi, yatak yüksekliği gibi deneysel değişkenlerin nasıl etkilediği araştırılmaktadır (Bektaş, 2005).

Salıverme eğrisi, iyon değişimi kolonundaki sürecin iyi bir şekilde tanımlanmasını sağlar. Çünkü verilen koşullar altında bir kolon için salıverme kapasitesi, verilen yatak yüksekliği için, çıkış hacmi veya zamanın fonksiyonu olarak Ct (çıkış derişimi)/C0 (giriş derişimi) değişimi olarak da tanımlanır. Şekil 3.2'de kolonda iyon değişimi işlemlerinde gerçekleşen salıverme eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Salıverme eğrisi

$$\text{Toplam kapasite} = \int_0^{V_d} (C_o - C)\,dV \qquad (4.1)$$

4.3.İyon Değiştiricilerin Sınıflandırılması

4.3.1.Doğal iyon değiştiriciler

Bazı doğal organik maddeler iyon değiştirme özelliğine sahiptirler. Hayvan, bitki dokuları ve toprak gibi maddelerin birçoğu iyon değiştirme özelliği gösterirler. Bu doğal maddelerin bazıları un, saman, odun, kağıt, patates nişastası ve topraktaki humustur. Zeolitler, kristal alüminyum silikatlardır ve katyon değiştirici özellik gösterirler (Kaya, 2002).

Zeolitler genelllikle yumuşak minerallerdir ve aşınmaya karşı çok fazla dirençli değillerdir. Birçok iyon değiştirici maddenin yapısına göre zeolitlerin yapısı daha az açıktır ve çok daha katıdır. Bu nedenle porlarında tutulan iyonlar fazla hareketli değildir.

Kömürlerin birçoğu doğal iyon değiştiricidir. Bu kömürler karboksilik asit ve diğer zayıf asit gruplarını içermektedirler. Bu nedenden dolayı da katyon değiştirici olarak kullanılmaktadırlar. Bu maddelerin çoğu çok fazla şişer ve alkalilerle kolayca parçalanabilirler. Bundan sebepten dolayı böyle maddeler kullanılmadan önce kararlı hale getirilmelidir.

Yukarıda sayılanların haricinde farklı birçok doğal madde de iyon değiştirici özellik göstermektedir. Alümina, collodin, aljinik asit ve keratin bu gruptan birkaç örnektir. Doğal olarak iyon değiştirici olmayan pek çok madde de kimyasal işlemler sonrasında iyon değiştirici hale getirilebilir. İyonlaşan grup barındıran birçok çözünebilir maddeden, formaldehit gibi aracı maddelerle çapraz bağlama yapılarak çözünmeyen iyon değiştirici jel elde edilebilir. Pektinler ve carragaen yukarıda bahsi geçen uygulamanın tipik örnekleridir. Bunun tam tersi olarak da pek çok çözünmez maddeden iyon değiştirici madde üretilebilir. En yaygın prosedürü, odun, kömür, kağıt, pamuk, fındık kabuğu, lignin ve taninler gibi maddelerin sülfonasyon ve fosforilasyon prosesleridir (Antony ve James 1997).

4.3.2. Sentetik iyon değiştiriciler

Sentetik iyon değiştiriciler katyon değiştirici ve anyon değiştirici reçineler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Katyon değiştirici reçineler farklı özellik ve asidik boyutlar sergileyen belli iyonik gruplardan elde edilebilir. En yaygınları, sülfonik grup taşıyan kuvvetli asidik reçine ve karboksilik asit ve fosforik asit grubu taşıyan zayıf asidik reçinelerdir. Hidrojen formundaki bir katyon değiştiricinin ortamdaki sodyum iyonları ile olan tepkimesi aşağıdaki gibidir.

$$NaCl + (reçine - H+) \rightarrow HCl + (reçine - Na+)$$

Anyon değiştirici reçineler değişik iyonik gruplardan elde edilebilir. En yaygın olanları, dörtlü amonyum grubu ($- CH_2N(CH_3)3Cl$) taşıyan kuvvetli bazik reçineler ve bir aromatik veya alifatik matriks üzerine üçlü amin taşıyan zayıf bazik reçinelerdir. Sülfat ve klorit ile hidroksil formundaki kuvvetli bazik anyon değiştiricinin arasındaki tepkimeler aşağıdaki gibidir (Antony ve James 1997).

$$\left.\begin{matrix} SO_4^{-2} \\ 2Cl^- \end{matrix}\right\} + 2R - (OH)^- \leftrightarrow 2R - \begin{pmatrix} SO_4^{-2} \\ 2Cl^- \end{pmatrix} + 2(OH)^-$$

4.4. İyon Değişim Kapasitesi

İyon değiştirici reçinenin kapasitesi, reçinenin birim ağırlığı veya birim hacmi başına tuttuğu iyon miktarı olarak tanımlanabilir. Toplam kapasite kuru ya da şişirilmiş iyon değiştirici kullanılmasına bağlı olarak reçinenin hacim veya ağırlığına göre tanımlanır ve hacim veya ağırlık cinsinden verilir. Toplam kapasite, reçinenin belirli bir miktarının içerdiği iyonik sitelerin sayısını gösteren bir sabittir. İyon değişimi bu iyonik sitelerde gerçekleşir. Pratikte iyon değişim sitelerinin tamamı kullanılamaz. Bu sebepten dolayı çalışma kapasitesi ve reçine kapasitesi birbirinden ayrılır. Bu durumda etkin kapasiteden bahsetmek mümkündür. Etkin kapasite, işletme koşullarına bağlı olarak kolonda yararlanılabilen kapasite olarak tanımlanır (Anderson, 1979).

4.5. İyon Değişimi Dengesi

İyon değişimi, katı bir fazın yüzeyi üzerinde bulunan fonksiyonel gruplara elektrostatik güçlerle bağlı değişebilen iyonların sıvı fazda bulunan benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesidir. İyon değişim prosesi bir denge olayıdır. Bu proses katı ve sıvı fazdaki iyonlar dengeye ulaşıncaya kadar devam eder. İyon değişim prosesinde denge anında iyon katı ve sıvı fazdaki iyon dağılımı iyon değişim izotermleri olarak tanımlanır (Allar, 2006).

İyon değişimi, adsorpsiyonun bir çeşidi olduğundan (değişim adsorpsiyonu) çözelti fazı ile reçine fazı arasında bulunan bir iyonun denge dağılımı; adsorpsiyon ifadelerinden biriyle tanımlanabilir.

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorplanan maddenin çözeltide kalan derişimi ile katı yüzeyinde tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşana kadar devam etmektedir. Denge durumda adsorplanan maddenin katı ve sıvı fazları arasında belli bir dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini tanımlamak için sabit sıcaklıkta dengede bulunan çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığında adsroplanan miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermleri elde edilir. Genellikle adsorbanın birim yüzeyinde biriken madde miktarı derişimin artmasıyla artmaktadır. Fakat bu artış doğrusal olarak gerçekleşmemektedir (Sarıkaya, 2006).

Atık su arıtında ençok kullanılan adsorpsiyon izotermleri, Langmuir ve Freundlich izotermleridir.

4.5.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modelinde adsorban yüzeyinde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda adsorban yüzeyinin tamamının örtülmediği yer yer örtülmelerin bulunduğu, adsorbanın tüm yüzeyinde adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1+bC_e} \quad (4.2)$$

Burada; Ce denge anında çözeltide kalan madde derişimi (mg/L), qe denge anında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), b adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), q_m adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)'dir.

Yukarıdaki denklemin doğrusallaştırılması ile aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m} * b \quad (4.3)$$

C_e/q_e değerinin, C_e değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafiğin eğimi $1/q_m$ değerini verirken eğrinin kesim noktası $1/bq_m$ değerini verir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin şeklini ve uygunluğunu belirlemek için boyutsuz ayırma faktörü (R_L) terimi kullanılmaktadır. R_L aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_o} \quad (4.4)$$

Burada; R_L boyutsuz ayırma faktörü, b adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), C_o ise başlangıç derişimi (mg/L)'dir.

RL boyutsuz ayırma faktörünün değerine göre adsorpsiyon tipleri Çizelge 4.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. R_L boyutsuz ayırma faktörü ve adsorpsiyon tipi (Babu ve Gupta, 2008).

RL değeri	**Adsorpsiyon tipi**
RL > 1	Uygun değil
RL = 1	Lineer
0 < RL <1	Uygun
RL = 0	Tersinmez

4.5.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsropsiyonu için de kullanılmaktadır. Freundlich izoterm modelinde adsorban yüzeyinde bulunan adsorpsiyon merkezleri heterojendir. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \tag{4.5}$$

Burada Kf adsorpsiyon kapasitesi, n adsorpsiyon şiddetidir. Denklemin doğrusallaştırılmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{4.6}$$

Bu denklemde $\log q_e$' ye karşı çizilen $\log C_e$ grafiğinin eğiminden n değeri, kesim noktasından da K_f değeri elde edilir.

4.6. İyon Değişim Mekanizması

İyon değişimi bir adsorpsiyon çeşidi olduğundan adsorpsiyon için türetilen kinetik modeller iyon değişim prosesinde de kullanılabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan üç çeşit kinetik model vardır. Bunlar; sözde birinci dereceden kinetik model, sözde ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modelidir.

4.6.1. Sözde birinci dereceden kinetik model

En çok kullanılan kinetik modellerden biridir. Sözde birinci dereceden kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2{,}303} t \tag{4.7}$$

Bu eşitlikte q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dk $^{-1}$), t temas süresidir.

$\log(q_e - q_t)$'ye karşı çizilen t grafiğinin eğiminden k, kesim noktasından teorik q_e değeri hesaplanır.

4.6.2. Sözde ikinci dereceden kinetik model

Bu kinetik model adsorpsiyon hızının adsroplanan derişiminden bağımsız olduğunu, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu göstermektedir. Sözde ikinci derece kinetik model aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (4.8)$$

Bu eşitlikte; k_2 hız sabiti (g/mg.dk)'dır. Başlangıç adsorpsiyon hızı $h=k_2 q_e^2$'dir. t/q_t' ye karşılık t grafiği çizilirse eğimden q_e değerine kesim noktasından ise k_2 değerine ulaşılabilir.

4.6.3. Partikül içi difüzyon modeli

Kinetik verilerin analizinde kullanılan diğer bir yöntem de partikül içi difüzyon modelidir. Partikül içi kinetik model aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \qquad (4.9)$$

Bu eşitlikte k_i, partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk); C, adsorban ile adsorplanan arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabittir.

q_t' nin t1/2'ye karşı grafiği çizilirse grafiğin eğiminden k_i, kesim noktasından ise C bulunabilir (Dağdelen, 2012)

4.7. İyon Değişiminin Termodinamiği

İyon değişiminin bir çeşit adsorpsiyon olduğundan bahsetmiştik. Buna göre termodinamiğini de adsorpsiyonda olduğu gibi olmasını beklemek doğaldır. İyon değişiminde reçine, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. İyon değişiminin spontane olması (kendiliğinden olabilme) için Denklem 3.10'da ΔH^o ve ΔG^o değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Nollet vd., 2003).

Entropi, entalpi ve serbest enerji değişimi gibi termodinamik ifadeler aşağıda gösterilmektedir.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (4.10)$$

$$\Delta G^o = -RTlnK_c \quad (4.11)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (4.12)$$

Yukarıdaki eşitliklerde, ΔG^o standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH^o standart entalpi ve ΔS^o standart entropi, T mutlak sıcaklık (K)' tır. ln Kc' ye karşı çizilen 1/T grafiğinin eğiminden ΔH^o, kesim noktasından ΔS^o hesaplanır.

Denge sabiti aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (4.13)$$

Burada Ca (mg/L) denge anında adsorplanan madde derişimidir.

4.8. İyon Değişiminin Kinetiği

4.8.1. Yoon-Nelson modeli

Yoon-Nelson modeli, adsorpsiyon ve salıverme eğrisi yöntemlerine göre daha basit bir yöntemdir. Bu modelde adsorplanan her molekülün adsorpsiyon hızındaki azalmanın salıverme noktasıyla ve molekülün adsorpsiyonuyla orantılı olması varsayımına dayanmaktadır (Aksu, 2003).

Bu model tek bileşenli sistemler için aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{\exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})}{1+\exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})} \quad (4.14)$$

Burada; k_{YN}, hız sabiti (dk^{-1}); τ adsorplanan maddenin kolondan %50' sinin geçmesi için gereken zaman (dk) ve *t*, numunenin alındığı zamandır (dk).

Modelin doğrusallaştırılmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$ln\frac{C}{C_o - C} = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (4.15)$$

kYN ve τ deneysel veriler kullanılarak belirlenebilir. *t*' ye karşı $ln\,{}^{C}/_{(C_o - C)}$ grafik çizilirse eğimi kYN' yi kesim noktası ise τkYN' yi veren bir doğru elde edilir.

Yukarıdaki eşitlik (3.15) t=τ' da %50 salıvermenin meydana gelmesine göre türetilmiştir. Bu duruma göre yatak t=2τ' da doyar. Adsorban tarafından adsorplanan miktar, kolona 2τ süresinde giren maddenin yarısıdır. Bu durumların göz önüne alınmasıyla aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$q_o = \frac{1}{2}C_o Q(2\tau) = C_o Q\tau \quad (4.16)$$

4.8.2. Thomas modeli

Salıverme eğrisini tahmin etmek için diğer yöntemlerle kıyaslandığında en çok tercih edilen modellerden biri Thomas modelidir. Thomas modeli adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde kullanılan tek modeldir. Bunlara ek olarak Thomas modeli dış taraf kütle aktarımı ve adsorpsiyon kinetiğinin etkileri toplamının gözlendiği, iç difüzyon etkilerinin ise ihmal edildiği sistemler için geçerlidir. Eşitlik 4.17. ile tanımlanır. q_o değerlerinin, q_{den} değerlerine yakın olarak bulunması, bu modelin, sistemin tanımlanması için uygun olduğunu gösterecektir (Aksu, 2003).

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1+\exp(\frac{k_{Th}}{Q}(q_o X - C_o V))} \tag{4.17}$$

k_{Th}, Thomas hız sabiti (ml dak^{-1} mg^{-1}) ve q_o çözünenin en yüksek katı faz derişimidir (mg g^{-1}).

Thomas modelinin doğrusallaştırılması ile aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_o X}{Q} - \frac{k_{Th} C_o}{Q} V \tag{4.18}$$

Yukarıdaki eşitlikte V/Q değeri yerine t (dk) yazılabilir. Thomas kinetik katsayısı ve qo, yatağın adsorpsiyon kapasitesi, verilen bir akış hızında t' ye karşı ln(C/Co-1) grafiğinden belirlenebilir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Sulu çözeltilerden iyon değişim yöntemiyle boyarmadde giderimi ile ilgili yapılan deneylerde kullanılan malzemeler ve yöntemler izleyen alt bölümlerde verilmiştir.

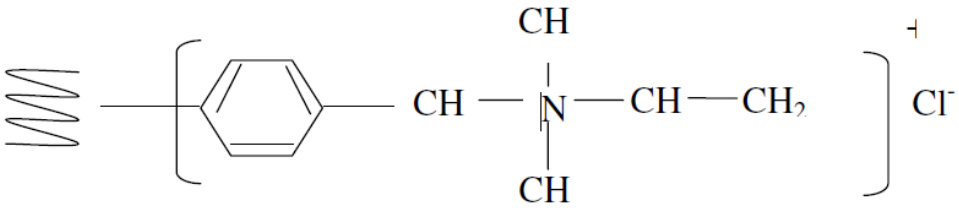
5.1.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler

Bu çalısmanın amacı tekstil atık sularında bulunan Remazol Black B boyarmaddesinin iyon degisimi yöntemi ile giderilmesidir. Bu amaçla iyon değiştirici reçine olarak Dowex 2x8 kullanılmıstır.

Yapılan çalışmada 1 g/L' lik Remazol Black B stok çözeltisi ile stok çözeltinin belirli oranlarda seyreltilmesiyle elde edilen çözeltiler kullanılmıştır.

5.1.1. Dowex iyon değiştirici reçine

Deneylerde kullanılan kuvvetli bazik anyonik iyon degistirici reçine Dowex 2x8'in kimyasal yapısı Şekil 5.1'de; genel özellikleri Çizelge 5.1' de verilmiştir.



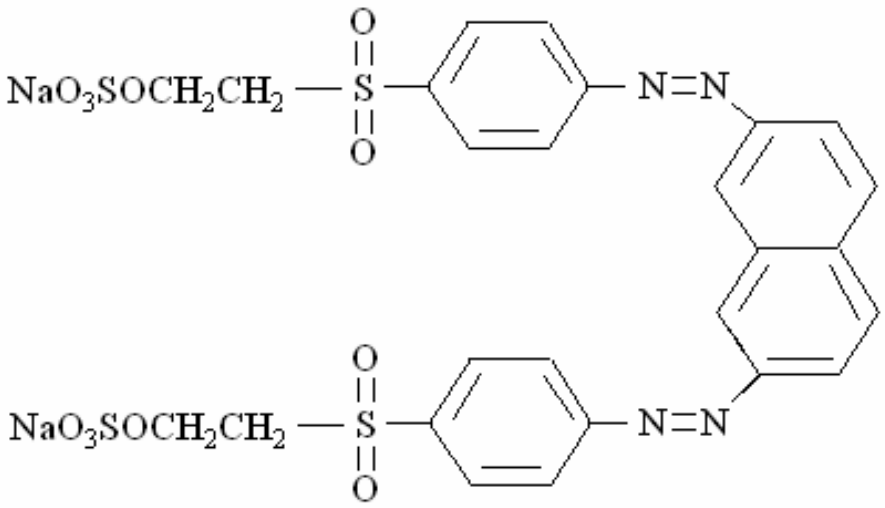
Şekil 5.1. Dowex 2x8 reçinesinin kimyasal yapısı.

Çizelge 5.1. Dowex 2x8 reçinesinin genel özellikleri

Özellikler	Değerler
Yapısı	Mikrogözenekli
İyonik Yapısı	Cl^-
Tanecik Boyutu	100-200 mesh (0,149-0,075 mm)
Nem %	37
Fonksiyonel Grup	Benzil-dimetiletanolamin
Yoğunluk (g/mL)	0,7
Değişim Kapasitesi (m_{eq}/ml reçine) (m_{eq}/g reçine)	 1,33 3,5
En yüksek Çalışma Sıcaklığı (ºC)	66
pH Aralığı	0 – 14

5.1.2. Remazol Black B boyarmaddesi

Deneylerde kullanılan Remazol Black B boyarmaddesi azo reaktif boyarmadde sınıfına ait, selülozik elyafın renklendirilmesinde yoğun olarak kullanılan bir boyarmaddedir. Boyarmaddenin kimyasal yapısı Şekil 5.2'de fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 5.2'de, gösterilmiştir (Koca, 2005).



Şekil 5.2. Remazol Black B boyarmaddesinin kimyasal yapısı

Çizelge 5.2. Remazol Black B boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yapı	Tanecikli
Renk	Siyah
Koku	Kokusuz
Suda Çözünürlüğü	25ºC'de > 100 g/L
pH	10 g/L suda yaklasık 4,5
Tutuşma Sıcaklığı	240ºC'nin üzerinde
Parti Yoğunluğu	Yaklaşık 600 kg/m^3
Molekül Ağırlığı	991,82 g/mol
Molekül Formülü	$C_{26}H_{25}N_5O_{19}S_6Na_4$
Colour Index No	20505

5.2. Çalışma Doğrusunun Hazırlanması

Çalışma doğrularının hazırlanması için 1 g/L' lik stok boya çözeltisinden belirli miktarlarda alınarak saf suyla seyreltilerek 1, 5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L' lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin saf suya karşılık absorbans değerleri 601 nm' de okunmuştur.

5.3. Kesikli Deneylerin Yapılışı

Yapılan çalışmada hazırlanan çözeltiden Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi kullanılarak giderimi incelenmiştir. Giderim üzerine başlangıç derişimi, pH, farklı iyon, sıcaklık, iyon değiştirici reçine miktarı parametrelerinin etkileri gözlemlenmiştir. Ayrıca kinetik ve termodinamik çalışmaları da yapılmıştır.

Çalışmada öncelikle 0,5 g Remazol Black B boyarmaddesi 500 ml saf su ile çözülerek 1 g/L derişiminde stok çözelti hazırlanmıştır. Stok çözeltinin belirli oranlarda seyreltilmesiyle farklı derişimlerde çözeltiler elde edilerek deneylerde kullanılmıştır. Kesikli deneylerde çalkalayıcı su banyosu (Memmert), kinetik çalışmalarda karıştırma için manyetik karıştırıcı (Heildolph MR 3001 K) kullanılmıştır. Boyarmadde tayini ise Shimadzu UV-120-01 Spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Boyarmaddelerin giderim yüzdelerini hesaplamak için eşitlik (5.1) kullanılmıştır:

$$Giderim\ (\%) = \frac{Co - Ce}{Co} \times 100 \qquad (5.1)$$

Burada; C_0, başlangıç derişimi (mg/L); C_e, iyon değişimi sonrası boyarmadde derişimidir (mg/L).

$$q_e = \frac{Co - Ce}{m} \times V \qquad (5.2)$$

Burada; qe, Adsorbentin adsorpsiyon kapaitesi (mg/g); m, adsorbentin ağırlığı (g); V, çözelti hacmidir (L).

5.3.1. Başlangıç derişiminin etkisinin belirlenmesi

Başlangıç derişiminin boyarmadde giderimi üzerine etkisini incelemek için 1 g/L' lik stok boya çözeltisinden 1, 5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L' lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 25' er mL alınarak 0,1 g iyon değiştirici reçine ilavesi yapılmış ve çalkalayıcı su banyosunda 2 saat bekletilmiştir. 2 saat sonunda örnekler süzgeç kağıdından süzülerek spektrofotometrede absorbans ölçümleri yapılmıştır.

5.3.2. pH etkisinin belirlenmesi

Boyarmadde giderimi üzerine pH değişiminin etkilerini incelemek için farklı pH değerlerinde denemeler gerçekleştirilmiştir. 25 mg/L' lik boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri HCl ve NaOH çözeltileri ile 2,00; 3,50; 5,00; 6,55; 7,10; 9,00; 10,00' a ayarlanmıştır. Çözeltinin orijinal pH değeri 6,55' tir. Farklı pH değerlerindeki 25' er mL' lik boyar madde çözeltilerine 0.1 g reçine ilave edilerek 2 saat boyunca çalkalayıcı su banyosunda çalkalanmış ve bunun sonunda çözelti mavi süzgeç kağıdında süzülerek absorbans ölçümleri yapılmıştır.

5.3.3. Farklı iyon etkisinin belirlenmesi

Boyarmadde giderimi üzerine farklı iyon etkisini incelemek için 25 mg/L boyarmadde +0,05 M NaCl içeren çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiden 25' er mL alındı ve üzerine 0,1 g reçine ilave edilerek 2 saat boyunca çalkalayıcı su banyosunda çalkalanmış ve süzgeç kağıdından süzülerek absorbans değerleri okunmuştur.

5.3.4. Kesikli elüsyon ve rejenerasyon çalışması

25 mg/L derişimindeki boyarmadde çözeltisiyle 2 saat boyunca temas ettirilmiş 0,1' er gramlık reçinelerin üzerine 25' er mL' lik 2 M HCl, 2 M H_2SO_4 ve 2 M NaOH çözeltileri ilave edilerek 1 saat boyunca çalkalayıcı su banyosunda temas ettirilerek boyarmaddenin desorplanması sağlanmıştır. Mavi süzgeç kağıdından süzülerek absorbans değerleri okunmuştur.

5.3.5. Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi

Stok çözeltiden seyreltme yapılarak elde edilen 25 mg/L' lik çözeltilerden 25' er mL alınarak sıcaklığın boyarmadde giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. 25' er mL' lik çözeltilere 0,1 gram iyon değiştirici reçine ilave edilmiş ve 25, 35, 45 ve 55 ^{o}C sıcaklıklarda denemeler yapılmıştır. Çalkalayıcıda 140 rpm'de 2 saat bekletilen numuneler mavi süzgeç kağıdıyla süzülerek süzüntüdeki boyarmadde derişimleri saf suya karşı absorbans değerleri ölçülerek belirlenmiştir. Elde edilen bu verilerden yararlanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

5.3.6. İyon değiştirici miktarının etkisinin belirlenmesi

İyon değiştirici reçine miktarının giderim üzerine etkisini incelemek için 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 g iyon değiştirici reçine tartılarak 25 mg/L derişimindeki 25' er mL' lik çözeltilere ilave edilmiş, çalkalayıcıda 2 saat süreyle temas ettirilmiştir. 2 saat sonunda numuneler mavi süzgeç kağıdından süzülerek spektrofotometrede 601 nm' de absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen verilerden yararlanılarak Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilmiştir.

5.3.7. Kinetik çalışmalar

Kinetik çalışmalar stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanan 15, 25 ve 35 mg/L derişimlerine sahip 800 mL' lik boyarmadde çözeltileri ile yapılmıştır. Hazırlanan 800 mL' lik çözeltilere 3,2 g iyon değiştirici reçine eklenmiştir. Çözeltilerin manyetik karıştırıcı ile 1000 rpm hızda karışması sağlanmıştır. Çözeltilerden 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 135, 150, 165, 180, 195, 210 ve 225 dakikalarda örnekler alınarak absorbans değerleri ölçülmüştür.

5.4. Kolonda Sorpsiyon ve Rejenerasyon Çalışması

Kolonda sorpsiyon çalışmasının incelenmesi için 2 farklı kolonda deneme yapılmıştır. İlk denemede saf su ile şişirilen 7 mL (4,9 g) iyon değiştirici reçine kolona doldurulmuştur. 50 mg/L' lik boyarmadde çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla 6,5 mL/dk

akış hızı ile kolona beslenmiştir. Ayrımsal toplayıcı yardımıyla kolondan çıkan çözeltiden 4’ er mL alınarak absorbans değerleri okunmuştur.

İkinci kolon sisteminde saf su ile şişirilen 3,03 mL (1 g) gram iyon değiştirici reçine kolona yerleştirilerek 3,3 cm yüksekliğinde bir yatak elde edilmiştir. 25 mg/L derişimindeki boyarmadde çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla 3,03 mL/dk akış hızı ile kolona verilmiştir. Ayrımsal toplayıcı yardımıyla kolondan çıkan çözeltiden 5’ er mL alınarak absorbans değerleri okunmuştur. Bu kolon sisteminde ayrıca rejenerasyon çalışması da yapılmıştır. Rejenerasyon çalışması için 2 M derişiminde NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Çalışma Doğrularının Hazırlanması ile İlgili Bulgular

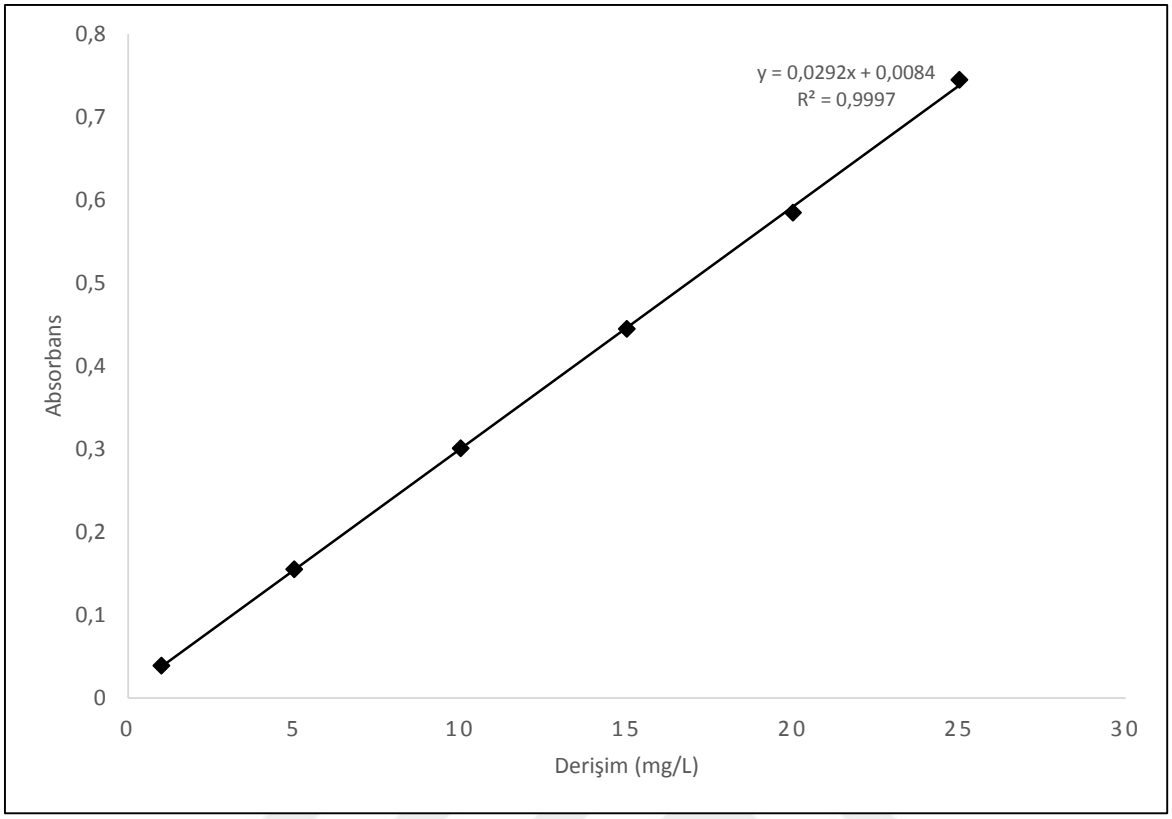
Stok çözeltiden seyreltme yapılarak hazırlanan 1, 5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L derişimlerindeki boyarmadde çözeltilerinin spektrofotometrede okunan absorbans değerleri Çizelge 6.1' de verilmiştir. Derişime karşı çizilen absorbans değerleri Şekil 6.1' de verilmiştir. Şekil 6.1'de, elde edilen deneysel noktaların regresyon analizi yapılarak denklemi;

$$C = \frac{abs - 0{,}0084}{0{,}0292} \qquad (6.1)$$

olarak bulunan doğru (Regresyon katsayısı = 0,9997) çizilmiştir.

Çizelge 6.1. Remazol Black B boyarmaddesi için çalışma doğrusu bulguları

Derişim (mg/L)	1	5	10	15	20	25
Absorbans	0,039	0,155	0,301	0,445	0,585	0,745



Şekil 6.1. Remazol Black B boyarmaddesi için çalışma doğrusu

6.2. Kesikli Deneyler ile İlgili Bulgular

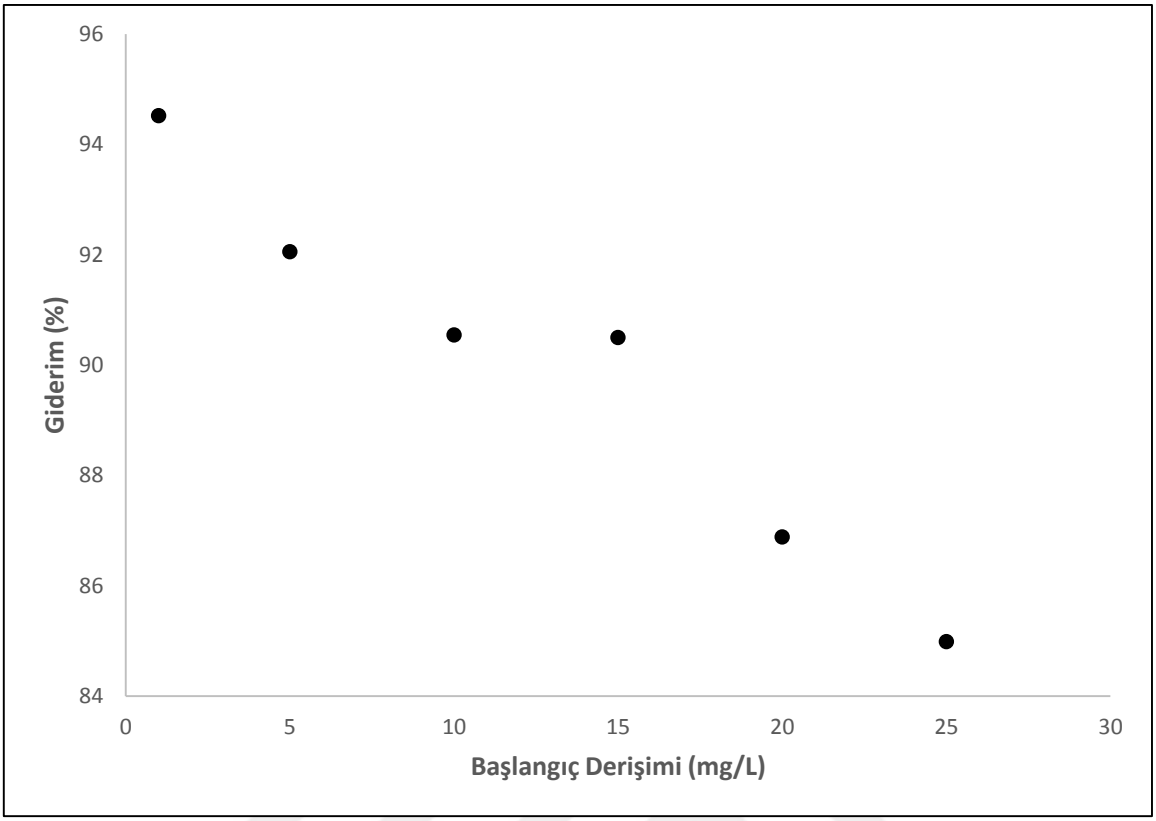
Yapılan çalışmada hazırlanan çözeltiden Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi kullanılarak giderimi incelenmiştir. Giderim üzerine başlangıç derişimi, pH, farklı iyon, sıcaklık, iyon değiştirici reçine miktarı parametrelerinin etkileri gözlemlenmiştir. Ayrıca kinetik ve termodinamik çalışmaları da yapılmıştır. Kesikli deneylerle ile ilgili bulgular izleyen bölümlerde açıklanmıştır.

6.2.1. Başlangıç derişiminin etkisi ile ilgili bulgular

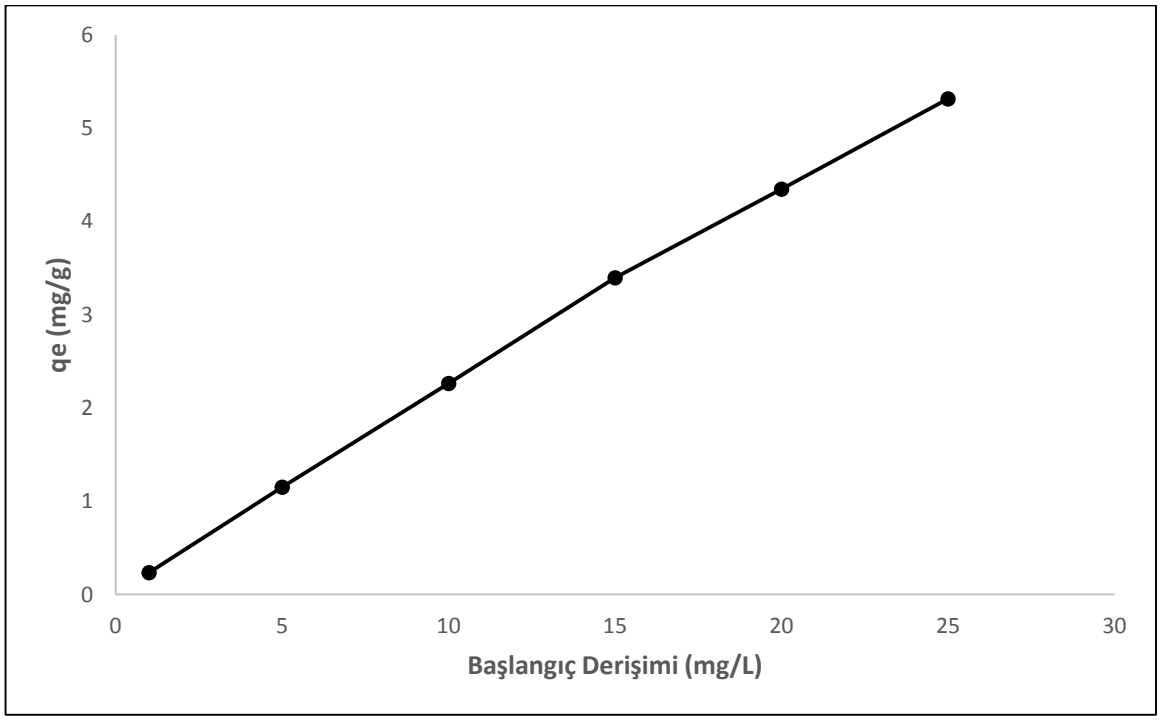
Başlangıç derişiminin boyarmadde giderimi üzerine etkisini belirlemek için 1, 5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L' lik çözeltiler hazırlanmış ve kesikli deneyler uygulanmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 6.2' de ve Şekil 6.2. ve 6.3' te gösterilmiştir.

Çizelge 6.2. Başlangıç derişiminin boyarmadde giderimine etkisi ile ilgili bulgular (iyon değiştirici miktarı: 0,1g; V: 25 mL; t: 2 st; pH: 6,55)

Co (mg/L)	**Ce (mg/L)**	**Giderim (%)**	**qe (mg/g)**
1	0,055	94,521	0,236
5	0,397	92,055	1,151
10	0,945	90,548	2,264
15	1,425	90,502	3,394
20	2,623	86,884	4,344
25	3,753	84,986	5,312



Şekil 6.2. Başlangıç derişiminin boyarmadde giderimine (%) etkisi



Şekil 6.3. Başlangıç derişiminin boyarmadde sorpsiyon kapasitesine etkisi

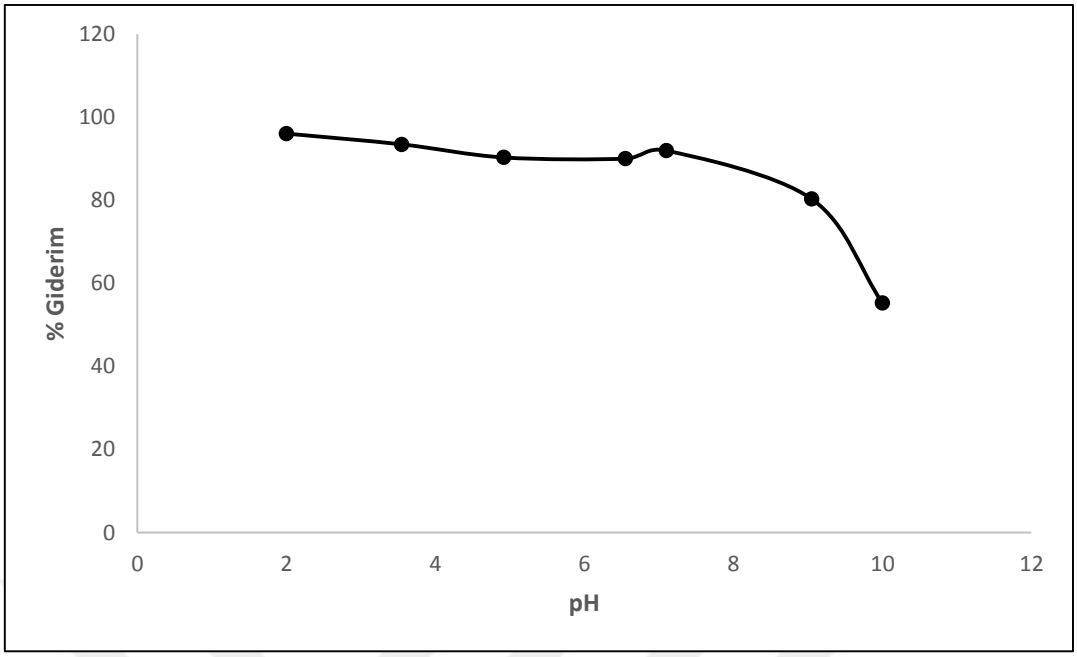
Deneysel veriler incelendiğinde başlangıç derişiminin artmasıyla çözeltide kalan Remazol Black B derişiminin arttığı boyarmadde giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Başlangıç derişiminin artmasıyla giderim veriminin azalması beklenen bir durumdur. Derişim artarken iyon değiştirici miktarının sabit kalması iyon değiştirici reçine üzerindeki aktif merkezlerin daha çabuk dolmasına sebep olacağından çözeltide kalan boyarmadde derişimi de daha fazla olur. Bu da giderim veriminin başlangıç derişiminin artmasıyla azaldığını kanıtlar niteliktedir.

6.2.2. pH etkisi ile ilgili bulgular

Boyarmadde giderimi üzerine pH etkisinin incelenmek için 2; 3,55; 4,92; 6,55; 7,1; 9,05; 10 olmak üzere 7 farklı pH değerinde deneyler yapılmıştır. Çalışma verileri Çizelge 6.3' te gösterilmiştir. Elde edilen verilerden yararlanarak Şekil 6.4' de gösterilen grafikler çizilmiştir.

Çizelge 6.3. Boyarmadde giderimine (%) pH etkisi (Co: 25 mg/L, iyon değiştirici miktarı: 0,1 g/25 mL)

pH	Ce (mg/L)	Giderim (%)
2	0,98	96,08
3,55	1,63	93,48
4,92	2,42	90,33
6,55	2,49	90,05
7,1	2,01	91,97
9,05	4,92	80,33
10	11,18	55,26



Şekil 6.4. pH' nın boyarmadde giderimine (%) etkisi (Co: 25 mg/L, iyon değiştirici miktarı: 0,1 g/25 mL)

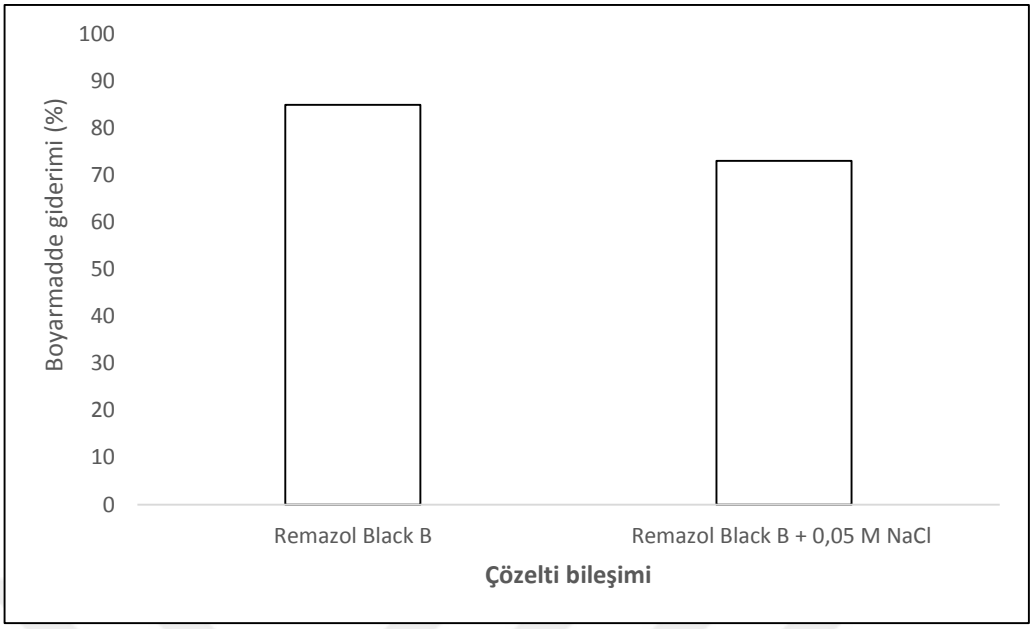
Deneysel veriler ve bu verilere dayanarak çizilen şekiller incelendiğinde Remazol Black B boyarmaddesi için en iyi giderimin pH 2'de gerçekleştiği görülmüştür. Sonuçlar pH değerinin artmasıyla giderim veriminin azaldığını göstermiştir. Bazik ortamda giderimin azalmasının sebebi ortamda bulunan hidroksil iyonlarının ortak iyon etkisi yaparak giderimi azaltmasıdır.

6.2.3. Farklı iyon etkisi ile ilgili bulgular

Farklı iyon etkisi ile ilgili bulgular Çizelge 6.4' te, bu verilere göre çizilen grafik ise Şekil 6.5' te gösterilmiştir.

Çizelge 6.4. Boyarmadde giderimine (%) Farklı İyon Etkisi (Co: 25 mg/L, iyon değiştirici miktarı: 0,1 g/25 mL)

25 mg/L lik Boyarmadde çözeltisine bulunan maddeler ve derişimleri	**C (mg/L)**	**Giderim**
Remazol Black B	3,75	84,99
Remazol Black B + 0,05 M NaCl	6,73	73,07



Şekil 6.5. Farklı iyonun boyarmadde giderimine (%) etkisi(Co: 25 mg/L, iyon değiştirici miktarı: 0,1 g/25 mL)

6.2.4. Kesikli rejenerasyon ile ilgili bulgular

Kesikli sistemde rejenerasyon çalışması için 2M HCl, 2M H_2SO_4, 2M NaOH kullanılmıştır. Rejenerasyon ile ilgili veriler Çizelge 6.5' te gösterilmiştir.

Çizelge 6.5. Kesikli sistemde rejenerasyon (%) (Co: 25 mg/L, iyon değiştirici miktarı: 0,1 g/25 mL)

Çözelti	**Çözeltiye Geçen Boyarmadde Derişimi (mg/L)**	**Rejenerasyon Etkinliği (%)**
2 M HCl	0,705	2,822
2 M H_2SO_4	0,5	2
2 M NaOH	0,226	0,904

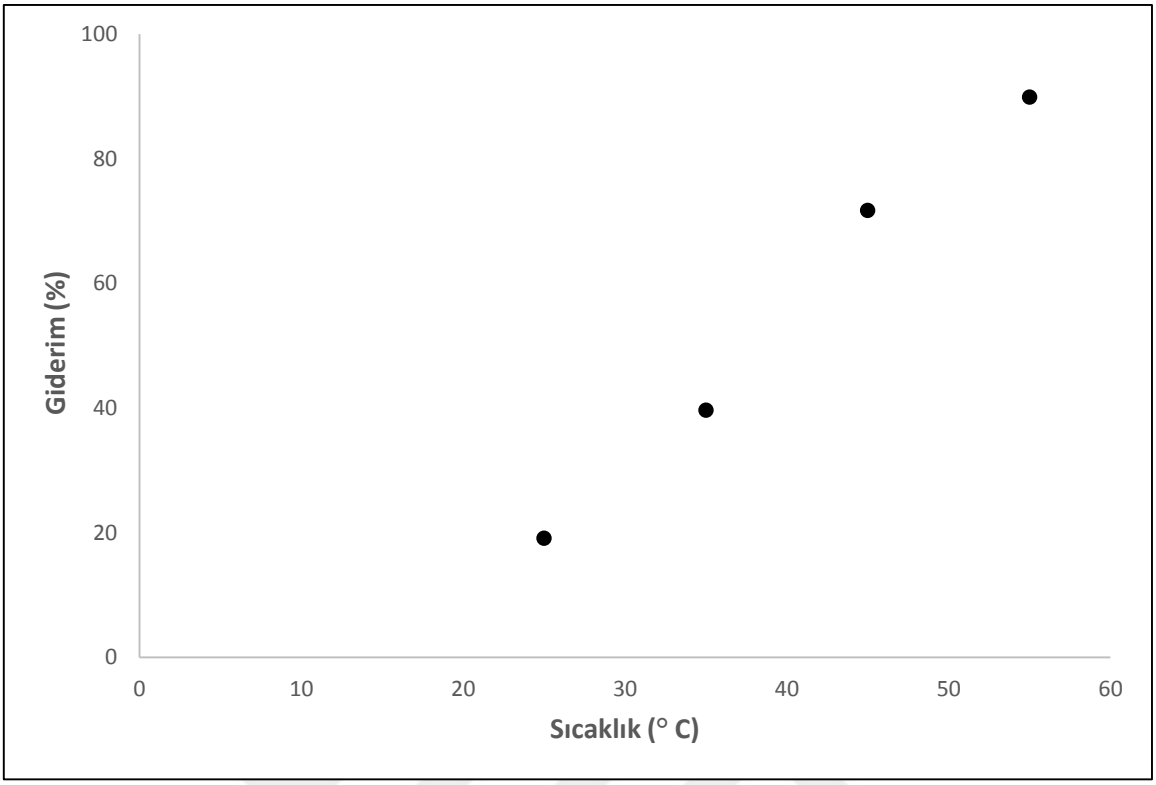
Çizelge 6.5. incelendiğinde rejenerasyon etkinliğinin (%) düşük olduğu görülmüştür. Bu durum kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmesi ve kuvvetli bağların kurulması ile yorumlanabilir. Verilerin sözde ikinci mertebe kinetik modele uygun çıkması da bunu desteklemektedir.

6.2.5. Sıcaklık etkisi ile ilgili bulgular

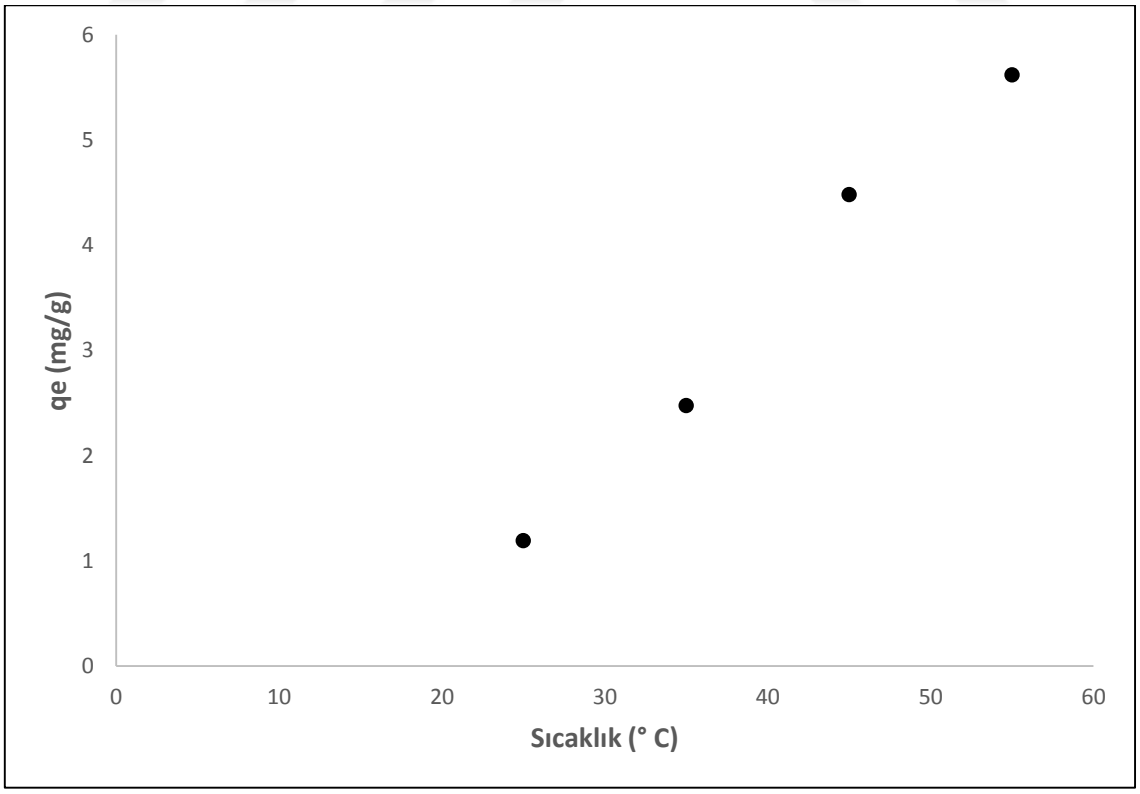
İyon değiştirici reçine ile boyarmadde giderimine sıcaklığın etkisini belirlemek için 25, 35 45 ve 55 ^{o}C' de yapılan deneylerden elde edilen veriler Çizelge 6.6' da verilmiş ve çizilen grafikler Şekil 6.6. ve 6.7' de verilmiştir. Termodinamik hesaplamalar için 1/T' ye karşı lnKc grafiği Şekil 6.8' de gösterilmiştir. Bu grafikten yararlanarak ΔH^{o}, ΔS^{o} ve ΔG^{o} değerleri hesaplanmış ve Çizelge 6.7' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.6. Sıcaklığın Boyarmadde Giderimine Etkisi ile İlgili Bulgular (C_o: 25 mg/L; iyon değiştirici miktarı: 0,1g; V: 25 mL; t: 2 st; pH: 6,55)

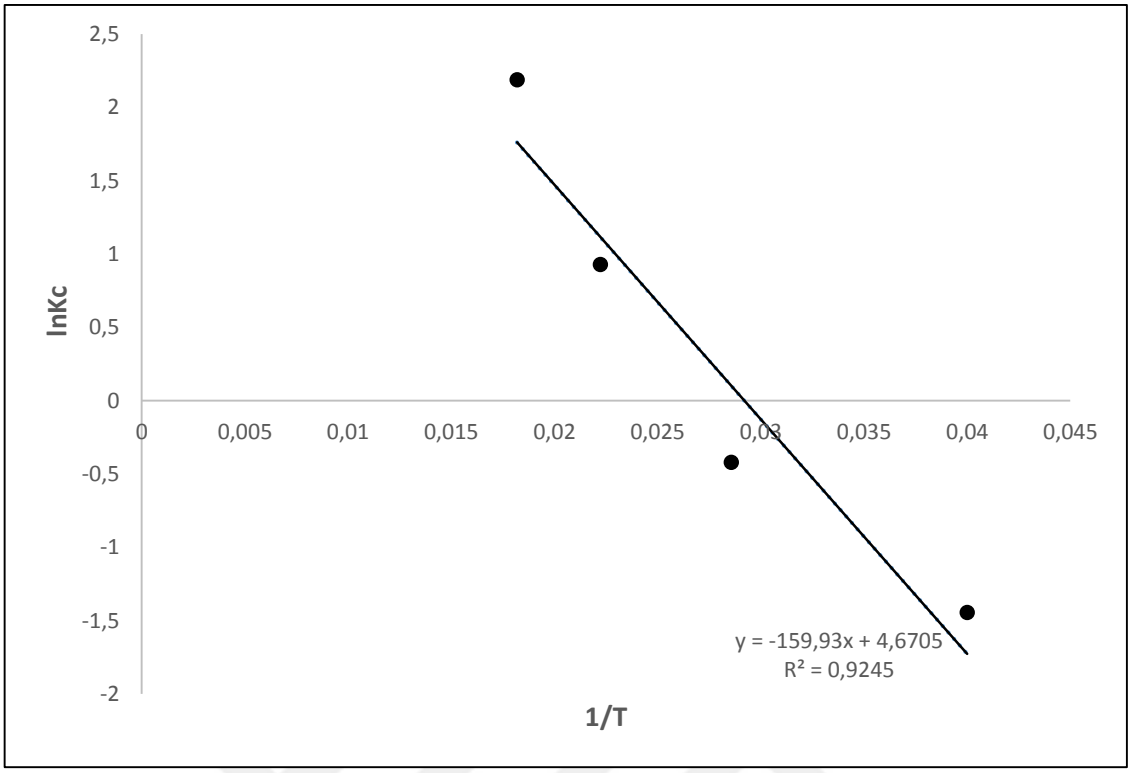
Sıcaklık (°C)	**Ce (mg/L)**	**Giderim (%)**	**qe (mg/g)**	**Kc**
25	20,226	19,096	1,193	0,236
35	15,089	39,644	2,478	0,657
45	7,075	71,699	4,481	2,533
55	2,521	89,918	5,620	8,918



Şekil 6.6. Sıcaklığın boyarmadde giderimine (%) etkisi



Şekil 6.7. Sıcaklığın boyarmadde sorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 6.8. Boyarmadde için 1/T' ye karşılık lnKc grafiği

Çizelge 6.7. Boyarmadde giderimi için farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler

ΔG° (kj/mol)				**ΔH° (kj/mol)**	**ΔS° (kj/mol.K)**
25 ºC	**35 ºC**	**45 ºC**	**55 ºC**		
3,577	1,075	-2,459	-5,967	1,330	0,039

İyon değiştirici reçine ile boyarmadde giderimine sıcaklığın etkisini belirlemek için 25, 35 45 ve 55 ºC' de yapılan deneylerden elde edilen veriler Çizelge 6.6, Şekil 6.6, 6.7 ve 6.8' de gösterilmiştir. Deneysel sonuçlar incelendiğinde sıcaklığın boyarmadde giderimi üzerine pozitif etkisi olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla reçinenin kinetik enerjisi arttığından reçinenin çözelti içindekini aktifliği artmaktadır bu sebepten dolayı da sıcaklığın artmasıyla Remazol Black B giderim verimi artmaktadır. Farklı sıcaklık değerleri için ΔH, ΔS ve ΔG olmak üzere sistemin termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. ΔH değerinin pozitif çıkması iyon değişiminin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. ΔG

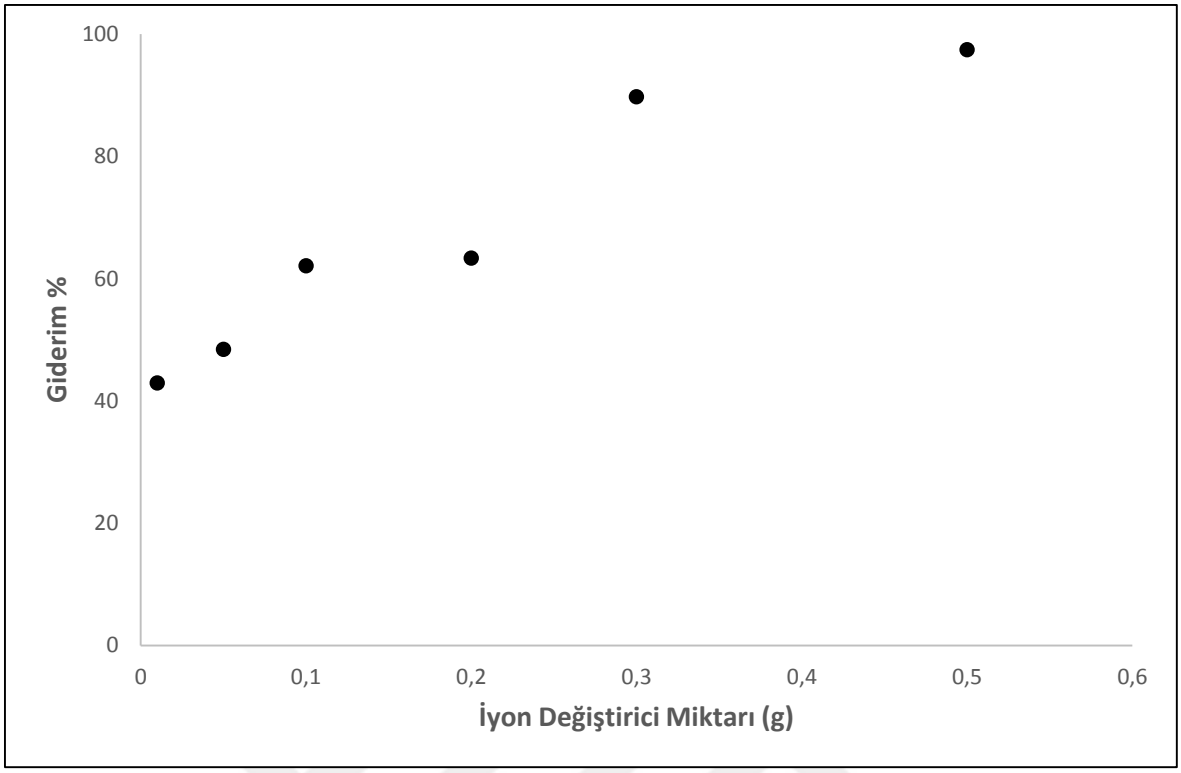
değerinin 45 ve 55 oC sıcaklıklarda negatif değere sahip olması bu sıcaklıklarda iyon değişiminin kendiliğinden gerçekleştiği, 25 ve 35 oC' de ΔG değerinin pozitif olması iyon değişinin kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermiştir. ΔS değeri incelendiğinde pozitif değere sahip olduğu görülmüştür. Bu durum göz önüne alındığında iyon değişiminin gerçekleşmesi sistemin düzensizliğini artırmıştır yorumu yapılabilir.

6.2.6. İyon değiştirici miktarının etkisinin belirlenmesi ile ilgili bulgular

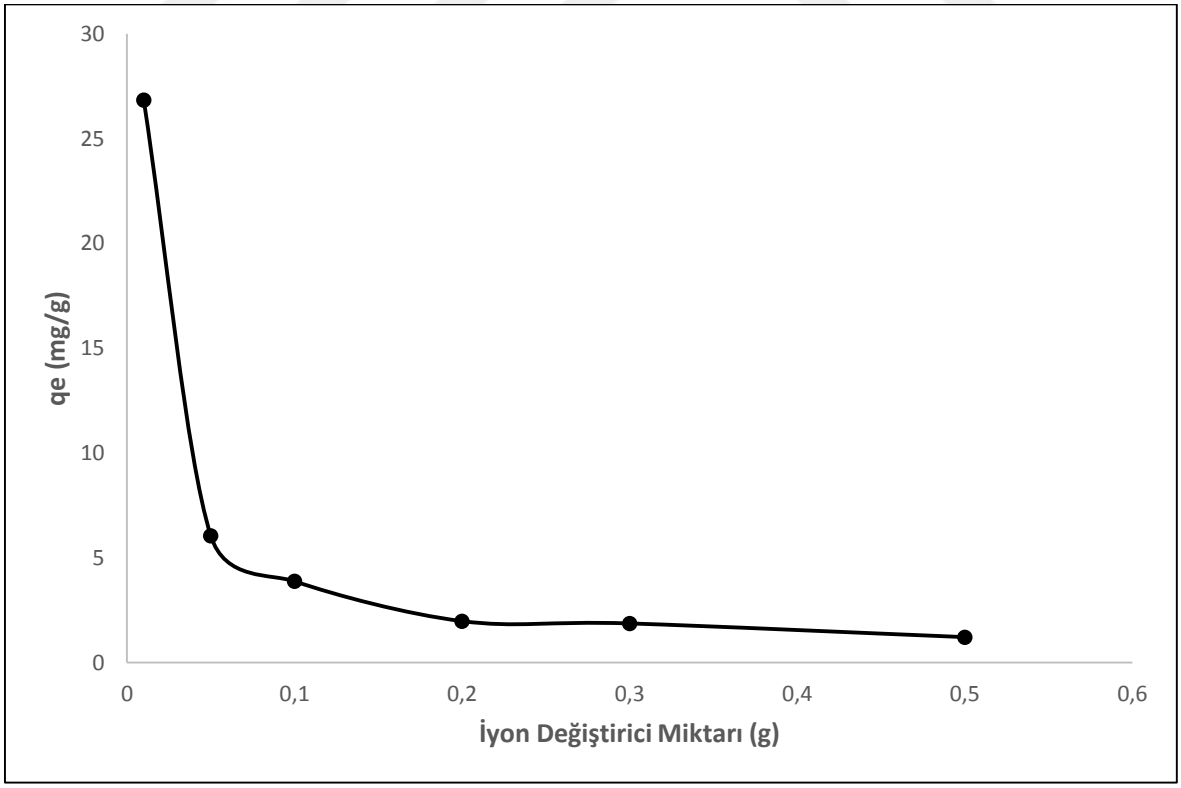
İyon değiştirici reçine miktarının etkisinin belirlenmesi için farklı miktarlarda alınan iyon değiştirici reçineler 25 mg/L derişimindeki boyarmadde çözeltileri ile muamele edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 6.8' de verilmiş ve bu verilere karşılık çizilen grafikler Şekil 6.9 ve Şekil 6.10' da gösterilmiştir.

Çizelge 6.8. İyon değiştirici miktarının boyarmadde giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, V: 25 mL, t=2 st, pH=6,55)

Reçine Miktarı (g)	Absorbans	Ce (mg/L)	Giderim (%)	qe (mg/g)
0,01	0,425	14,27	42,93	2,68
0,05	0,385	12,90	48,41	3,03
0,1	0,285	9,47	62,11	3,88
0,2	0,276	9,16	63,34	3,96
0,3	0,083	2,55	89,78	5,61
0,5	0,027	0,64	97,45	6,09



Şekil 6.9. Reçine miktarının boyarmadde giderimine (%) etkisi



Şekil 6.10. Reçine miktarının boyarmadde giderim kapasitesine etkisi

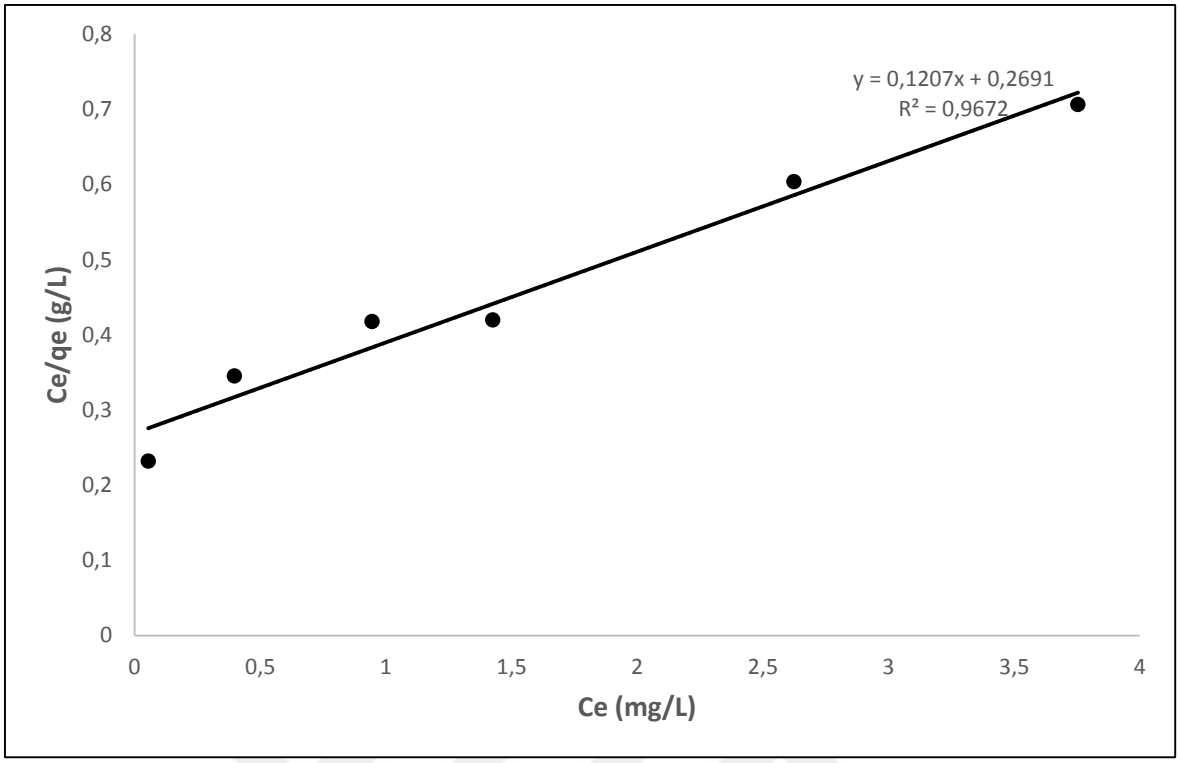
İyon değiştirici miktarının boyarmadde giderimine etkisinin belirlenmesi için yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular Çizelge 6.8, Şekil 6.9 ve Şekil 6.10' da gösterilmiştir. Çizelge ve şekiller incelendiğinde Dowex 2x8 iyon değiştirici reçine miktarının artması ile giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi iyon değiştirici reçine miktarının artması iyon değişimi yapan aktif merkezlerin sayısının artmasıdır. Reçine miktarının artmasıyla giderimdeki artış önce hızlı sonra yavaş olmuştur. Bu durum reçinedeki iyon değişim merkezlerinin reçine miktarının artmasıyla açıklanabilir.

6.2.7. İyon değişimi izotermleri ile ilgili bulgular

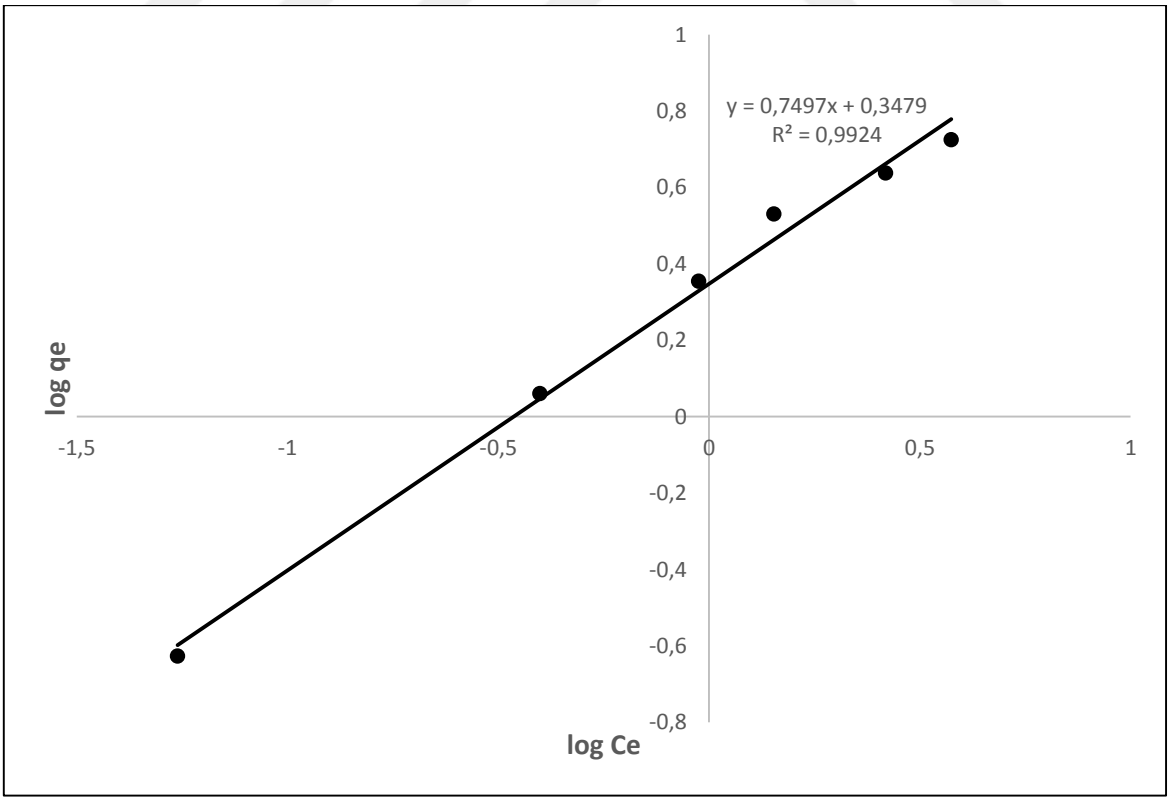
İyon değişimi yöntemi ile boyarmadde giderimi üzerine başlangıç derişimi etkisi ile ilgili bulgular Çizelge 6.2' de gösterilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin çizilmesi için Çizelge 6.2' de gösterilen verilerden yararlanılarak gerekli hesaplamalar yapılmış ve Çizelge 6.9' da gösterilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermleri sırasıyla Şekil 6.11 ve Şekil 6.12' de gösterilmiştir. Çizilen grafiklerden yararlanarak hesaplanan, Dowex 2x8 için Langmuir ve Freundlich sabitleri Çizelge 6.10' da verilmiştir.

Çizelge 6.9. Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Ce/qe (g/L)	**Log qe**	**log Ce**	**Ce (mg/L)**	**qe (mg/g)**
0,232	-0,627	-1,261	0,0548	0,236
0,345	0,061	-0,401	0,397	1,151
0,418	0,355	-0,0245	0,945	2,264
0,419	0,531	0,154	1,425	3,394
0,604	0,638	0,419	2,623	4,344
0,707	0,725	0,574	3,753	5,312



Şekil 6.11. Langmuir izotermi



Şekil 6.12. Freundlich izotermi

Çizelge 6.10. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Langmuir	**q_m(mg/g)**	**b (L/g)**	**R^2**
	8,285	2,2295	0,9672
Freundlich	**K_f**	**n**	**R^2**
	2,2279	1,3339	0,9924

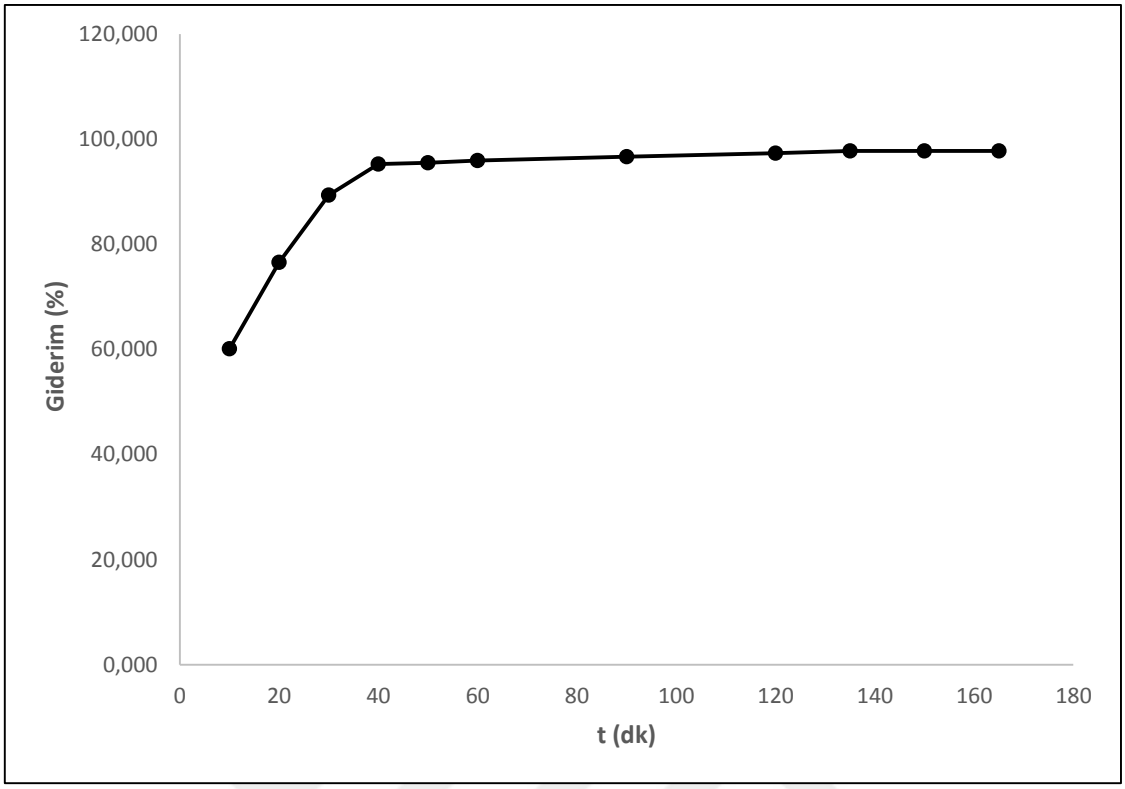
İzotermler incelendiğinde deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Sistemin Freundlich izoterm modeline uygun olması iyon değişiminin çok tabakalı adsorpsiyon sistemine uyduğunu gösterir.

6.2.8. İyon değişim mekanizması ile ilgili bulgular

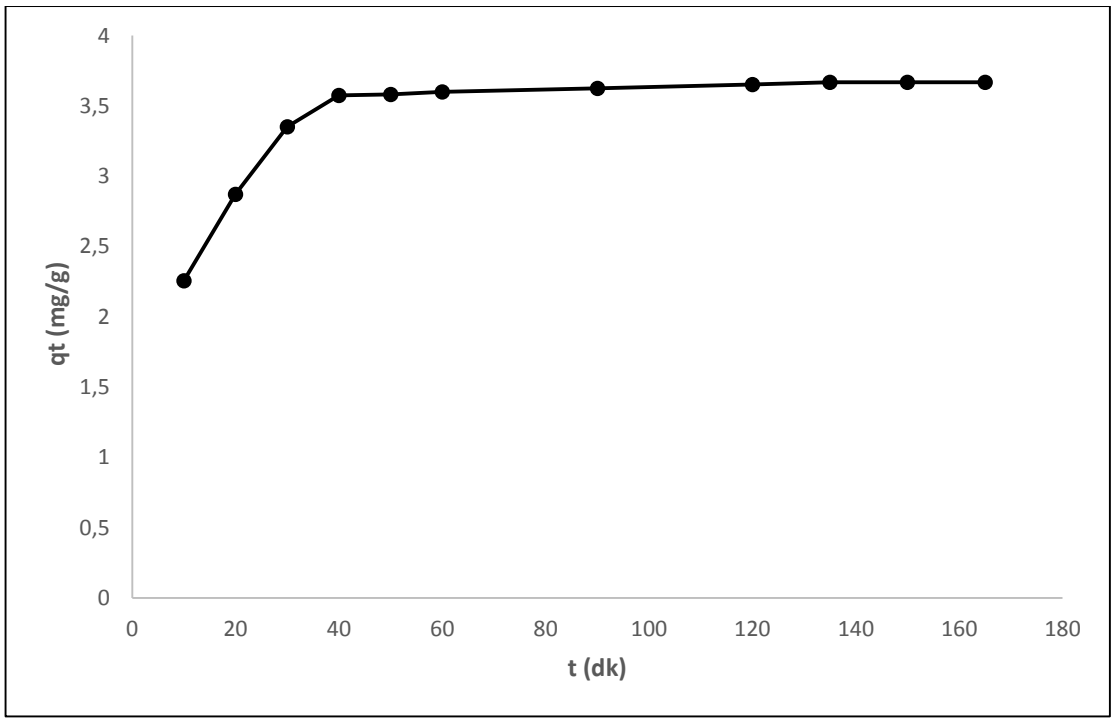
Boyarmadde giderimi üzerine yapılan kinetik çalışma 15 mg/L, 25 mg/L, 35 mg/L olmak üzere üç farklı derişim için tekrarlanmıştır. Çalışma verileri Çizelge 6.11, 6.12 ve 6.13' te gösterilmiştir. Elde edilen verilerden yararlanarak Şekil 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.17 ve 6.18' de gösterilen grafikler çizilmiştir.

Çizelge 6.11. Boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (Co: 15mg/L, Karıştırma hızı: 1000 rpm, İyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

Süre (dakika)	**Ct (mg/L)**	**Giderim (%)**	**qt**
10	5,979	60,137	2,255
20	3,514	76,575	2,872
30	1,596	89,361	3,351
40	0,705	95,297	3,574
50	0,671	95,525	3,582
60	0,603	95,982	3,599
90	0,500	96,667	3,625
120	0,397	97,352	3,651
135	0,329	97,808	3,668
150	0,329	97,808	3,668
165	0,329	97,808	3,668



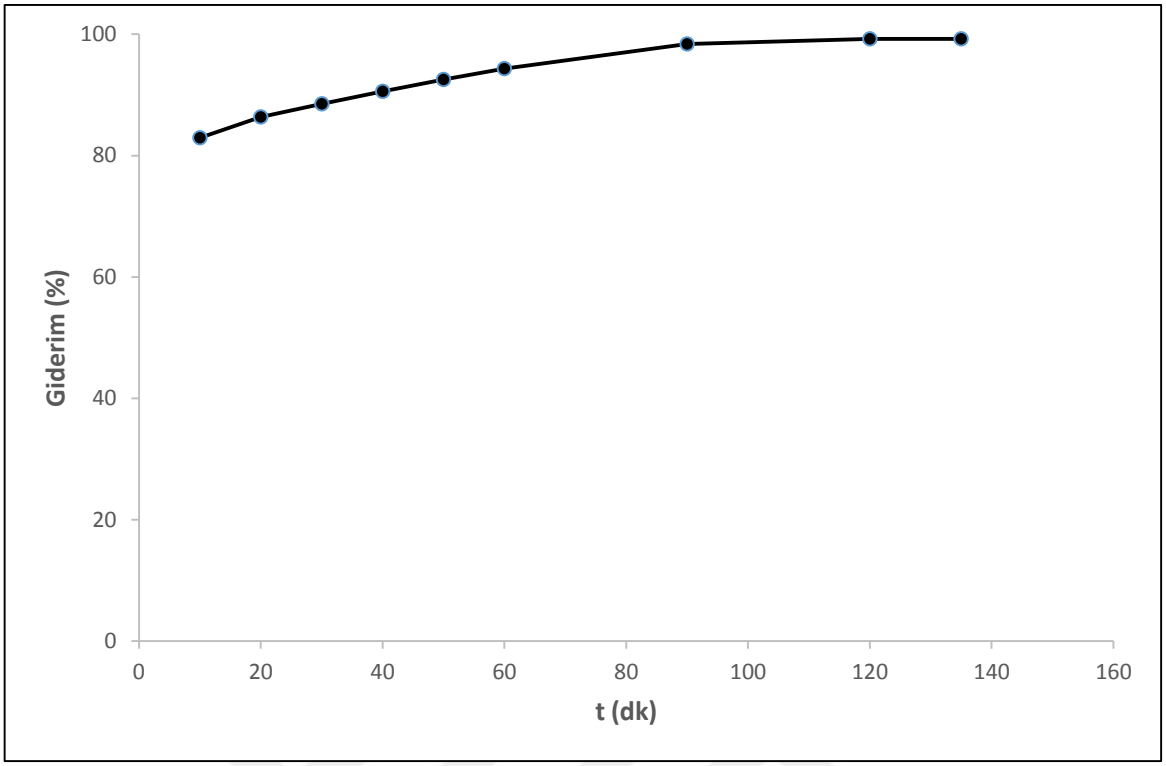
Şekil 6.13. Boyarmadde gideriminin (%) zamanla değişimi (C_o: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2/800 mL, pH: 6,55)



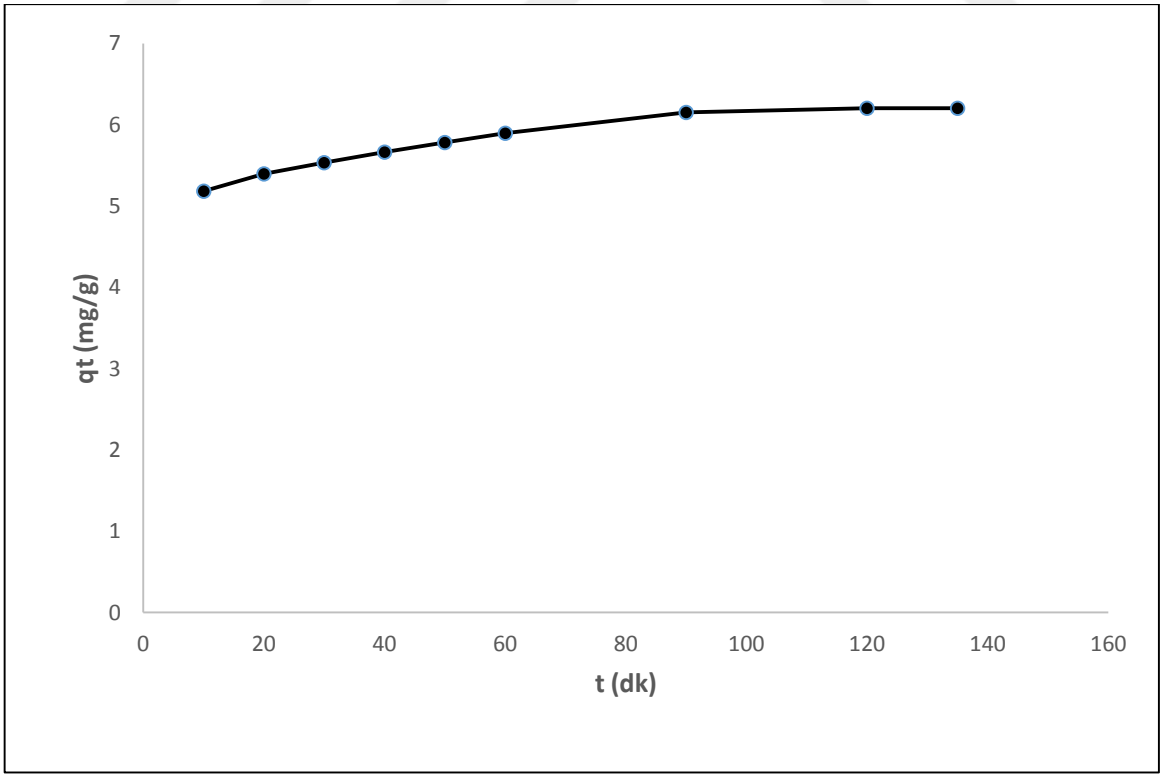
Şekil 6.14. Gram iyon değiştirici başına boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

Çizelge 6.12. Boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (Co: 25mg/L, Karıştırma hızı: 1000 rpm, İyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

Süre (dakika)	**Ct (mg/L)**	**% Giderim**	**qt**
10	4,267	82,932	5,183
20	3,411	86,356	5,397
30	2,863	88,548	5,534
40	2,349	90,603	5,663
50	1,870	92,521	5,783
60	1,425	94,301	5,894
90	0,397	98,411	6,151
120	0,192	99,233	6,202
135	0,192	99,233	6,202



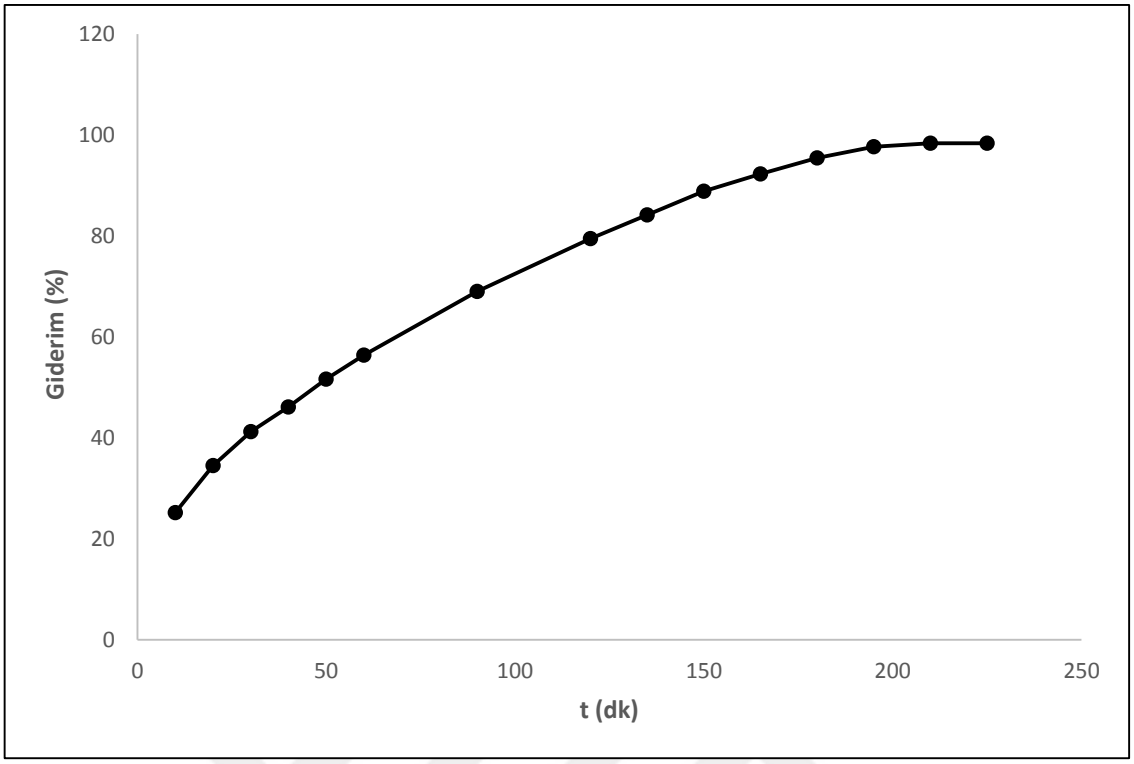
Şekil 6.15. Boyarmadde gideriminin (%) zamanla değişimi (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)



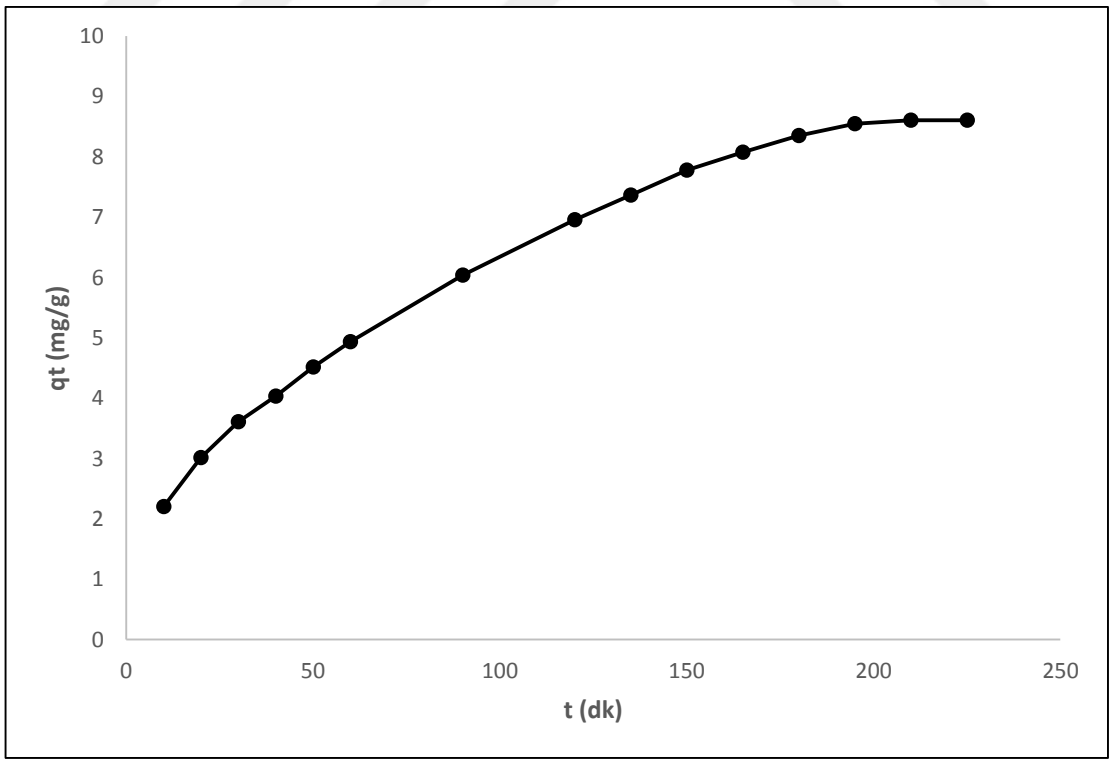
Şekil 6.16. Gram iyon değiştirici başına boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

Çizelge 6.13. Boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (Co: 35mg/L, Karıştırma hızı: 1000 rpm, İyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

Süre (dakika)	**Ct (mg/L)**	**Giderim (%)**	**qt**
10	26,185	25,186	2,204
20	22,932	34,481	3,017
30	20,568	41,233	3,608
40	18,856	46,125	4,036
50	16,938	51,605	4,515
60	15,260	56,399	4,935
90	10,842	69,022	6,039
120	7,178	79,491	6,955
135	5,534	84,188	7,366
150	3,890	88,885	7,777
165	2,692	92,309	8,077
180	1,596	95,440	8,351
195	0,808	97,691	8,548
210	0,568	98,376	8,608
225	0,568	98,376	8,608



Şekil 6.17. Boyarmadde gideriminin (%) zamanla değişimi (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)



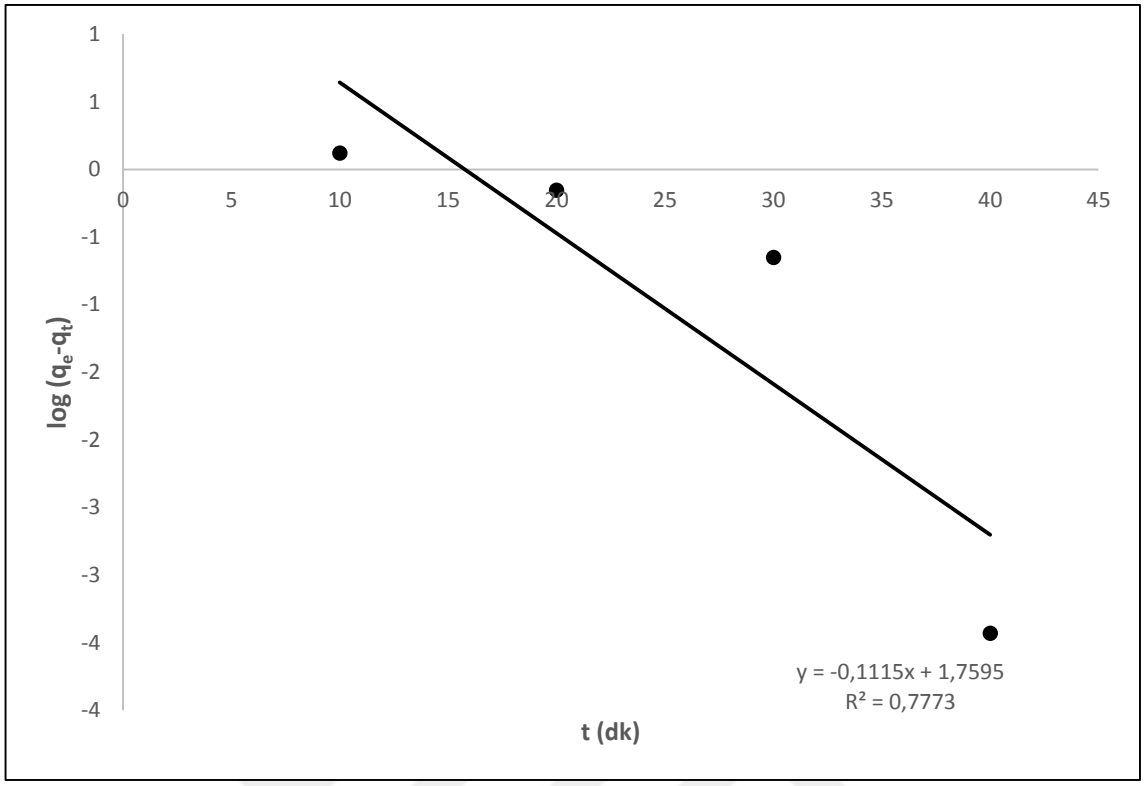
Şekil 6.18. Gram iyon değiştirici başına boyarmadde gideriminin zamanla değişimi (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

Boyarmadde gideriminin zamanla değişimini incelemek için yapılan bu deneylerde, boyarmadde gideriminin zamanla arttığı belli bir düzeyden sonra sabitlendiği gözlemlenmiştir. Bu durum başlangıçta iyon değişimi reçinesinin bütün aktif merkezlerinin açık olduğunu bu yüzden de hızlı bir şekilde giderimin gerçekleştiğini göstermiştir. Zamanla aktif merkezlerin boyarmadde ile dolmasına bağlı olarak giderim hızı azalmıştır. Belli bir süre sonra giderim veriminin azalması iyon değiştirici reçinenin doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu çalışma için doygunluğa ulaşma süreleri 15, 25 ve 35 mg/L' lik çözeltiler için sırasıyla 40, 120 ve 210 dk olarak belirlenmiştir.

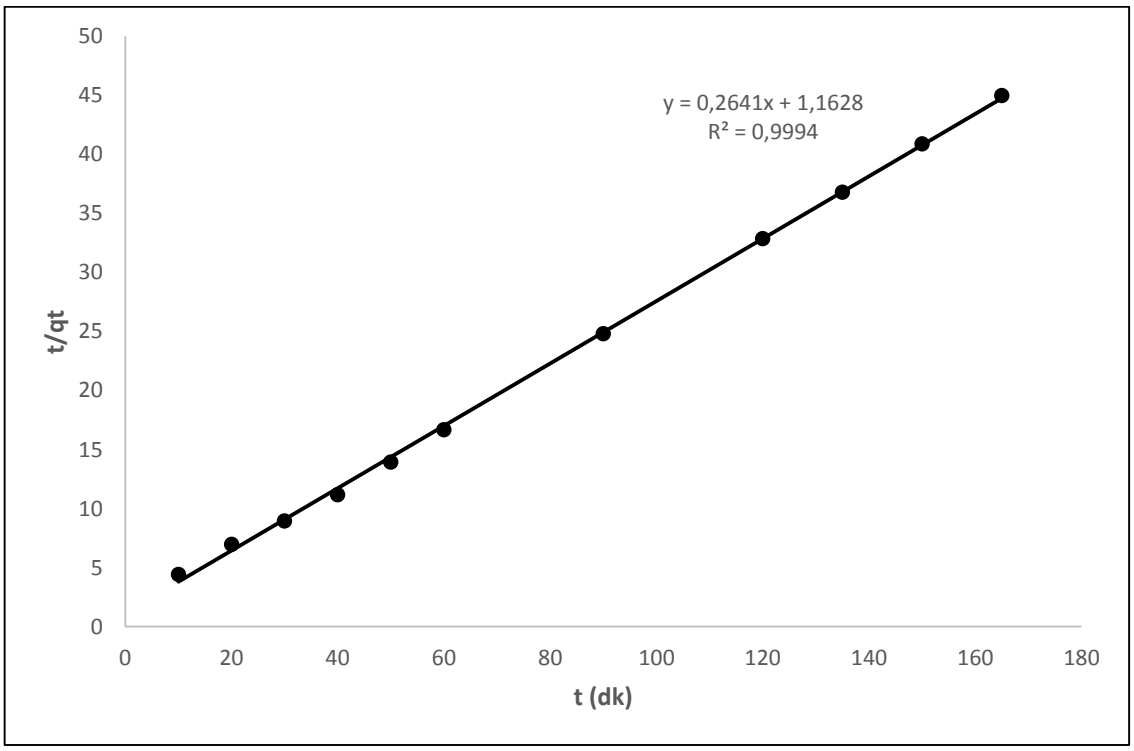
İyon değişim mekanizmasını belirlemek için kinetik çalışma verileri sözde birinci mertebe kinetik model, sözde ikinci mertebe kinetik model ve partikül içi difüzyon modellerine uygulanmıştır. Çalışmada elde edilen bulgular Çizelge 6.14, 6.16 ve 6.18' de gösterilmiştir ve çizilen grafikler Şekil 6.19, 6.20, 6.21, 6.22, 6.23, 6.24, 6.25, 6.26 ve 6.27' de gösterilmiştir. Çizilen grafiklerden yararlanılarak bulunan kinetik katsayılar Çizelge 6.15, 6.17 ve 6.19' te verilmiştir.

Çizelge 6.14. Boyarmadde giderimi için kinetik model verileri (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

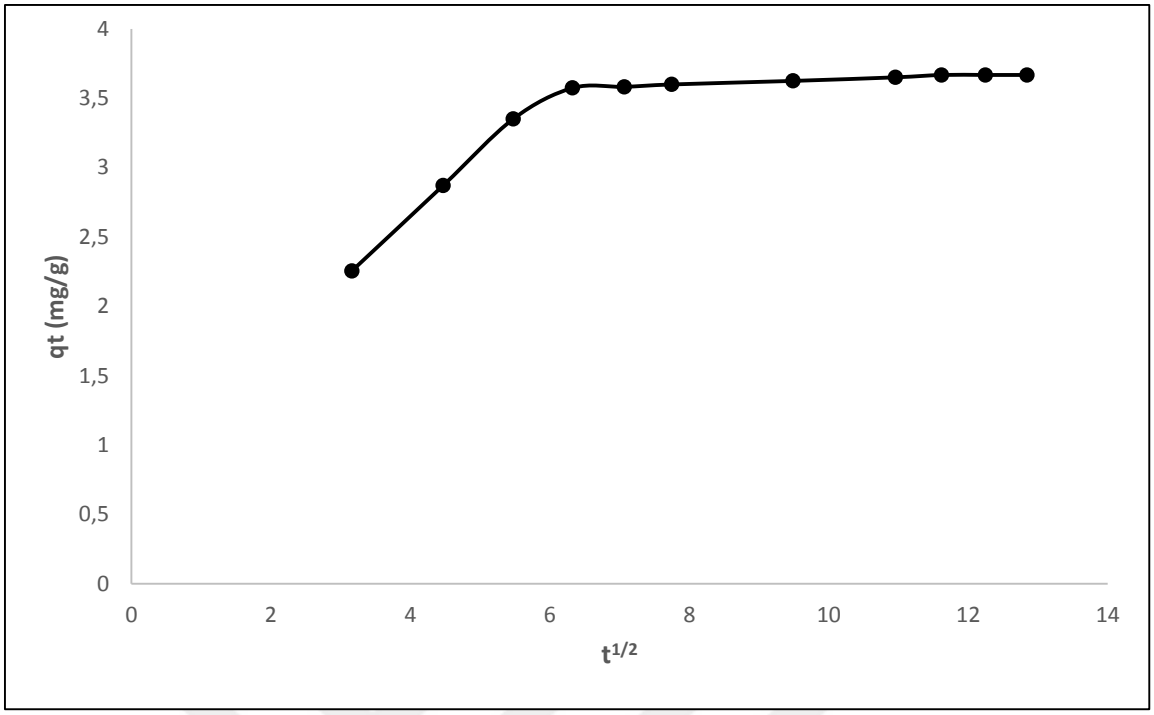
t (dk)	**$t^{1/2}$ ($dk^{1/2}$)**	**qt (mg/g)**	**log(qe-qt)**	**t/qt**
10	3,162	2,255	0,120	4,434
20	4,472	2,872	-0,153	6,965
30	5,477	3,351	-0,652	8,952
40	6,325	3,574	-3,432	11,193
50	7,071	3,582	TANIMSIZ	13,958
60	7,746	3,599	TANIMSIZ	16,670
90	9,487	3,625	TANIMSIZ	24,828
120	10,954	3,651	TANIMSIZ	32,871
135	11,619	3,668	TANIMSIZ	36,807
150	12,247	3,668	TANIMSIZ	40,896
165	12,845	3,668	TANIMSIZ	44,986



Şekil 6.19. Boyarmadde giderimi için sözde birinci mertebe kinetik modelinin uygulaması (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)



Şekil 6.20. Boyarmadde giderimi için sözde ikinci mertebe kinetik modelinin uygulaması (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)



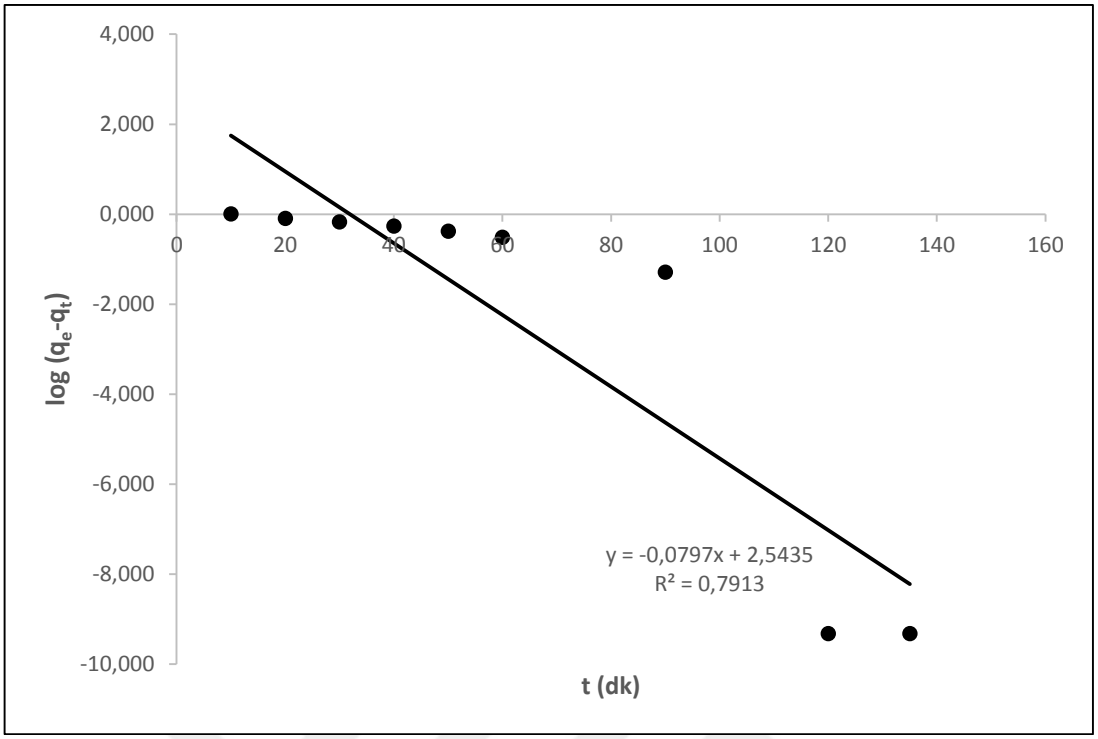
Şekil 6.21. Boyarmadde giderimi için partikül içi difüzyon modelinin uygulaması (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

Çizelge 6.15. Boyarmadde giderimi için kinetik katsayılar (Co: 15 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

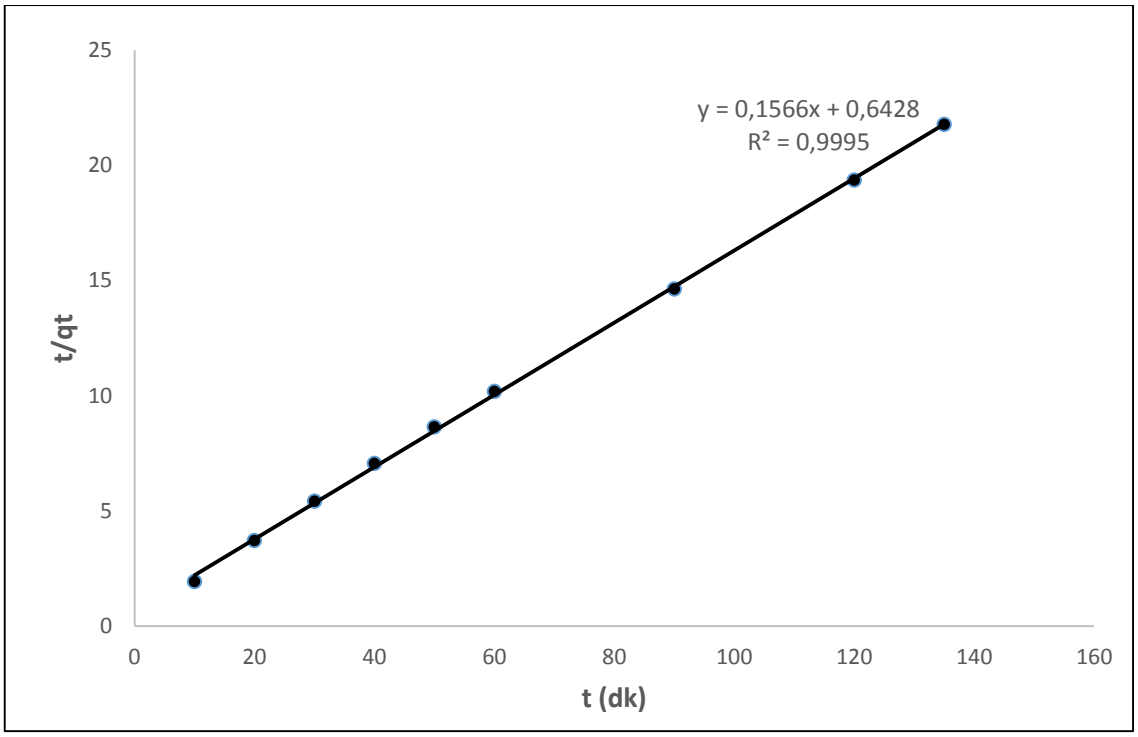
Sözde birinci mertebe kinetik model	**k_1 (1/dk)**	**q_e (mg/g)**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Boyarmadde	0,2568	57,478	3,574	0,7773
Sözde ikinci mertebe kinetik model	**k_2 (g/mg.dk)**	**q_e (mg/g)**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Boyarmadde	12,3299	3,7864	3,574	0,9994
Partikül içi difüzyon modeli	**k_i (mg/g.dk^2)**	**C**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Boyarmadde	0,1038	2,5479	3,574	0,5878

Çizelge 6.16. Boyarmadde giderimi için kinetik model verileri (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

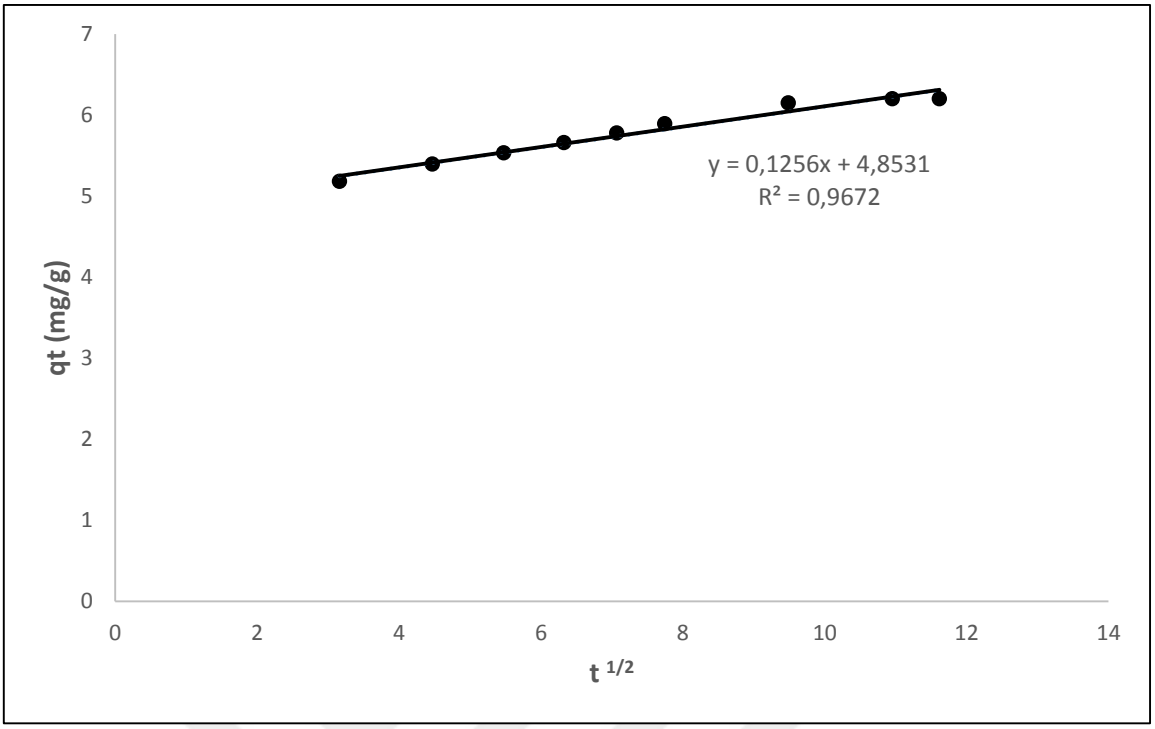
t (dk)	**$t^{1/2}$ ($dk^{1/2}$)**	**qt (mg/g)**	**log(qe-qt)**	**t/qt**
10	3,162	5,183	0,008	1,929
20	4,472	5,397	-0,094	3,706
30	5,477	5,534	-0,175	5,421
40	6,325	5,663	-0,268	7,064
50	7,071	5,783	-0,377	8,647
60	7,746	5,894	-0,511	10,180
90	9,487	6,151	-1,289	14,633
120	10,954	6,202	-9,319	19,348
135	11,619	6,202	-9,319	21,767



Şekil 6.22. Boyarmadde giderimi için sözde birinci mertebe kinetik modelinin uygulaması (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)



Şekil 6.23. Boyarmadde giderimi için sözde ikinci mertebe kinetik modelinin uygulaması (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)



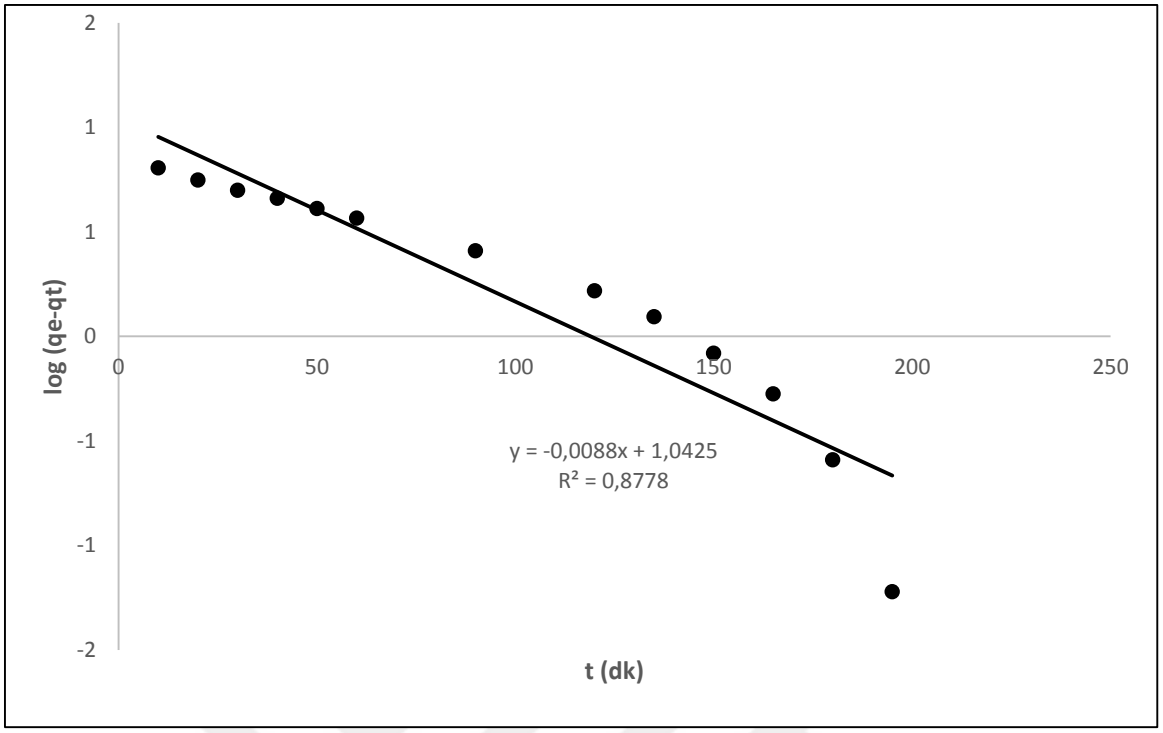
Şekil 6.24. Boyarmadde giderimi için partikül içi difüzyon modelinin uygulaması (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

Çizelge 6.17. Boyarmadde giderimi için kinetik katsayılar (Co: 25 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

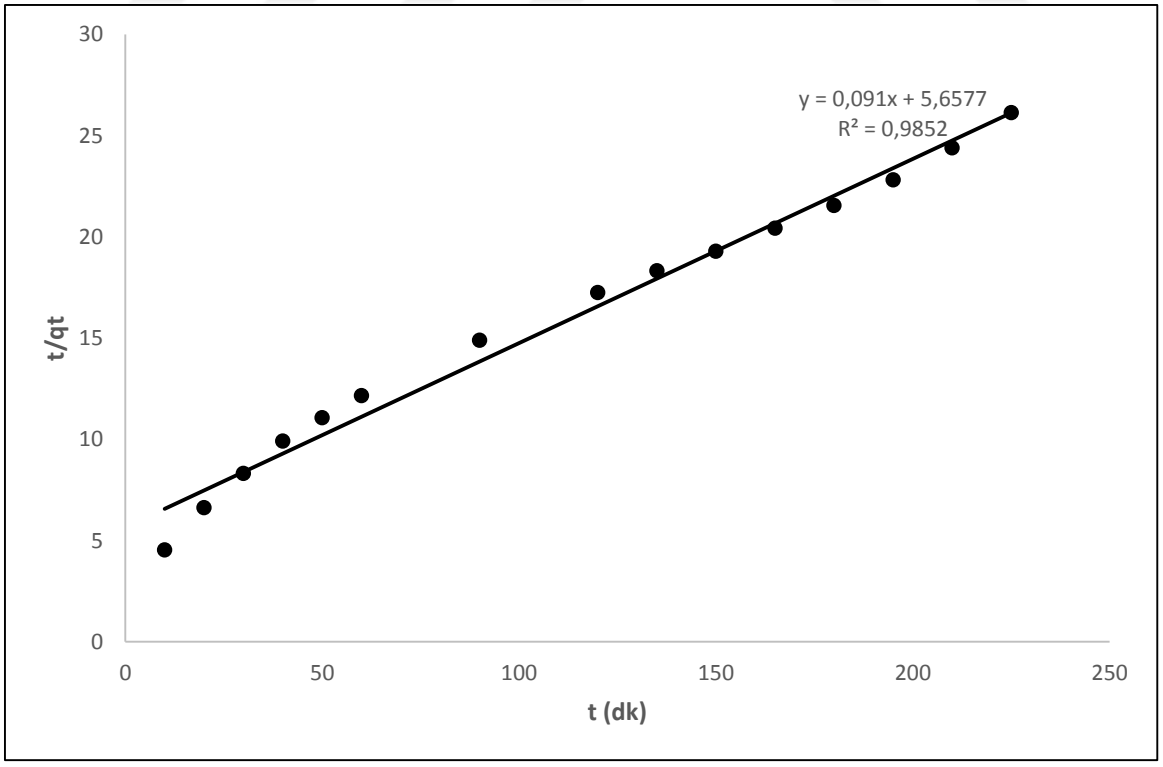
Sözde birinci mertebe kinetik model	**k_1 (1/dk)**	**q_e (mg/g)**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Boyarmadde	0,1835	349,542	6,202	0,7997
Sözde ikinci mertebe kinetik model	**k_2 (g/mg.dk)**	**q_e (mg/g)**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Boyarmadde	0,03815	6,3857	6,202	0,9995
Partikül içi difüzyon modeli	**k_i (mg/g.dk^2)**	**C**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Boyarmadde	0,01256	4,8531	6,202	0,9672

Çizelge 6.18. Boyarmadde giderimi için kinetik model verileri (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

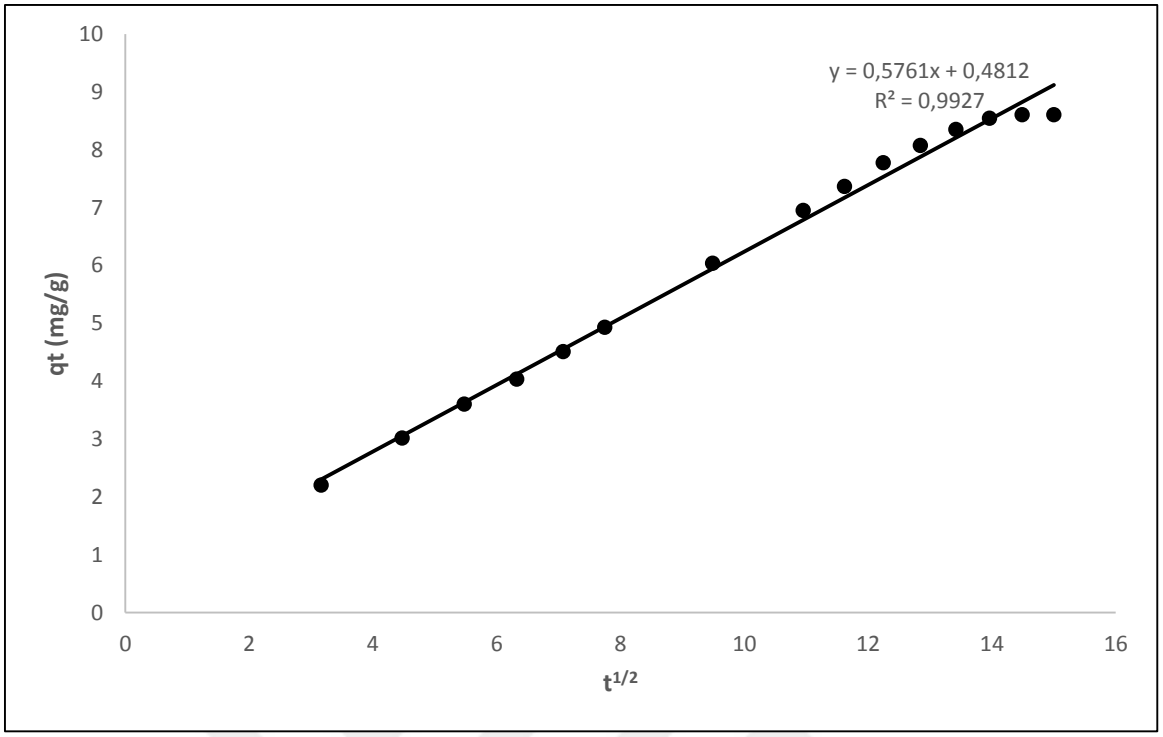
t (dk)	**$t^{1/2}$ ($dk^{1/2}$)**	**qt (mg/g)**	**log(qe-qt)**	**t/qt**
10	3,162	2,204	0,806	4,538
20	4,472	3,017	0,747	6,629
30	5,477	3,608	0,699	8,315
40	6,325	4,036	0,660	9,911
50	7,071	4,515	0,612	11,073
60	7,746	4,935	0,565	12,158
90	9,487	6,039	0,410	14,902
120	10,954	6,955	0,218	17,253
135	11,619	7,366	0,094	18,326
150	12,247	7,777	-0,081	19,287
165	12,845	8,077	-0,275	20,428
180	13,416	8,351	-0,590	21,554
195	13,964	8,548	-1,222	22,813
210	14,491	8,608	TANIMSIZ	24,396
225	15,000	8,608	TANIMSIZ	26,139



Şekil 6.25. Boyarmadde giderimi için sözde birinci mertebe kinetik modelinin uygulaması (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)



Şekil 6.26. Boyarmadde giderimi için sözde ikinci mertebe kinetik modelinin uygulaması (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)



Şekil 6.27. Boyarmadde giderimi için partikül içi difüzyon modelinin uygulaması (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

Çizelge 6.19. Boyarmadde giderimi için kinetik katsayılar (Co: 35 mg/L, karıştırma hızı: 1000 rpm, iyon değiştirici miktarı: 3,2 g/800 mL, pH: 6,55)

Sözde birinci mertebe kinetik model	**k_1 (1/dk)**	**q_e (mg/g)**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Boyarmadde	0,02027	11,028	8,6079	0,8778
Sözde ikinci mertebe kinetik model	**k_2 (g/mg.dk)**	**q_e (mg/g)**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Boyarmadde	0,00146	10,989	8,6079	0,9852
Partikül içi difüzyon modeli	**k_i (mg/g.dk^2)**	**C**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Boyarmadde	0,5761	0,4879	8,6079	0,9927

Boyarmadde için iyon değişim mekanizmasını belirlemek için yapılan bu çalışma sonucunda boyarmadde gideriminin sözde ikinci mertebeden kinetik modele uyum sağladığı görülmüştür. Sözde ikinci mertebeden kinetik model için $q_{deneysel}$ ve q_e değerlerinin birbirine yakınlığı da sözde ikinci mertebeden kinetik modele uyduğunu desteklemiştir. Bu durum, remazol black B moleküllerinin reçine üzerine tutulmasının, kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleştiğini belirtmektedir. Son grafik incelendiğinde başta sınır tabaka difüzyonu olduğunu,verilerin sabitlendiği noktadan sonra partikül içi difüzyon modeline uyduğu gözlenmiştir.

6.3. Kolon Çalışma Bulguları

Kolon çalışmaları sonucu elde edilen veriler Çizelge 6.20 ve 6.21' de verilmiştir. Şekil 6.28' de kolonda 3,03 ml/dk akış hızında geçen 25 mg/L' lik boyarmadde, Şekil 6.30' da 6,5 mL/dk akış hızında geçen 50 mg/L' lik boyarmadde çözeltileri için salıverme eğrileri görülmektedir. Şekil 6.29 ve 6.31 ise sırasıyla 25 ve 50 mg/L derişimindeki boyarmadde için kolondan geçen çözelti hacmine karşı Co-C (mg/L) grafiği verilmiştir. Bu grafiklerin altında kalan alandan 50 mg/L' lik çözelti için toplam kapasite 36,893 mg/g olarak bulunurken 25 mg/L' lik çözelti için toplam kapasite 11,21 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.20. Kolonda sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği:3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine)

Sorpsiyon verileri (25 mg/L Boyarmadde çözeltisi için)				
Örnek No	**V(mL)**	**Kolondan geçen çözelti hacmi (mL/mL reçine)**	**C (mg/L)**	**C/C$_o$**
1	5	3,499	0,329	0,013
2	10	6,998	0,329	0,013
3	15	10,497	0,329	0,013
4	20	13,996	0,329	0,013
5	25	17,495	0,329	0,013
6	30	20,994	0,329	0,013
7	35	24,493	0,329	0,013
8	40	27,992	0,329	0,013
9	45	31,491	0,329	0,013
10	50	34,99	0,329	0,013
11	55	38,488	0,329	0,013
12	60	41,987	0,329	0,013
13	65	45,486	0,363	0,015
14	70	48,985	0,363	0,015
15	75	52,484	0,363	0,015
16	80	55,983	0,363	0,015
17	85	59,482	0,363	0,015
18	90	62,981	0,363	0,015
19	95	66,48	0,363	0,015
20	100	69,979	0,363	0,015
21	105	73,478	0,363	0,015
22	110	76,977	0,397	0,016
23	115	80,476	0,397	0,016
24	120	83,975	0,397	0,016
25	125	87,474	0,397	0,016
26	130	90,973	0,397	0,016
27	135	94,472	0,397	0,016
28	140	97,971	0,397	0,016
29	145	101,47	0,432	0,017
30	150	104,969	0,432	0,017
31	155	108,467	0,432	0,017
32	160	111,966	0,500	0,020
33	165	115,465	0,568	0,023

Çizelge 6.20. Kolonda sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği:3,5 cm; 1 g/1,43 mL reçine) (devam)

Sorpsiyon verileri (25 mg/L Boyarmadde çözeltisi için)				
Örnek No	**V(mL)**	**Kolondan geçen çözelti hacmi (mL/mL reçine)**	**C (mg/L)**	**C/C₀**
34	170	118,964	0,671	0,027
35	175	122,463	0,808	0,032
36	180	125,962	0,979	0,039
37	185	129,461	1,048	0,042
38	190	132,96	1,459	0,058
39	195	136,459	1,767	0,071
40	200	139,958	2,041	0,082
41	205	143,457	2,384	0,095
42	210	146,956	2,897	0,116
43	215	150,455	3,205	0,128
44	220	153,954	3,856	0,154
45	225	157,453	4,438	0,178
46	230	160,952	4,747	0,190
47	235	164,451	4,644	0,186
48	240	167,95	5,329	0,213
49	245	171,449	5,808	0,232
50	250	174,948	6,938	0,278
51	255	178,446	7,452	0,298
52	260	181,945	7,589	0,304
53	265	185,444	8,377	0,335
54	270	188,943	8,616	0,345
55	275	192,442	9,404	0,376
56	280	195,941	8,822	0,353
57	285	199,44	9,062	0,362
58	290	202,939	10,021	0,401
59	295	206,438	10,021	0,401
60	300	209,937	9,541	0,382
61	305	213,436	9,644	0,386
62	310	216,935	9,986	0,399
63	315	220,434	10,192	0,408
64	320	223,933	10,192	0,408
65	325	227,432	10,192	0,408

Çizelge 6.20. Kolonda sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği:3,5 cm; 1 g/ 1,43 mL reçine) (devam)

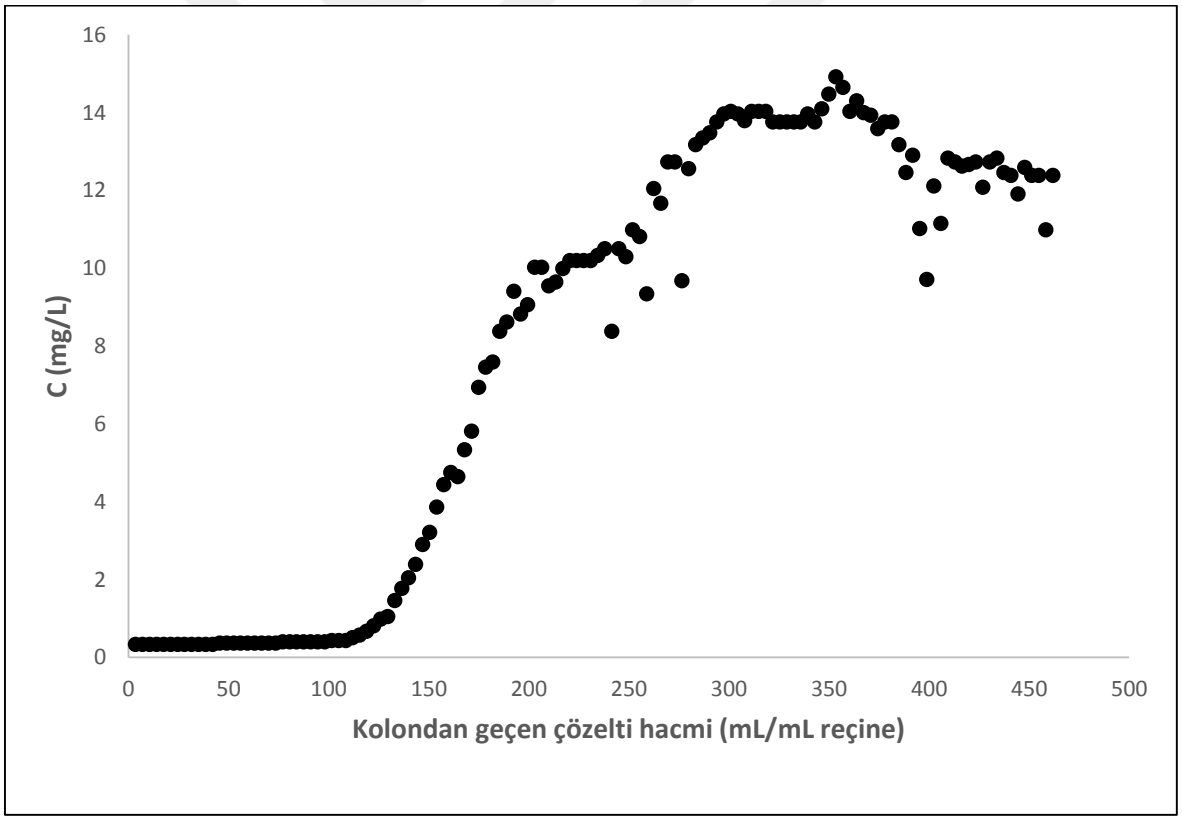
Sorpsiyon verileri (25 mg/L Boyarmadde çözeltisi için)				
Örnek No	**V(mL)**	**Kolondan geçen çözelti hacmi (mL/mL reçine)**	**C (mg/L)**	**C/C$_o$**
66	330	230,931	10,192	0,408
67	335	234,430	10,329	0,413
68	340	237,929	10,500	0,420
69	345	241,428	8,377	0,335
70	350	244,927	10,500	0,420
71	355	248,425	10,295	0,412
72	360	251,924	10,979	0,439
73	365	255,423	10,808	0,432
74	370	258,922	9,336	0,373
75	375	262,421	12,041	0,482
76	380	265,92	11,664	0,467
77	385	269,419	12,726	0,509
78	390	272,918	12,726	0,509
79	395	276,417	9,678	0,387
80	400	279,916	12,555	0,502
81	405	283,415	13,171	0,527
82	410	286,916	13,342	0,534
83	415	290,413	13,479	0,539
84	420	293,912	13,753	0,550
85	425	297,411	13,959	0,558
86	430	300,91	14,027	0,561
87	435	304,409	13,959	0,558
88	440	307,908	13,788	0,552
89	445	311,407	14,027	0,561
90	450	314,906	14,027	0,561
91	455	318,404	14,027	0,561
92	460	321,903	13,753	0,550
93	465	325,402	13,753	0,550
94	470	328,901	13,753	0,550
95	475	332,4	13,753	0,550
96	480	335,899	13,753	0,550
97	485	339,398	13,959	0,558

Çizelge 6.20. Kolonda sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği:3,5 cm; 1 g/ 1,43 mL reçine) (devam)

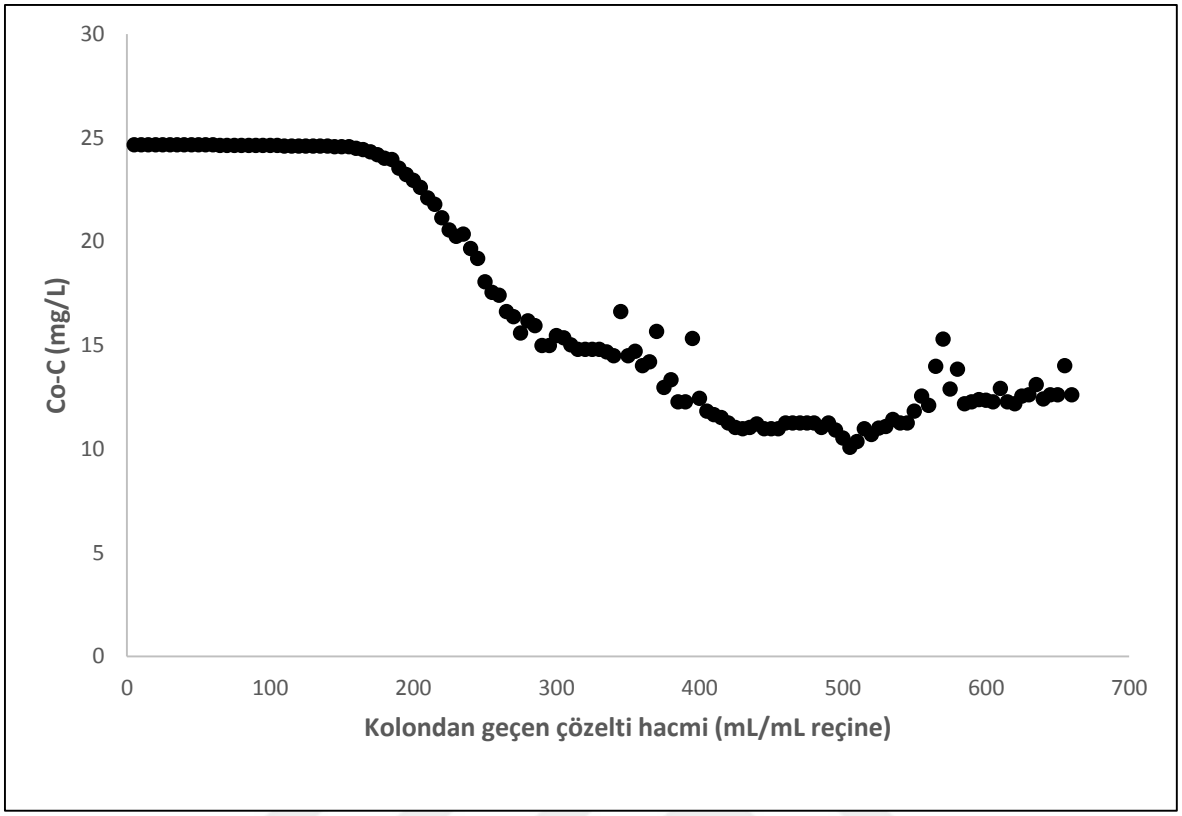
Sorpsiyon verileri (25 mg/L Boyarmadde çözeltisi için)				
Örnek No	**V(mL)**	**Kolondan geçen çözelti hacmi (mL/mL reçine)**	**C (mg/L)**	**C/C_o**
98	490	342,897	13,753	0,550
99	495	346,396	14,096	0,564
100	500	349,895	14,473	0,579
101	505	353,394	14,918	0,597
102	510	356,893	14,644	0,586
103	515	360,392	14,027	0,561
104	520	363,891	14,301	0,572
105	525	367,39	13,993	0,560
106	530	370,889	13,925	0,557
107	535	374,388	13,582	0,543
108	540	377,887	13,753	0,550
109	545	381,386	13,753	0,550
110	550	384,885	13,171	0,527
111	555	388,383	12,452	0,498
112	560	391,882	12,897	0,516
113	565	395,381	11,014	0,441
114	570	398,88	9,712	0,388
115	575	402,379	12,110	0,484
116	580	405,878	11,151	0,446
117	585	409,377	12,829	0,513
118	590	412,876	12,726	0,509
119	595	416,375	12,623	0,505
120	600	419,874	12,658	0,506
121	605	423,373	12,726	0,509
122	610	426,872	12,075	0,483
123	615	430,371	12,726	0,509
124	620	433,87	12,829	0,513
125	625	437,369	12,452	0,498
126	630	440,868	12,384	0,495
127	635	444,367	11,904	0,476
128	640	447,866	12,589	0,504

Çizelge 6.20. Kolonda sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği:3,5 cm; 1 g/ 1,43 mL reçine) (devam)

Sorpsiyon verileri (25 mg/L Boyarmadde çözeltisi için)				
Örnek No	**V(mL)**	**Kolondan geçen çözelti hacmi (mL/mL reçine)**	**C (mg/L)**	**C/C$_o$**
129	645	451,365	12,384	0,495
130	650	454,864	12,384	0,495
131	655	458,362	10,979	0,439
132	660	461,861	12,384	0,495



Şekil 6.28. Kolonda boyarmadde giderimi için salıverme eğrisi (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği:3,5 cm; 1 g/ 1,43 mL reçine)



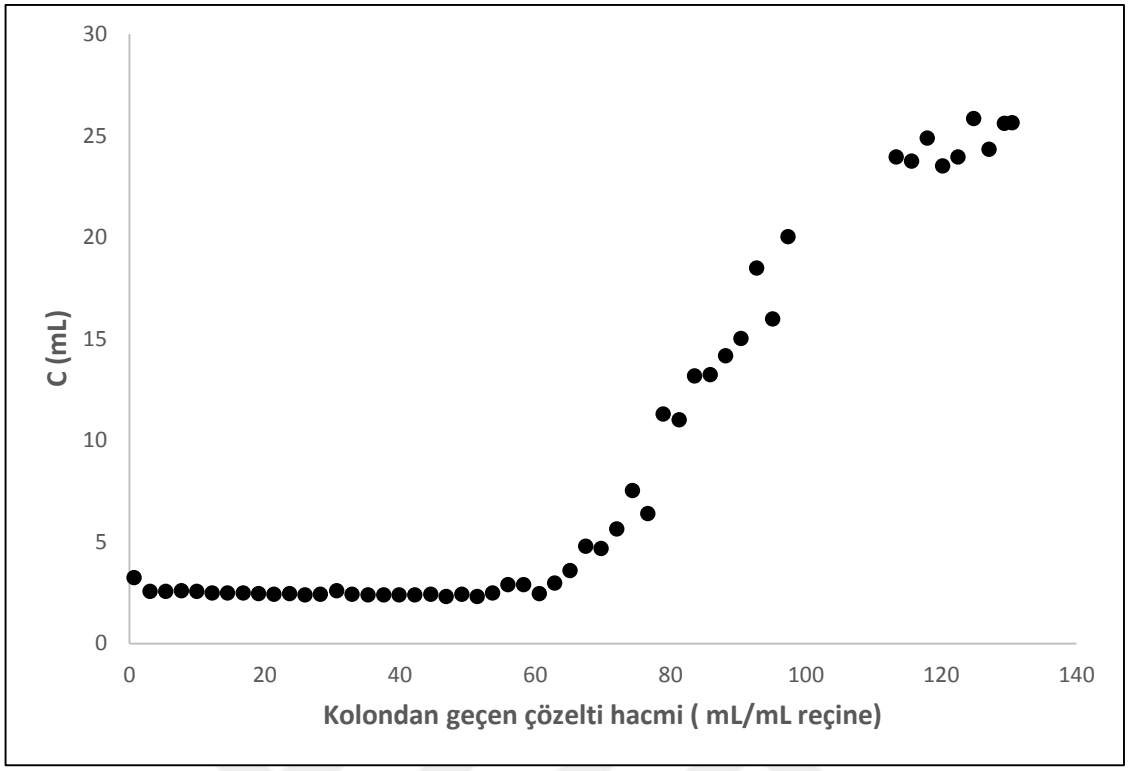
Şekil 6.29. Kolondan geçen çözelti hacmine bağlı Co-C grafiği (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine)

Çizelge 6.21. Kolonda sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g / 7 mL reçine)

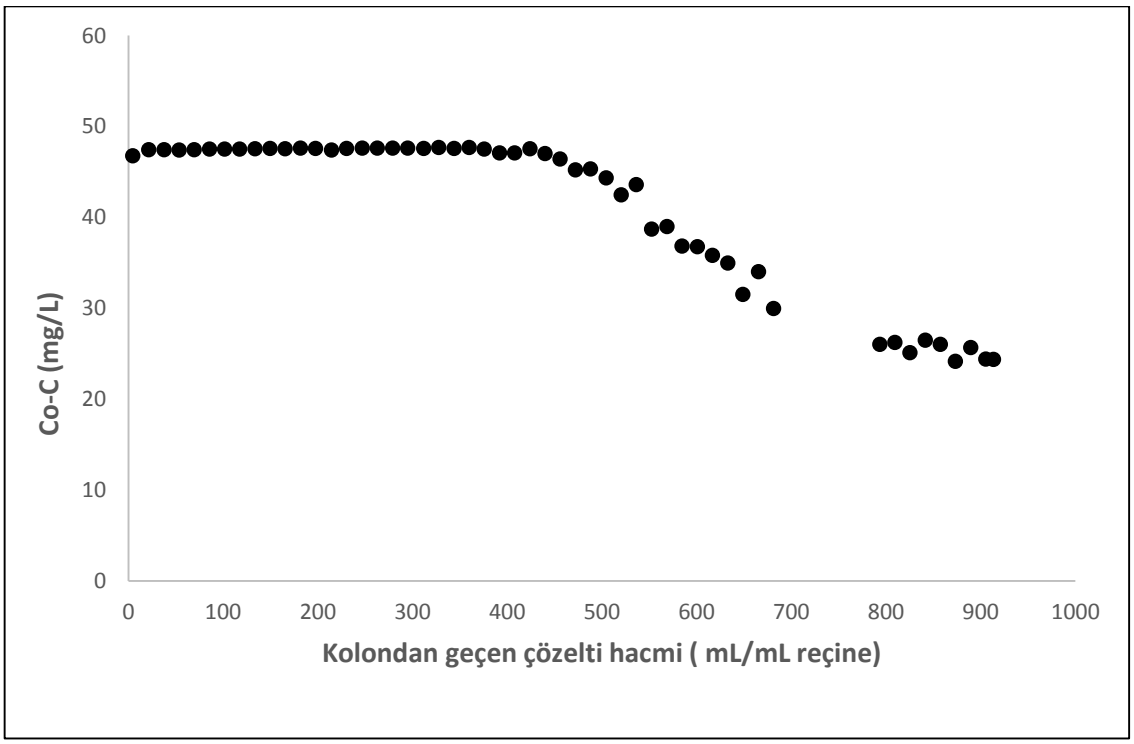
Sorpsiyon verileri (50 mg/L Boyarmadde çözeltisi için)				
Örnek No	**V(mL)**	**Kolondan geçen çözelti hacmi (mL/mL reçine)**	**C (mg/L)**	**C/C_o**
1	4,5	0,643	3,240	0,065
5	21,3	3,043	2,555	0,051
9	37,5	5,357	2,555	0,051
13	53,5	7,643	2,589	0,052
17	69,5	9,929	2,555	0,051
21	85,5	12,214	2,486	0,050
26	101,5	14,500	2,486	0,050
29	117,5	16,786	2,486	0,050
33	133,5	19,071	2,452	0,049
37	149,5	21,357	2,418	0,048
41	165,5	23,643	2,452	0,049
45	181,55	25,936	2,384	0,048
49	197,55	28,221	2,418	0,048
53	214,25	30,607	2,589	0,052
57	230,25	32,893	2,418	0,048
61	246,85	35,264	2,384	0,048
65	262,85	37,550	2,384	0,048
69	278,95	39,850	2,384	0,048
73	295	42,143	2,384	0,048
77	311,65	44,521	2,4 18	0,048
81	327,7	46,814	2,315	0,046
85	343,7	49,100	2,418	0,048
89	359,7	51,386	2,315	0,046
93	375,7	53,671	2,486	0,050
97	391,7	55,957	2,897	0,058
101	407,9	58,271	2,897	0,058
105	423,9	60,557	2,452	0,049
109	439,9	62,843	2,966	0,059
113	455,9	65,129	3,582	0,072

Çizelge 6.21. Kolonda sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g / 7 mL reçine) (devam)

Sorpsiyon verileri (50 mg/L Boyarmadde çözeltisi için)				
Örnek No	**V(mL)**	**Kolondan geçen çözelti hacmi (mL/mL reçine)**	**C (mg/L)**	**C/C_o**
117	471,9	67,414	4,781	0,096
121	487,95	69,707	4,678	0,094
125	504,3	72,043	5,637	0,113
129	520,3	74,329	7,521	0,150
133	536,3	76,614	6,390	0,128
137	552,35	78,907	11,288	0,226
141	568,7	81,243	11,014	0,220
145	584,7	83,529	13,171	0,263
149	600,8	85,829	13,240	0,265
153	616,8	88,114	14,164	0,283
157	632,8	90,400	15,021	0,300
161	648,8	92,686	18,479	0,370
165	665,4	95,057	15,979	0,320
169	681,4	97,343	20,021	0,400
197	793,4	113,343	23,959	0,479
201	809,4	115,629	23,753	0,475
202	825,4	117,914	24,884	0,498
209	841,4	120,200	23,514	0,470
213	857,4	122,486	23,959	0,479
217	873,4	124,771	25,842	0,517
221	889,4	127,057	24,336	0,487
225	905,4	129,343	25,603	0,512
227	913,4	130,486	25,637	0,513



Şekil 6.30. Kolonda boyarmadde giderimi için salıverme eğrisi (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 7 mL reçine)



Şekil 6.31. Çözelti hacmine bağlı Co-C grafiği (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine)

6.3.1. Yoon-Nelson modeli ile ilgili bulgular

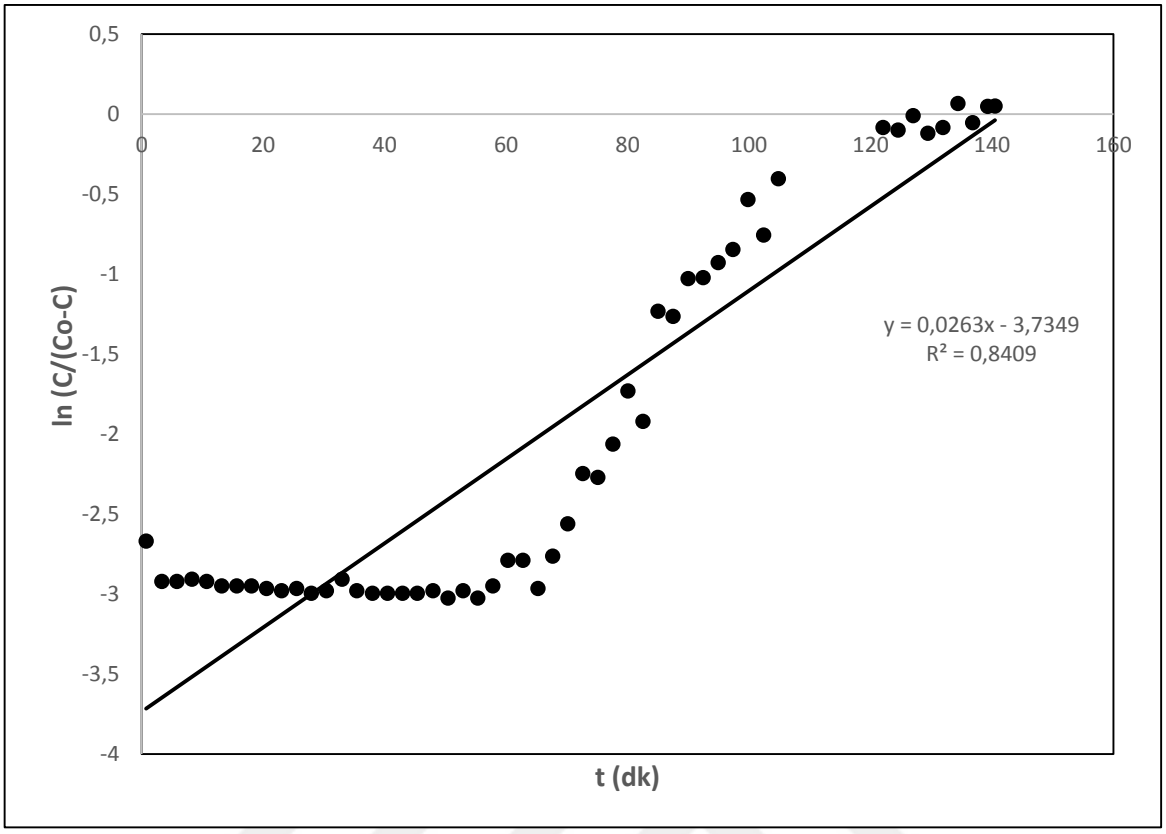
İçerisinde 4.9 g (7 mL) iyon değiştirici reçine bulunan kolonda 6,5 mL/dk akış hızındaki 50 mg/L derişimindeki boyarmadde çözeltisi ve 1 g (1,43 mL) reçine içeren 3,03 mL/dk akış hızındaki 25 mg/L derişimindeki boyarmadde çözeltisi için sorpsiyon verileri Yoon-Nelson modeline göre sırasıyla Çizelge 6.22 ve 6.24' te değerlendirilmiştir. Yoon-Nelson kinetik parametrelerini hesaplamak amacıyla Şekil 6.32, 6.33, 6.34 ve 6.35' de gösterilen grafikler çizilmiştir. Hesaplanan katsayılar ve kapasite değerleri Çizelge 6.23 ve 6.25' te verilmiştir.

Çizelge 6.22. Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g / 7 mL reçine)

Örnek No	V(mL)	t (dk)	C (mg/L)	ln(C/(Co-C))	$C/C_{odeneysel}$	C/C_{oYN}
1	4,5	0,69	3,24	-2,67	0,0648	0,506
5	21,3	3,28	2,555	-2,922	0,0511	0,507
9	37,5	5,77	2,555	-2,922	0,0511	0,507
13	53,5	8,23	2,59	-2,91	0,0518	0,507
17	69,5	10,69	2,554	-2,922	0,0511	0,508
21	85,5	13,15	2,486	-2,95	0,05	0,508
26	101,5	15,62	2,486	-2,95	0,05	0,509
29	117,5	18,08	2,486	-2,95	0,05	0,51
33	133,5	20,54	2,452	-2,965	0,05	0,510
37	149,5	23	2,418	-2,98	0,0484	0,511
41	165,5	25,46	2,452	-2,965	0,049	0,512
45	181,55	27,93	2,384	-2,995	0,0477	0,512
49	197,55	30,39	2,418	-2,98	0,0484	0,513
53	214,25	32,96	2,589	-2,908	0,0518	0,514
57	230,25	35,42	2,418	-2,98	0,0484	0,515
61	246,85	37,98	2,384	-2,995	0,0477	0,516
65	262,85	40,44	2,384	-2,995	0,0477	0,517
69	278,95	42,92	2,384	-2,995	0,0477	0,518
73	295	45,38	2,384	-2,995	0,0477	0,52
77	311,65	47,95	2,418	-2,98	0,0484	0,521
81	327,7	50,42	2,315	-3,025	0,0463	0,523
85	343,7	52,88	2,418	-2,98	0,0484	0,524
89	359,7	55,34	2,315	-3,025	0,0463	0,526
93	375,7	57,8	2,486	-2,95	0,0497	0,527
97	391,7	60,26	2,897	-2,789	0,0579	0,529

Çizelge 6.22. Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g/7 mL reçine) (devam)

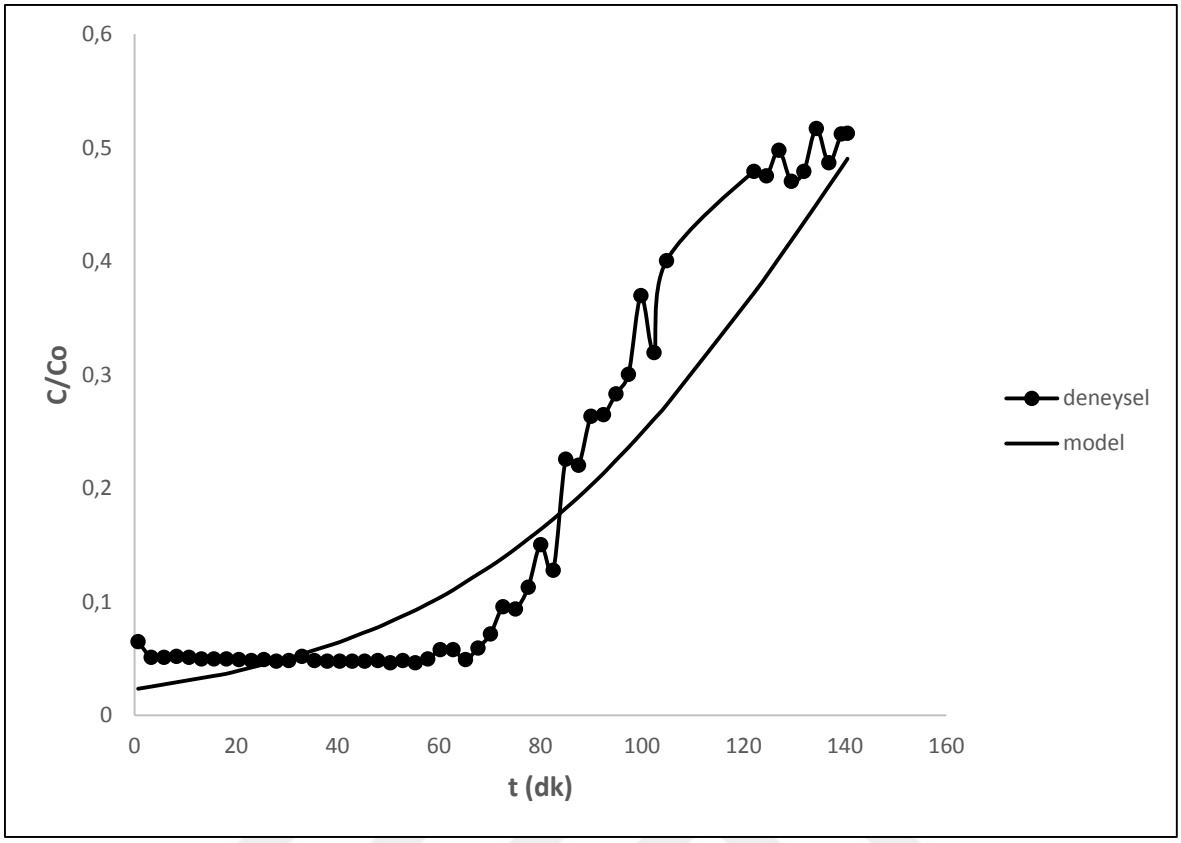
Örnek No	V(mL)	t (dk)	C (mg/L)	ln(C/(Co-C))	$C/C_{odeneysel}$	C/C_{oYN}
101	407,9	62,75	2,897	-2,789	0,0579	0,531
105	423,9	65,22	2,452	-2,965	0,049	0,533
109	439,9	67,68	2,966	-2,764	0,0593	0,535
113	455,9	70,14	3,582	-2,562	0,0716	0,538
117	471,9	72,6	4,781	-2,247	0,0956	0,54
121	487,95	75,07	4,678	-2,271	0,0936	0,543
125	504,3	77,58	5,637	-2,063	0,1127	0,546
129	520,3	80,05	7,521	-1,731	0,1504	0,549
133	536,3	82,51	6,39	-1,92	0,1278	0,552
137	552,35	84,98	11,288	-1,232	0,2258	0,556
141	568,7	87,49	11,014	-1,264	0,2203	0,56
145	584,7	89,95	13,171	-1,028	0,2634	0,563
149	600,8	92,43	13,24	-1,021	0,2648	0,568
153	616,8	94,89	14,164	-0,928	0,2833	0,572
157	632,8	97,35	15,021	-0,845	0,3004	0,577
161	648,8	99,82	18,48	-0,534	0,3696	0,582
165	665,4	102,37	15,98	-0,756	0,3196	0,587
169	681,4	104,83	20,021	-0,404	0,4004	0,593
197	793,4	122,06	23,959	-0,083	0,4792	0,644
201	809,4	124,52	23,753	-0,0998	0,475	0,653
202	825,4	126,99	24,884	-0,009	0,4977	0,662
209	841,4	129,45	23,514	-0,119	0,4703	0,672
213	857,4	131,91	23,959	-0,083	0,4792	0,683
217	873,4	134,37	25,843	0,067	0,5168	0,694
221	889,4	136,83	24,336	-0,053	0,4867	0,705
225	905,4	139,29	25,603	0,048	0,5121	0,717
227	913,4	140,52	25,637	0,051	0,5127	0,724



Şekil 6.32. t' ye karşılık ln(C/(Co-C)) grafiği (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g / 7 mL reçine)

Çizelge 6.23. Yoon-Nelson modeline göre hesaplanan kinetik katsayılar ve deneysel değerleri (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g / 7 mL reçine)

Yoon-Nelson modeli					
k_{YN} (dk^{-1})	**$\tau_{hes.}$ (dk)**	**$\tau_{den.}$ (dk)**	**$q_{o,\,hes.}$ (mg/g)**	**$q_{o,\,den.}$ (mg/g)**	**R^2**
0,0263	142,01	113,52	46,15	36,893	0,8409



Şekil 6.33. Yoon-Nelson Modeli için salıverme eğrisi (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g / 7 mL reçine)

Çizelge 6.24. Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine)

Örnek No	V(mL)	t (dk)	C (mg/L)	ln(C/(Co-C))	$C/C_{odeneysel}$	C/C_{oYN}
1	5	1,650	0,329	-4,318	0,013	0,107143
2	10	3,300	0,329	-4,318	0,013	0,012541
3	15	4,950	0,329	-4,318	0,013	0,013125
4	20	6,601	0,329	-4,318	0,013	0,013807
5	25	8,251	0,329	-4,318	0,013	0,014487
6	30	9,901	0,329	-4,318	0,013	0,015166
7	35	11,551	0,329	-4,318	0,013	0,015942
8	40	13,201	0,329	-4,318	0,013	0,016813
9	45	14,851	0,329	-4,318	0,013	0,017682
10	50	16,502	0,329	-4,318	0,013	0,018453
11	55	18,152	0,329	-4,318	0,013	0,019416
12	60	19,802	0,329	-4,318	0,013	0,020376
13	65	21,452	0,363	-4,218	0,015	0,021431
14	70	23,102	0,363	-4,218	0,015	0,022483
15	75	24,752	0,363	-4,218	0,015	0,023533
16	80	26,403	0,363	-4,218	0,015	0,024771
17	85	28,053	0,363	-4,218	0,015	0,026006
18	90	29,703	0,363	-4,218	0,015	0,027237
19	95	31,353	0,363	-4,218	0,015	0,028655
20	100	33,003	0,363	-4,218	0,015	0,030068
21	105	34,653	0,363	-4,218	0,015	0,031477
22	110	36,304	0,397	-4,126	0,016	0,033069
23	115	37,954	0,397	-4,126	0,016	0,034656
24	120	39,604	0,397	-4,126	0,016	0,036423
25	125	41,254	0,397	-4,126	0,016	0,038184
26	130	42,904	0,397	-4,126	0,016	0,040031
27	135	44,554	0,397	-4,126	0,016	0,041962
28	140	46,205	0,397	-4,126	0,016	0,044068
29	145	47,855	0,432	-4,042	0,017	0,046166
30	150	49,505	0,432	-4,042	0,017	0,048435
31	155	51,155	0,432	-4,042	0,017	0,050783
32	160	52,805	0,500	-3,892	0,020	0,05321
33	165	54,455	0,568	-3,761	0,023	0,055713
34	170	56,106	0,671	-3,590	0,027	0,05838
35	175	57,756	0,808	-3,399	0,032	0,061209
36	180	59,406	0,979	-3,200	0,039	0,064109
37	185	61,056	1,048	-3,129	0,042	0,067164

Çizelge 6.24. Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine) (devam)

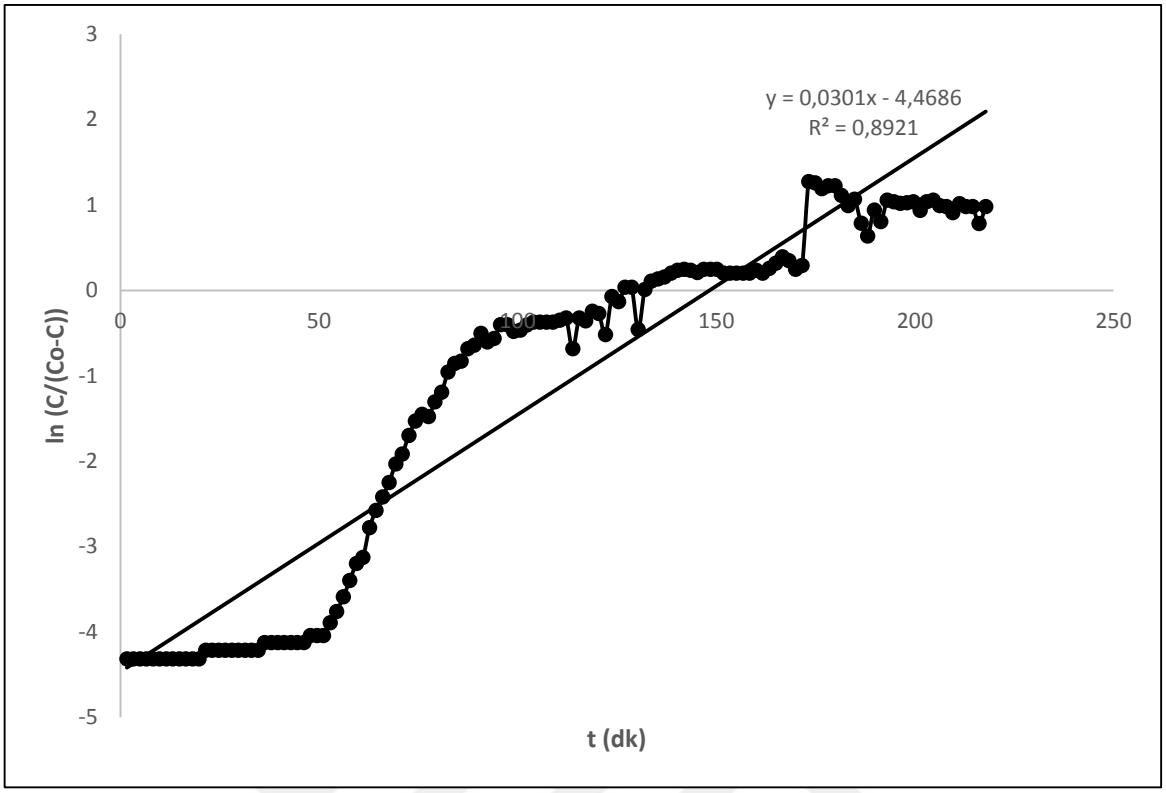
Örnek No	V(mL)	t (dk)	C (mg/L)	ln(C/(Co-C))	$C/C_{odeneysel}$	C/C_{oYN}
38	190	62,706	1,459	-2,781	0,058	0,070373
39	195	64,356	1,767	-2,576	0,071	0,074074
40	200	66,007	2,041	-2,420	0,082	0,07715
41	205	67,657	2,384	-2,250	0,095	0,080713
42	210	69,307	2,897	-2,032	0,116	0,084501
43	215	70,957	3,205	-1,917	0,128	0,088423
44	220	72,607	3,856	-1,702	0,154	0,092559
45	225	74,257	4,438	-1,533	0,178	0,096821
46	230	75,908	4,747	-1,451	0,190	0,101204
47	235	77,558	4,644	-1,478	0,186	0,105786
48	240	79,208	5,329	-1,306	0,213	0,110637
49	245	80,858	5,808	-1,195	0,232	0,115592
50	250	82,508	6,938	-0,957	0,278	0,120802
51	255	84,158	7,452	-0,856	0,298	0,12618
52	260	85,809	7,589	-0,830	0,304	0,131718
53	265	87,459	8,377	-0,685	0,335	0,137485
54	270	89,109	8,616	-0,643	0,345	0,143542
55	275	90,759	9,404	-0,506	0,376	0,149732
56	280	92,409	8,822	-0,606	0,353	0,156189
57	285	94,059	9,062	-0,565	0,362	0,16283
58	290	95,710	10,021	-0,402	0,401	0,169711
59	295	97,360	10,021	-0,402	0,401	0,176819
60	300	99,010	9,541	-0,483	0,382	0,18414
61	305	100,660	9,644	-0,465	0,386	0,191723
62	310	102,310	9,986	-0,408	0,399	0,195495
63	315	103,960	10,192	-0,374	0,408	0,207607
64	320	105,611	10,192	-0,374	0,408	0,215871
65	325	107,261	10,192	-0,374	0,408	0,224445
66	330	108,911	10,192	-0,374	0,408	0,233188
67	335	110,561	10,329	-0,351	0,413	0,242424
68	340	112,211	10,500	-0,323	0,420	0,251497
69	345	113,861	8,377	-0,685	0,335	0,260902
70	350	115,512	10,500	-0,323	0,420	0,270605
71	355	117,162	10,295	-0,357	0,412	0,280576
72	360	118,812	10,979	-0,244	0,439	0,29078
73	365	120,462	10,808	-0,272	0,432	0,300944

Çizelge 6.24. Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine) (devam)

Örnek No	V(mL)	t (dk)	C (mg/L)	ln(C/(Co-C))	$C/C_{odeneysel}$	C/C_{oYN}
74	370	122,112	9,336	-0,518	0,373	0,311532
75	375	123,762	12,041	-0,073	0,482	0,322264
76	380	125,413	11,664	-0,134	0,467	0,3332
77	385	127,063	12,726	0,036	0,509	0,344348
78	390	128,713	12,726	0,036	0,509	0,355629
79	395	130,363	9,678	-0,459	0,387	0,367089
80	400	132,013	12,555	0,009	0,502	0,378882
81	405	133,663	13,171	0,108	0,527	0,390467
82	410	135,314	13,342	0,135	0,534	0,402343
83	415	136,964	13,479	0,157	0,539	0,414348
84	420	138,614	13,753	0,201	0,550	0,426441
85	425	140,264	13,959	0,234	0,558	0,999872
86	430	141,914	14,027	0,246	0,561	0,450911
87	435	143,564	13,959	0,234	0,558	0,463231
88	440	145,215	13,788	0,207	0,552	0,475589
89	445	146,865	14,027	0,246	0,561	0,487993
90	450	148,515	14,027	0,246	0,561	0,500425
91	455	150,165	14,027	0,246	0,561	0,512837
92	460	151,815	13,753	0,201	0,550	0,525234
93	465	153,465	13,753	0,201	0,550	0,537594
94	470	155,116	13,753	0,201	0,550	0,549914
95	475	156,766	13,753	0,201	0,550	0,562172
96	480	158,416	13,753	0,201	0,550	0,574359
97	485	160,066	13,959	0,234	0,558	0,586452
98	490	161,716	13,753	0,201	0,550	0,598442
99	495	163,366	14,096	0,257	0,564	0,610319
100	500	165,017	14,473	0,318	0,579	0,622071
101	505	166,667	14,918	0,392	0,597	0,633673
102	510	168,317	14,644	0,346	0,586	0,645126
103	515	169,967	14,027	0,246	0,561	0,656416
104	520	171,617	14,301	0,290	0,572	0,667531
105	525	173,267	13,993	1,271	0,560	0,678457
106	530	174,917	13,925	1,257	0,557	0,6892
107	535	176,568	13,582	1,190	0,543	0,699736
108	540	178,218	13,753	1,223	0,550	0,710069
109	545	179,868	13,753	1,223	0,550	0,720186

Çizelge 6.24. Yoon-Nelson modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine) (devam)

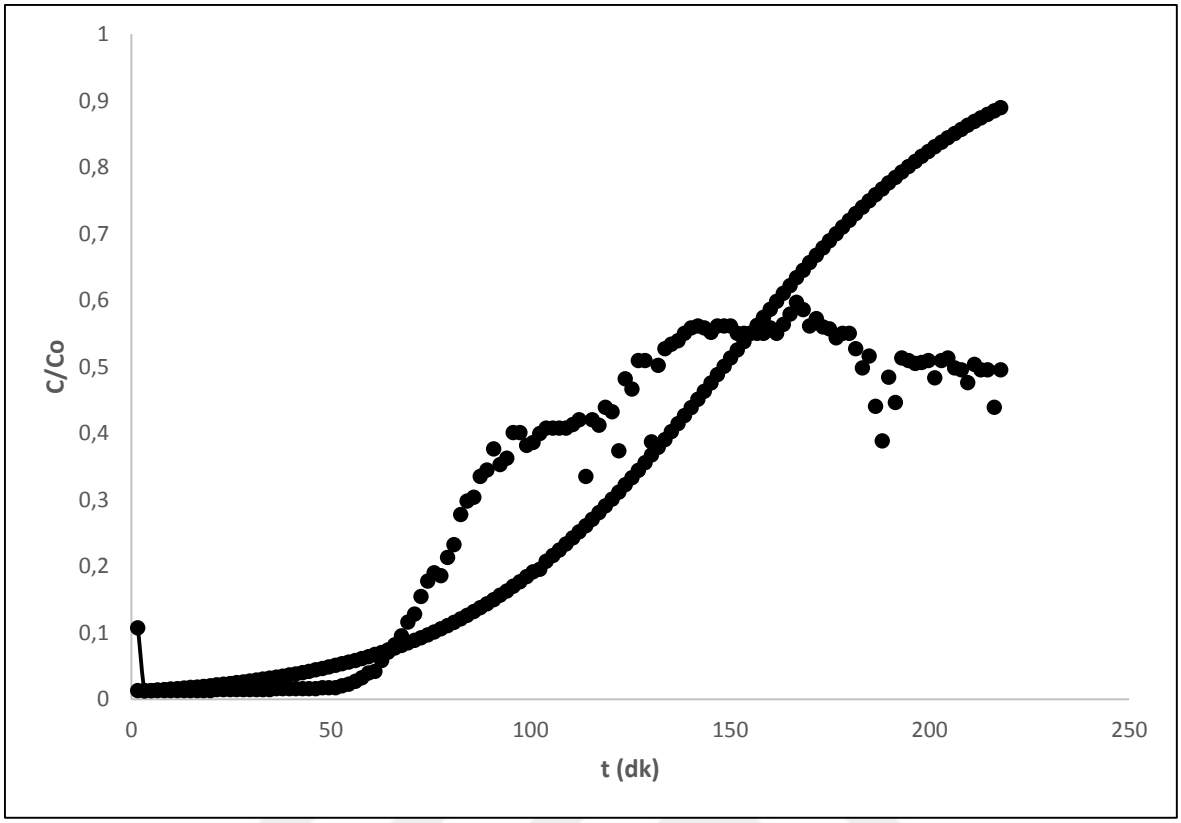
Örnek No	V(mL)	t (dk)	C (mg/L)	ln(C/(Co-C))	$C/C_{odeneysel}$	C/C_{oYN}
110	550	181,518	13,171	1,113	0,527	0,730087
111	555	183,168	12,452	0,992	0,498	0,73976
112	560	184,818	12,897	1,066	0,516	0,74921
113	565	186,469	11,014	0,787	0,441	0,758425
114	570	188,119	9,712	0,635	0,388	0,767409
115	575	189,769	12,110	0,939	0,484	0,776156
116	580	191,419	11,151	0,805	0,446	0,784668
117	585	193,069	12,829	1,054	0,513	0,792961
118	590	194,719	12,726	1,037	0,509	0,800975
119	595	196,370	12,623	1,020	0,505	0,808777
120	600	198,020	12,658	1,026	0,506	0,816342
121	605	199,670	12,726	1,037	0,509	0,82367
122	610	201,320	12,075	0,934	0,483	0,830769
123	615	202,970	12,726	1,037	0,509	0,837639
124	620	204,620	12,829	1,054	0,513	0,84428
125	625	206,271	12,452	0,992	0,498	0,850699
126	630	207,921	12,384	0,982	0,495	0,856898
127	635	209,571	11,904	0,909	0,476	0,862882
128	640	211,221	12,589	1,014	0,504	0,868654
129	645	212,871	12,384	0,982	0,495	0,874219
130	650	214,521	12,384	0,982	0,495	0,879579
131	655	216,172	10,979	0,783	0,439	0,884742
132	660	217,822	12,384	0,982	0,495	0,889711



Şekil 6.34. t' ye karşılık ln(C/(Co-C)) grafiği (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine)

Çizelge 6.25. Yoon-Nelson modeline göre hesaplanan kinetik katsayılar ve deneysel değerleri (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine)

Yoon-Nelson modeli					
k_{YN} (dk^{-1})	**$\tau_{hes.}$ (dk)**	**$\tau_{den.}$ (dk)**	**$q_{o,\,hes.}$ (mg/g)**	**$q_{o,\,den.}$ (mg/g)**	**R^2**
0,0301	148,46	147,99	11,25	11,21	0,8921



Şekil 6.35. Yoon-Nelson Modeli için salıverme eğrisi (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g /1,43 mL reçine)

6.3.2. Thomas modeli ile ilgili bulgular

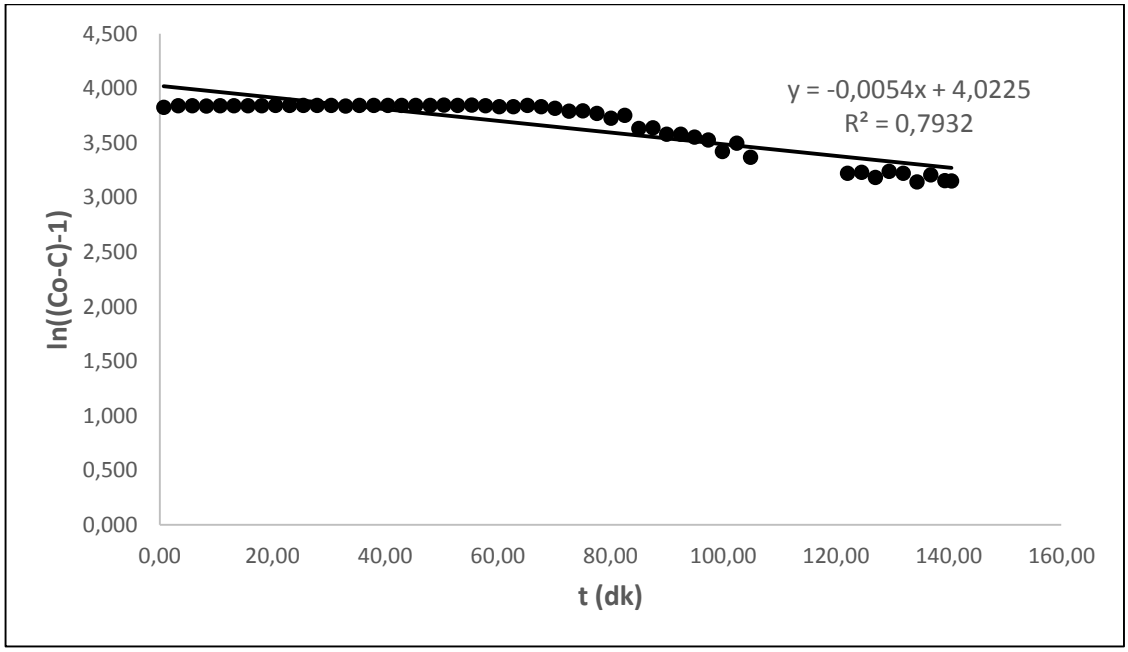
İçerisinde 4,9 g (7 mL) iyon değiştirici reçine bulunan bir kolonda 6,5 ml/dk akış hızındaki 50 mg/L derişimindeki boyarmadde çözeltisi ve içerisinde 1 g (1,43 mL) iyon değiştirici bulunan 3,03 mL/dk akış hızındaki 25 mg/L derişimindeki boyarmadde çözeltilerinin sorpsiyon verileri Thomas modeline göre Çizelge 6.26 ve Çizelge 6.28’ de gösterilmiştir. Thomas modeli için salıverme eğrileri Şekil 6.37 ve 6.39’ da gösterilmiştir. Thomas modelinin kinetik parametrelerini hesaplamak amacıyla Şekil 6.36 ve Şekil 6.38’ te gösterilen grafikler çizilmiştir. Hesaplanan katsayılar ve kapasite değerleri Çizelge 6.27 ve Çizelge 6.29’ de verilmiştir.

Çizelge 6.26. Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g / 7 mL reçine)

Örnek No	V(mL)	t (dk)	C (mg/L)	ln((Co-C)-1)	$C/C_{odeneysel}$	C/C_{oTh}
1	4,5	0,69	3,240	3,823	0,0648	0,0177
5	21,3	3,28	2,555	3,838	0,0511	0,0179
9	37,5	5,77	2,555	3,838	0,0511	0,0181
13	53,5	8,23	2,589	3,838	0,0518	0,0184
17	69,5	10,69	2,555	3,838	0,0511	0,0186
21	85,5	13,15	2,486	3,840	0,0497	0,0189
26	101,5	15,62	2,486	3,840	0,0497	0,0191
29	117,5	18,08	2,486	3,840	0,0497	0,0194
33	133,5	20,54	2,452	3,840	0,0490	0,0196
37	149,5	23,00	2,418	3,841	0,0484	0,0199
41	165,5	25,46	2,452	3,840	0,0490	0,0201
45	181,55	27,93	2,384	3,842	0,0477	0,0204
49	197,55	30,39	2,418	3,841	0,0484	0,0207
53	214,25	32,96	2,589	3,838	0,0518	0,021
57	230,25	35,42	2,418	3,841	0,0484	0,0212
61	246,85	37,98	2,384	3,842	0,0477	0,0215
65	262,85	40,44	2,384	3,842	0,0477	0,0218
69	278,95	42,92	2,384	3,842	0,0477	0,0221
73	295	45,38	2,384	3,842	0,0477	0,0224
77	311,65	47,95	2,418	3,841	0,0484	0,0227
81	327,7	50,42	2,315	3,843	0,0463	0,023
85	343,7	52,88	2,418	3,841	0,0484	0,0233
89	359,7	55,34	2,315	3,843	0,0463	0,0236
93	375,7	57,80	2,486	3,840	0,0497	0,0239
97	391,7	60,26	2,897	3,831	0,0579	0,0242
101	407,9	62,75	2,897	3,831	0,0579	0,0245
105	423,9	65,22	2,452	3,840	0,0490	0,0248
109	439,9	67,68	2,966	3,829	0,0593	0,0252
113	455,9	70,14	3,582	3,816	0,0716	0,0255
117	471,9	72,60	4,781	3,789	0,0956	0,0258
121	487,95	75,07	4,678	3,791	0,0936	0,0262
125	504,3	77,58	5,637	3,770	0,1127	0,0265
129	520,3	80,05	7,521	3,725	0,1504	0,0269
133	536,3	82,51	6,390	3,752	0,1278	0,0272
137	552,35	84,98	11,288	3,630	0,2258	0,0275

Çizelge 6.26. Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 7 mL reçine) (devam)

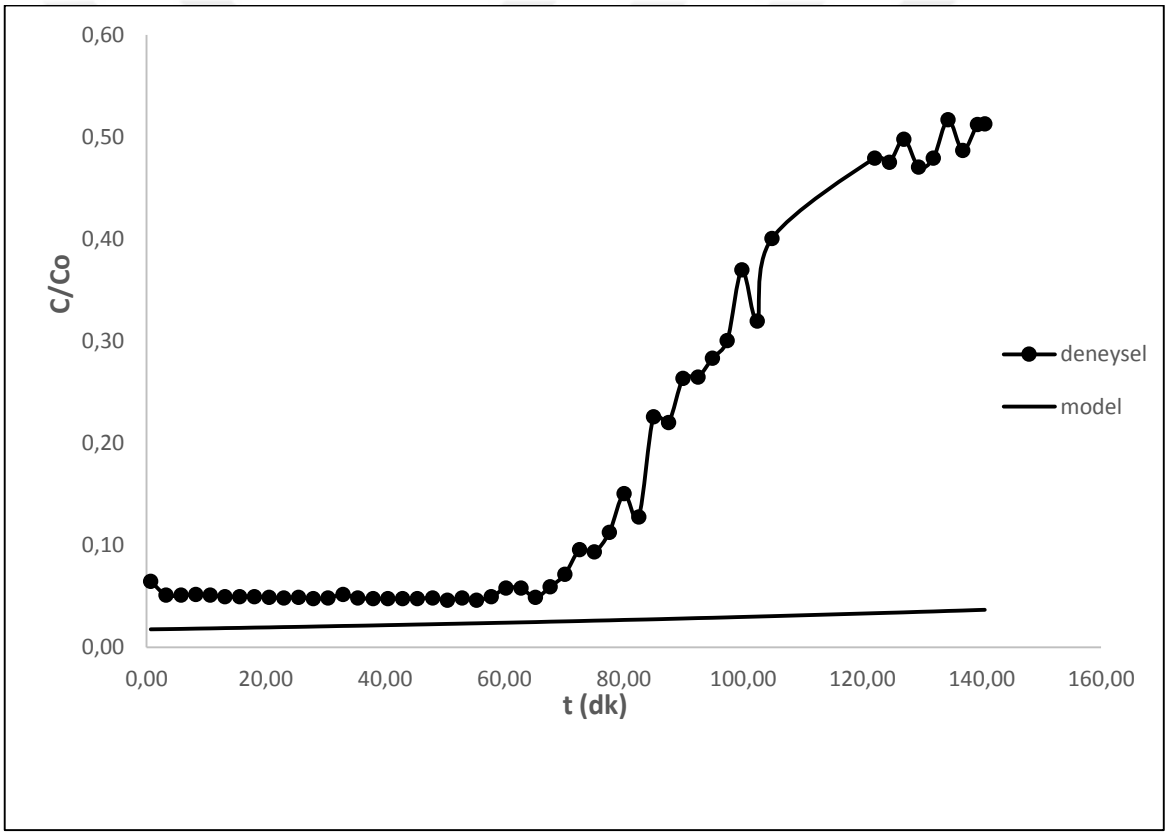
Örnek No	V(mL)	t (dk)	C (mg/L)	ln((Co-C)-1)	$C/C_{odeneysel}$	C/C_{oTh}
141	568,7	87,49	11,014	3,637	0,2203	0,0279
145	584,7	89,95	13,171	3,579	0,2634	0,0283
149	600,8	92,43	13,240	3,577	0,2648	0,0287
153	616,8	94,89	14,164	3,551	0,2833	0,029
157	632,8	97,35	15,021	3,526	0,3004	0,0294
161	648,8	99,82	18,479	3,418	0,3696	0,0298
165	665,4	102,37	15,979	3,497	0,3196	0,0302
169	681,4	104,83	20,021	3,367	0,4004	0,0306
197	793,4	122,06	23,959	3,221	0,4792	0,0335
201	809,4	124,52	23,753	3,229	0,4751	0,0339
202	825,4	126,98	24,884	3,183	0,4977	0,0343
209	841,4	129,45	23,514	3,238	0,4703	0,0348
213	857,4	131,91	23,959	3,221	0,4792	0,0352
217	873,4	134,37	25,842	3,142	0,5168	0,0357
221	889,4	136,83	24,336	3,205	0,4867	0,0361
225	905,4	139,29	25,603	3,153	0,5121	0,0366
227	913,4	140,52	25,637	3,151	0,5127	0,0368



Şekil 6.36. Thomas modeli için t-ln((Co/C)-1) grafiği (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g / 7 mL reçine)

Çizelge 6.27. Thomas Modelinden elde edilen kinetik katsayılar ve deneysel kapasite değerleri (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g / 7 mL reçine)

Thomas Modeli			
k_{Th} (ml/dk.mg)	**$q_{o,\ hes.}$ (mg/g)**	**$q_{o,\ den.}$ (mg/g)**	**R^2**
0,108	49,407	36,893	0,7932



Şekil 6.37. Thomas Modeli için salıverme eğrisi (Co = 50 mg/L, Q: 6,5 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 2 cm; 4,9 g / 7 mL reçine)

Çizelge 6.28. Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine)

Örnek No	V(mL)	t (dk)	C (mg/L)	ln((Co-C)-1)	$C/C_{odeneysel}$	C/C_{oTh}
1	5	1,65	0,329	3,164	0,0132	0,038
2	10	3,3	0,329	3,164	0,0132	0,039
3	15	4,95	0,329	3,164	0,0132	0,04
4	20	6,6	0,329	3,164	0,0132	0,041
5	25	8,25	0,329	3,164	0,0132	0,042
6	30	9,9	0,329	3,164	0,0132	0,043
7	35	11,55	0,329	3,164	0,0132	0,044
8	40	13,2	0,329	3,164	0,0132	0,045
9	45	14,85	0,329	3,164	0,0132	0,046
10	50	16,50	0,329	3,164	0,0132	0,047
11	55	18,15	0,329	3,164	0,0132	0,048
12	60	19,8	0,329	3,164	0,0132	0,049
13	65	21,45	0,363	3,163	0,0145	0,051
14	70	23,1	0,363	3,163	0,0145	0,052
15	75	24,75	0,363	3,163	0,0145	0,053
16	80	26,4	0,363	3,163	0,0145	0,054
17	85	28,05	0,363	3,163	0,0145	0,055
18	90	29,7	0,363	3,163	0,0145	0,057
19	95	31,35	0,363	3,163	0,0145	0,058
20	100	33	0,363	3,163	0,0145	0,059
21	105	34,65	0,363	3,163	0,0145	0,061
22	110	36,3	0,397	3,161	0,0159	0,062
23	115	37,95	0,397	3,161	0,0159	0,064
24	120	39,6	0,397	3,161	0,0159	0,065
25	125	41,25	0,397	3,161	0,0159	0,067
26	130	42,9	0,397	3,161	0,0159	0,068
27	135	44,55	0,397	3,161	0,0159	0,07
28	140	46,2	0,397	3,161	0,0159	0,071
29	145	47,85	0,432	3,160	0,0173	0,073
30	150	49,51	0,432	3,160	0,0173	0,075
31	155	51,16	0,432	3,160	0,0173	0,076
32	160	52,81	0,500	3,157	0,0200	0,078
33	165	54,46	0,568	3,154	0,0227	0,08
34	170	56,11	0,671	3,150	0,0268	0,082
35	175	57,76	0,808	3,144	0,0323	0,084
36	180	59,41	0,979	3,136	0,0392	0,086

Çizelge 6.28. Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine) (devam)

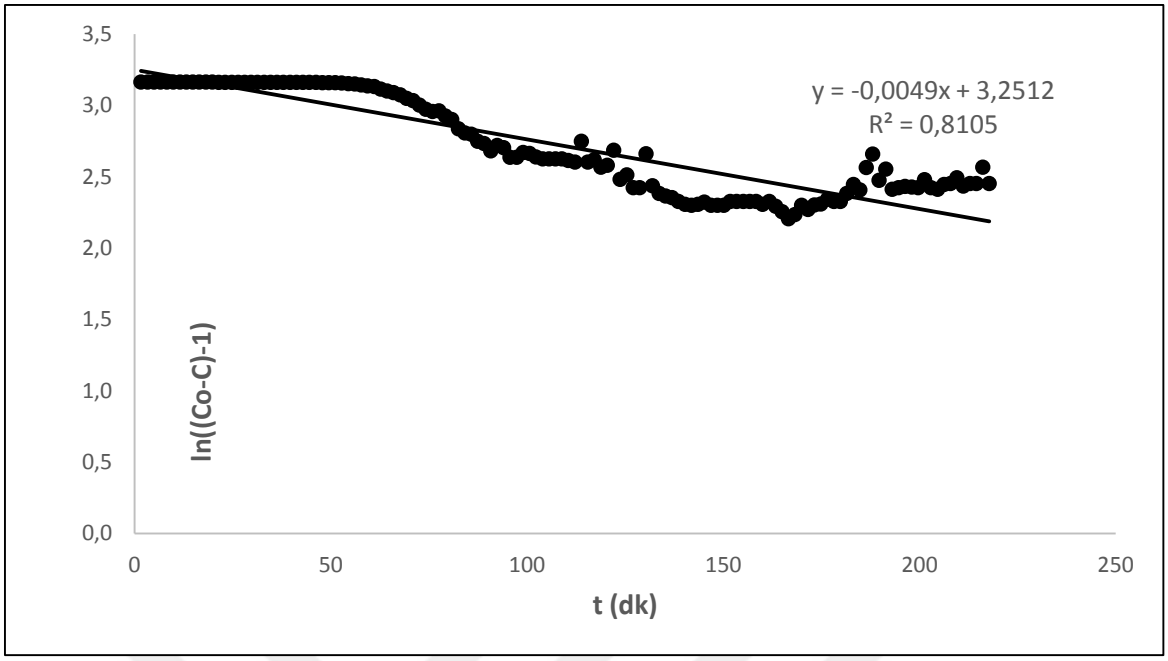
Örnek No	V(mL)	t (dk)	C (mg/L)	ln((Co-C)-1)	$C/C_{odeneysel}$	C/C_{oTh}
37	185	61,06	1,048	3,133	0,0419	0,087
38	190	62,71	1,459	3,115	0,0584	0,089
39	195	64,36	1,767	3,102	0,0707	0,091
40	200	66,01	2,041	3,089	0,0816	0,093
41	205	67,66	2,384	3,073	0,0953	0,096
42	210	69,31	2,897	3,049	0,1159	0,098
43	215	70,96	3,205	3,035	0,1282	0,1
44	220	72,61	3,856	3,003	0,1542	0,102
45	225	74,26	4,438	2,974	0,1775	0,104
46	230	75,91	4,747	2,958	0,1899	0,107
47	235	77,56	4,644	2,963	0,1858	0,109
48	240	79,21	5,329	2,927	0,2132	0,111
49	245	80,86	5,808	2,901	0,2323	0,114
50	250	82,51	6,938	2,837	0,2775	0,116
51	255	84,16	7,452	2,806	0,2981	0,119
52	260	85,81	7,589	2,798	0,3036	0,122
53	265	87,46	8,377	2,749	0,3351	0,124
54	270	89,11	8,616	2,733	0,3447	0,127
55	275	90,76	9,404	2,681	0,3762	0,13
56	280	92,41	8,822	2,720	0,3529	0,132
57	285	94,06	9,062	2,704	0,3625	0,135
58	290	95,71	10,021	2,638	0,4008	0,138
59	295	97,36	10,021	2,638	0,4008	0,141
60	300	99,01	9,541	2,671	0,3816	0,144
61	305	100,66	9,644	2,664	0,3858	0,147
62	310	102,31	9,986	2,640	0,3995	0,15
63	315	103,96	10,192	2,625	0,4077	0,153
64	320	105,61	10,192	2,625	0,4077	0,157
65	325	107,26	10,192	2,625	0,4077	0,16
66	330	108,91	10,192	2,625	0,4077	0,163
67	335	110,56	10,329	2,615	0,4132	0,167
68	340	112,21	10,5	2,603	0,4200	0,17
69	345	113,86	8,377	2,749	0,3351	0,173
70	350	115,51	10,5	2,603	0,4200	0,177
71	355	117,16	10,295	2,618	0,4118	0,181
72	360	118,81	10,98	2,567	0,4392	0,184

Çizelge 6.28. Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine) (devam)

Tüp	V(mL)	t (dk)	C (mg/L)	ln((Co-C)-1)	$C/C_{odeneysel}$	C/C_{oTh}
73	365	120,462	10,8082	2,580	0,4323	0,188
74	370	122,112	9,33562	2,685	0,3734	0,192
75	375	123,762	12,0411	2,481	0,4816	0,196
76	380	125,413	11,6644	2,512	0,4666	0,199
77	385	127,063	12,726	2,422	0,5090	0,203
78	390	128,713	12,726	2,422	0,5090	0,207
79	395	130,363	9,67808	2,662	0,3871	0,211
80	400	132,013	12,5548	2,438	0,5022	0,216
81	405	133,663	13,1712	2,382	0,5268	0,22
82	410	135,314	13,3425	2,366	0,5337	0,224
83	415	136,964	13,4795	2,353	0,5392	0,228
84	420	138,614	13,7534	2,327	0,5501	0,233
85	425	140,264	13,9589	2,307	0,5584	0,237
86	430	141,914	14,0274	2,300	0,5611	0,241
87	435	143,564	13,9589	2,307	0,5584	0,246
88	440	145,215	13,7877	2,324	0,5515	0,251
89	445	146,865	14,0274	2,300	0,5611	0,255
90	450	148,515	14,0274	2,300	0,5611	0,26
91	455	150,165	14,0274	2,300	0,5611	0,265
92	460	151,815	13,7534	2,327	0,5501	0,269
93	465	153,465	13,7534	2,327	0,5501	0,274
94	470	155,116	13,7534	2,327	0,5501	0,279
95	475	156,766	13,7534	2,327	0,5501	0,284
96	480	158,416	13,7534	2,327	0,5501	0,289
97	485	160,066	13,9589	2,307	0,5584	0,294
98	490	161,716	13,7534	2,327	0,5501	0,299
99	495	163,366	14,0959	2,293	0,5638	0,304
100	500	165,017	14,4726	2,254	0,5789	0,31
101	505	166,667	14,9178	2,206	0,5967	0,315
102	510	168,317	14,6438	2,236	0,5858	0,32
103	515	169,967	14,0274	2,300	0,5611	0,326
104	520	171,617	14,3014	2,272	0,5721	0,331
105	525	173,267	13,9932	2,303	0,5597	0,336
106	530	174,917	13,9247	2,310	0,5570	0,342
107	535	176,568	13,5822	2,344	0,5433	0,347
108	540	178,218	13,7534	2,327	0,5501	0,353

Çizelge 6.28. Thomas modelinin uygulanması için hesaplanan değerler ve deneysel veriler (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine) (devam)

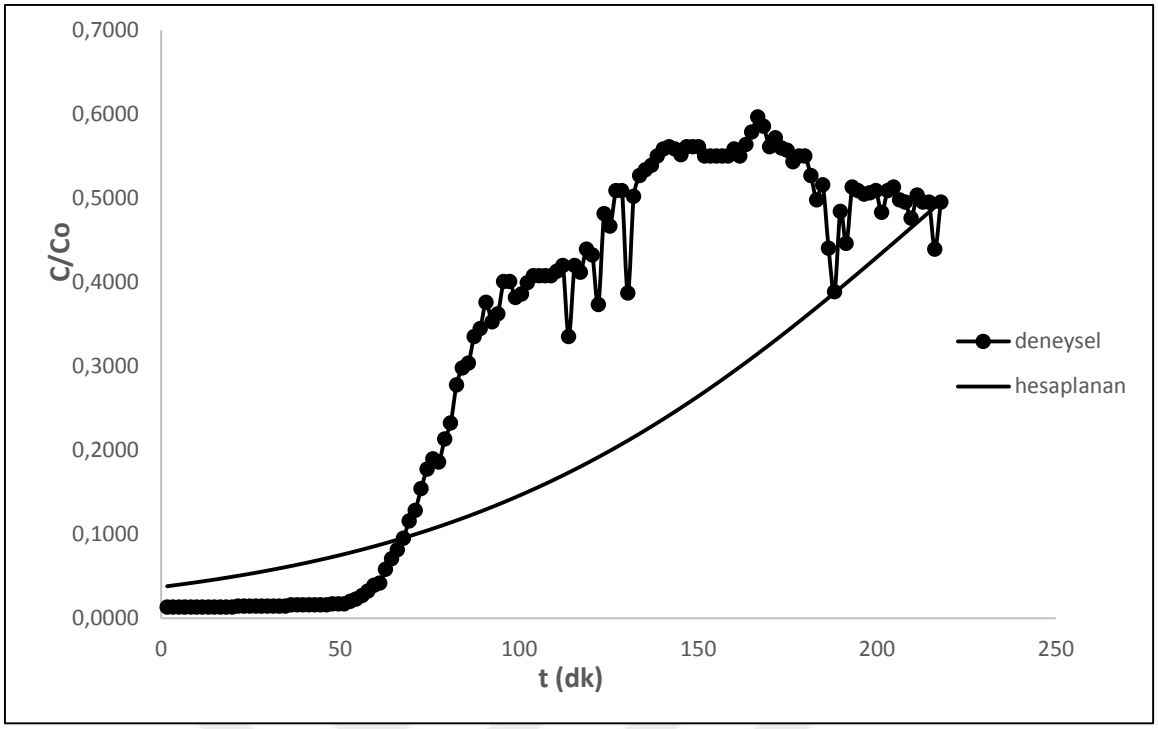
Tüp	**V(mL)**	**t (dk)**	**C (mg/L)**	**ln((Co-C)-1)**	**$C/C_{odeneysel}$**	**C/C_{oTh}**
109	545	179,868	13,7534	2,327	0,5501	0,359
110	550	181,518	13,1712	2,382	0,5268	0,364
111	555	183,168	12,4521	2,447	0,4981	0,37
112	560	184,818	12,8973	2,407	0,5159	0,376
113	565	186,469	11,0137	2,564	0,4405	0,382
114	570	188,119	9,71233	2,659	0,3885	0,387
115	575	189,769	12,1096	2,476	0,4844	0,393
116	580	191,419	11,1507	2,553	0,4460	0,399
117	585	193,069	12,8288	2,413	0,5132	0,405
118	590	194,719	12,726	2,422	0,5090	0,411
119	595	196,37	12,6233	2,432	0,5049	0,417
120	600	198,02	12,6575	2,429	0,5063	0,423
121	605	199,67	12,726	2,422	0,5090	0,429
122	610	201,32	12,0753	2,479	0,4830	0,435
123	615	202,97	12,726	2,422	0,5090	0,441
124	620	204,62	12,8288	2,413	0,5132	0,447
125	625	206,271	12,4521	2,447	0,4981	0,453
126	630	207,921	12,3836	2,452	0,4953	0,459
127	635	209,571	11,9041	2,493	0,4762	0,465
128	640	211,221	12,589	2,435	0,5036	0,471
129	645	212,871	12,3836	2,452	0,4953	0,477
130	650	214,521	12,3836	2,452	0,4953	0,483
131	655	216,172	10,9795	2,567	0,4392	0,489
132	660	217,822	12,3836	2,452	0,4953	0,496



Şekil 6.38. Thomas modeli için t-ln((Co/C)-1) grafiği (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine)

Çizelge 6.29. Thomas Modelinden elde edilen kinetik katsayılar ve deneysel kapasite değerleri (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine)

Thomas Modeli			
k_{Th} (ml/dk.mg)	**$q_{o,\ hes.}$ (mg/g)**	**$q_{o,\ den.}$ (mg/g)**	**R^2**
0,5939	16,59	11,21	0,8105



Şekil 6.39. Thomas Modeli için salıverme eğrisi (Co = 25 mg/L, Q: 3,03 mL/dk, pH: 6,55; kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine)

6.3.3. Kolonda Rejenerasyon Bulguları

İçerisinde 1 g (1,43 mL) iyon değiştirici reçine bulunan 3,03 mL/dk akış hızındaki 25 mg/L derişimindeki boyarmadde çözeltilerinin 2M NaOH çözeltisi ile rejenerasyon yapılmıştır. Rejenerasyon verileri Çizelge 6.37' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.30. Thomas Modelinden elde edilen kinetik katsayılar ve deneysel kapasite değerleri (2 M NaOH, kolon çapı: 0,8 cm; yatak yüksekliği: 3,5 cm; 1 g / 1,43 mL reçine)

Elüsyon verileri (2 M NaOH çözeltisi ile)			
Tüp	**V (mL)**	**Kolondan geçen çözelti hacmi (mL/mL reçine)**	**C (mg/L)**
1	5	2,333	16,801
2	10	4,666	0,705
3	15	7,000	1,014
4	20	9,333	0,466
5	25	11,666	0,432
6	30	13,999	0,363
7	35	16,332	0,363
8	40	18,665	0,329
9	45	20,999	0,363
10	50	23,332	0,329
11	55	25,665	0,226
12	60	27,998	0,329
13	65	30,331	0,226
14	70	32,664	0,226
15	75	34,998	0,260
16	80	37,331	0,260
17	85	39,664	0,260
18	90	41,997	0,226
19	95	44,330	0,226
20	100	46,664	0,226
21	105	48,997	0,226
22	110	51,330	0,226
23	115	53,663	0,226
24	120	55,996	0,226
25	125	58,329	0,226
26	130	60,663	0,226

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

İyon değiştirici miktarının boyarmadde giderimine etkisinin belirlenmesi için yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular incelendiğinde Dowex 2x8 iyon değiştirici reçine miktarının artması ile giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi iyon değiştirici reçine miktarının artması iyon değişimi yapan aktif merkezlerin sayısının artmasıdır.

Başlangıç derişiminin boyarmadde giderimine etkisi ile ilgili elde edilen deneysel veriler incelendiğinde başlangıç derişiminin artmasıyla çözeltide kalan Remazol Black B derişiminin arttığı boyarmadde giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Başlangıç derişiminin artmasıyla giderim veriminin azalması beklenen bir durumdur. Derişim artarken iyon değiştirici miktarının sabit kalması iyon değiştirici reçine üzerindeki aktif merkezlerin daha çabuk dolmasına sebep olacağından çözeltide kalan boyarmadde derişimi de daha fazla olur. Bu da giderim veriminin başlangıç derişiminin artmasıyla azaldığını kanıtlar niteliktedir. Verilerden yararlanarak Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilmiştir. İzotermler incelendiğinde deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Sistemin Freundlich izoterm modeline uygun olması iyon değişiminin çok tabakalı adsorpsiyon sistemine uyduğunu gösterir.

İyon değiştirici reçine ile boyarmadde giderimine sıcaklığın etkisini belirlemek için 25, 35 45 ve 55 ^{o}C' de iyon değişimi yapılmıştır. Yapılan deneylerden elde edilen veriler incelendiğinde sıcaklığın boyarmadde giderimi üzerine pozitif etkisi olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla reçinenin kinetik enerjisi arttığından reçinenin çözelti içindekini aktifliği artmaktadır bu sebepten dolayı da sıcaklığın artmasıyla Remazol Black B giderim verimi artmaktadır. Farklı sıcaklık değerleri için ΔH, ΔS ve ΔG olmak üzere sistemin termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. ΔH değerinin poitif çıkması iyon değişiminin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. ΔG değerinin 45 ve 55 ^{o}C sıcaklıklarda negatif değere sahip olması bu sıcaklıklarda iyon değişiminin kendiliğinden gerçekleştiği, 25 ve 35 ^{o}C' de ΔG değerinin pozitif olması iyon değişinin kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermiştir. ΔS değeri incelendiğinde pozitif değere sahip olduğu görülmüştür. Bu durum göz önüne alındığında iyon değişiminin gerçekleşmesi sistemin düzensizliğini artırmıştır yorumu yapılabilir.

İyon değişimi yöntemi ile boyarmadde giderimi üzerine reçine miktarının etkisi incelenmiş ve reçine miktarının artmasıyla giderimdeki artış önce hızlı sonra yavaş olduğu görülmüştür. Bu durumda reçine miktarının artmasıyla reçinedeki iyon değişim merkezlerinin artacağından önce giderim artar, reçine doygunluğa ulaştıkça giderim hızındaki artış azalmıştır.

Boyarmadde giderimi üzerine yapılan kinetik çalışma verileri incelendiğinde Remazol Black B gideriminin zamanla arttığı belli bir düzeye geldikten sonra sabitlendiği gözlenmiştir. Bu durum başlangıçta iyon değişimi reçinesinin bütün aktif merkezlerinin açık olduğunu bu yüzden de hızlı bir şekilde giderimin gerçekleştiğini göstermiştir. Zamanla Dowex 2x8 reçinesinin aktif merkezlerinin dolmasıyla Remazol Black B giderim hızının azaldığı yorumu yapılabilir. Bu çalışma 15, 25 ve 35 mg/L' lik çözeltiler için doygunluğa ulaşma süreleri sırasıla 40, 120 ve 210 dakika olarak belirlenmiştir.

Kinetik çalışma verileri sözde birinci mertebe kinetik model, sözde ikinci mertebe kinetik model ve partikül içi difüzyon modellerine uygulanmıştır. Çalışmada elde edilen bulgular incelendiğinde verilerin sözde ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Bu modele uygun olması hızı kontrol eden işlergede kimyasal sorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Kesikli sistemde rejenerasyon çalışması için 2M HCl, 2M H_2SO_4, 2M NaOH kullanılmıştır. Rejenerasyon ile ilgili veriler incelendiğinde rejenerasyon etkinliğinin (%) düşük olduğu görülmüştür. Bu durum kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmesi ve kuvvetli bağların kurulması ile yorumlanabilir. Verilerin sözde ikinci mertebe kinetik modele uygun çıkması da bunu desteklemektedir.

Kolon çalışmaları sonucu elde edilen verilerden yararlanarak 3,03 ml/dk akış hızında 25 mg/L' lik boyarmadde çözeltisi ve 6,5 mL/dk akış hızında 50 mg/L' lik boyarmadde çözeltisi geçen farklı kolonlar için salıverme eğrileri çizilmiştir. Yine bu iki kolon için kolondan geçen çözelti hacmine karşı Co-C (mg/L) grafiği çizilmiştir. Bu grafiklerin altında kalan alandan 50 mg/L' lik çözelti için toplam kapasite 36,893 mg/g olarak bulunurken 25 mg/L' lik çözelti için toplam kapasite 11,21 mg/g olarak bulunmuştur. Bu kapasite değeri Yoon-Nelson Modeline göre hesaplanan değere (11,25) oldukça yakın olduğundan sistem

bu modele uygundur. 25 mg/L' lik çözelti ile yapılan deneyde Yoon-Nelson Modeline göre hesaplanan τ değeri ile ve deneysel τ değerleri de birbirine çok yakın çıkmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Acemioğlu, B. Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, Journal of Colloid and Interface Science, 274, 371–379, (2004)

Aksu Z. "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review" Process Biochemistry 40: 997–1026, 2005.

Allar, A.D., 2006, Yüksek Konsantrasyonda Amonyum İçeren Atıksulardan İyon Değişimi İle Amonyum Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Anderson, R.E., 1979. Ion Exchange Seperations in Handbook of Seperation Techniques for Chemical Engineers. McGraw-Hill, New York.

Antony, M. and James, E., 1997. Environmental İon Exchange Prenciples and Design. Lewis Publishers, pp27-38, New York, USA.

Barlas, H., 1996, "Atıksuların arıtımında iyon değiştirici ve membran teknikleri"yüksek lisans ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.

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

Bekçi, Z., Seki, Y. ve Cavas, L. (2009). "Removal of Malachite Green by Using an Invasive Marine Alga Caulerpa Racemosa Var. Cylindracea", Journal of Hazardous Materials, 161(2-3): 1454-1460.

Bektaş, T. E., 2005, İyon degisimi yöntemi ile sulu çözeltiden bor giderimi üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskisehir, 121 s.

Beyhan, M., 2003, Atık çamurlar ve dogal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, 26-29.

Bozkan, H., 2012, Azo Boyalarinin Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi, (Yüksek Lisans Tezi), Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Bulut, E., Özacar, M. ve Şengil, İ. A. (2008). "Equilibrium and Kinetic Data and Process Design For Adsorption of Congo Red onto Bentonite", Journal of Hazardous Materials, 154(1-3): 613-622.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Chen B, Zhang M, Chang C,Ding Y, Chen W, Hsueh C(2011). Deciphering Azo Dye Decolorization Characteristics by İndigenous Proteus Hauseri: Chemical Structure,Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers, 42 : 327–333.

Cırık, E., 2010, "Farklı Elektron Alıcılarının Anaerobik Renk Giderme Verimine Etkisi", Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Isparta.

Cing, S., 2001, "Tekstil Boyalarının Renginin Giderilminde Mikroorganizma Kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Darmograi, G., Prelot, B., Geneste, A., Menorval, L. C., Zajac, J., 2016, Removal of three anionic orange-type dyes and Cr(VI) oxyanion fromaqueous solutions onto strongly basic anion-exchange resin. Theeffect of single-component and competitive adsorption, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect, 240-250.

Demirbas, 2009 A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. Journal of Hazardous Materials, 167, 1–9.

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

Ege N (2009). Deri Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddelerin Renk Giderimi ve Biyodegradasyonunda Kullanılabilecek Bakterilerin İzolasyonu ve Etkinlik Derecelerinin Saptanması. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, İzmir.

Erdem, B., (2004). Na-Bentonite ve Organo-Bentonite Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Blimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Eren Z, Acar F (2004). Uçucu Kül Adsorpsiyonu ile Reaktif Boya Giderimi. Yüksek Lisans Tezi Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 10: 253-258

Erkut, E., 2008, Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 39-71.

Faust, S.D., Aly, O.M. 1987. Adsorption Processes for Water Treatment, Butterworth.

Greluk, M.; Hubicki, Z., 2013, Evaluation of polystyrene anion exchange resin for removal of reactive dyes from aqueous solutions, Chemical Engineering Research and Design, 1343–1351.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gupta V.K., Suhas I.A. and Mohan D. "Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using lowcost adsorbents" Journal of Colloid and Interface Science 265: 257–264, 2003.

Güven, D., (2009), "Boyarmadde Giderimi", Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi.

İçoğlu, H.İ., 2006, Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi, Yüksel Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 25 s.

Jagadeesan Vijayaraghavan, 2012, S. J. Sardhar Basha and Josephraj Jegan, "A Review On Efficacious Methods To Decolorize Reactive Azo Dye" Journal of Urban and Environmental Engineering, v.7, n.1, p.30-47.

Jaycock, M.J., Parfitt, G.D. 1981. Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood Ltd, Onichester.

Kabay, N., Yeni o,o'- dihidroksi azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 2002.

Karaoğlu, H. M. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye, 1-26, (2007)

Kırışoğlu, S., 1999, Endüstriyel atıksular ve termal sulardan iyon değişimi yöntemi ile bor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 54 s.

Koca, Ö., 2005, İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltiden boyarmadde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 82 s.

Kocaer, O. F., 2002, Alkan U. Boyar Madde İçeren TekstilAtıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7 (1), 47-55.

Kuai, L., De Vreese, I., Vandevivere, P., 1998, GAC-Amended UASB Reactor for TheStable Treatment of Toxic Textile Wastewater, Environmental Technology, 19,1111-1117.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., (1998), Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, 1. Baskı, Konya.

Nas, M.Z., 2006, Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Orhun, Ö., 1997, Zeolitlerde iyon değişimi, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, I. Baskı.

Pazos, M., Sanroman, A.M., Rivera M., 2011. Development Of An Electrochemical Cell For The Removal Of Reactive Black 5, Desalination, 274, 39-43.

Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P., 2001, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical rewiev on current treatment technologies with a proposed alternative", Bioresource Technology, 77: 247-255.

Sarıkaya, Y., 2006, Fizikokimya, 7. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara.

Savcı, S., (2005), Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki Myriophyllum Spicatum Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 37 s.

Şeker, A.F., 2007, Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.

Singh, M. K. ve Khattri, S. D. (2009). "Removal of Malachite Green From Dye Wastewater Using Neem Sawdust by Adsorption", Journal of Hazardous Materials, 167(1-3): 1089-1094

Solanki K, Subramanian S,Basu S(2013). Bioresource Technology, Microbial Fuel Cells for Azo Dye Treatment With Electricity Generation: A Review, 131: 564-571

Swamy, J., 1998, The Biodecoloration of Textile Dyes by The White Rot Fungus Trametes Versicolor, Thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, 116 P

Üstün. G.E., 2006, Bursa Organize Sanayi Bölgesi (Bosb) Atıksu Arıtma Tesisi çıkış sularının geri kazanılabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 232s.

Wawrzkiewicz, M., 2012, Anion Exchange Resins as Effective Sorbents for Acidic Dye Removal from Aqueous Solutions and Wastewaters, Solvent Extraction and Ion Exchange, 30:5, 507-523.

Wawrzkiewicz, M. ve Hubicki, Z., 2015, Anion Exchange Resins as Effective Sorbents for Removal of Acid, Reactive, and Direct Dyes from Textile Wastewaters, Solvent Extraction and Ion Exchange.

Wawrzkiewicz, M. ve Hubicki, Z., 2016, Anion Exchange Resins of Tri-n-butyl Ammonium Functional Groups for Dye Baths and Textile Wastewater Treatment, Solvent Extraction and Ion Exchange, 34:6, 558-575.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Weber W.J.Jr., 1972. Physicochemical Process For Water Quality Control. Wiley, New York, 199-219.

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

Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W. K. ve Saint, C. (2009). "Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials", Chemical Engineering Journal, 148(2-3): 354-364.

Won S, Han M, Yun Y (2008). Different Binding Mechanisms in Biosorption of Reactive Dyes According to Their Reactivity. Water Research, 42: 4847 – 4855

Yüce, M., 2007, Arıtımı Yapılmamış Atıksulardan İzole Edilen Mikroorganizmalarla Reaktive Black B ve Krom (VI) giderimi, (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, Ankara.