



TEKSTİL ATIK SUYUNDAKİ BOYARMADDELERİN LİGNİN İLE
ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sadık İlker ERDOĞAN

AĞUSTOS 2010

DENİZLİ

**TEKSTİL ATIK SUYUNDAKİ BOYARMADDELERİN LİGNİN İLE
ADSORPSİYONU**

**Pamukkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**


Sadık İlker ERDOĞAN


Danışman: Prof. Dr. Emin ERDEM

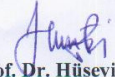
**Ağustos, 2010
DENİZLİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

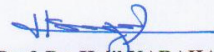
Sadık İlker ERDOĞAN tarafından Prof. Dr. Emin ERDEM yönetiminde hazırlanan “Tekstil Atık Suyundaki Boyarmaddelerin Lignin İle Adsorpsiyonu” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Emin ERDEM
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Yaşar GÖK
Jüri Üyesi


Prof. Dr. Hüseyin BAĞ
Jüri Üyesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
22.06.2012... tarih ve 1717... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Halil KARAHAN
Müdür

TEŞEKKÜR

Tez konusunun seçiminde ve çalışmalarım sırasında her konuda bana destek veren danışmanım saygı değer hocam Prof. Dr. Emin ERDEM' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

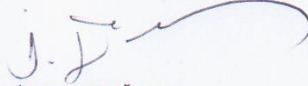
Tez çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim hocalarım, Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT, Uzm. Abdullah AKDOĞAN ve Arş. Gör. Sevil SÖYLEYİCİ'ye teşekkür ederim.

Her konuda desteğini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza

:



Öğrenci Adı Soyadı: Sadık İlker ERDOĞAN

ÖZET

TEKSTİL ATIK SUYUNDAKİ BOYARMADDELERİN LİGNİN İLE ADSORPSİYONU

ERDOĞAN, Sadık İlker
Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD
Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Emin ERDEM
Ağustos 2010, Sayfa 90

Tekstil endüstrisi atık suyunda çevreyi tehdit eden boyarmaddelerin uzaklaştırılması giderek önem kazanmaktadır. Diğer yandan alkali kraft yöntemi ile kağıt üreten tesislerde ortaya çıkan siyah lignin likörü bir başka endüstriyel atıktır ve önemli ölçüde çevre kirliliğine neden olmaktadır.

Bu çalışmada tekstil atık suyundaki reaktif boyarmaddelerin atık lignin ile adsorpsiyonu araştırılmıştır. pH, adsorban derişimi, süre ve sıcaklık faktörlerinin adsorpsiyon üzerine etkileri, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Raduchkevich adsorpsiyon izotermine göre incelenmiştir.

Lignin ile boyarmadde adsorpsiyonunun ortam pH'ı düştükçe arttığı, optimum adsorpsiyon pH değerlerinin Yellow HF4GL ve Red HF6BN için 2, Turquoise Blue HFG ve Blue R için ise olduğu belirlenmiştir. Lignin derişiminin artışıyla boyarmadde adsorpsiyon yüzdesinin arttığı, optimum lignin miktarlarının Yellow HF4GL ve Red HF6BN için 1-2g/L, Turquoise Blue HFG ve Blue R için ise 0,5-1g/L olduğu bulunmuştur. Tüm boyarmaddelerin lignin ile adsorpsiyonunda optimum sıcaklık ve süre olarak 25 °C ve 90 dakika belirlenmiştir.

Yellow HF4GL ve Red HF6BN boyarmaddelerinin; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Raduchkevich adsorpsiyon izotermine, Turquoise Blue HFG ve Blue R'nin ise sadece Langmuir, izotermine daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur.

Sonuç olarak atık lignin ile tekstil atık suyundaki reaktif boyarmaddelerin adsorpsiyonu başarıyla gerçekleştirilebileceği, böylece çevreye zararlı bir atığı bir başka atıkla uzaklaştırılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Lignin, Reaktif Boyarmadde, Adsorpsiyon, Adsorban

Prof. Dr. Emin ERDEM
Prof. Dr. Yaşar GÖK
Prof. Dr. Hüseyin BAĞ

ABSTRACT

THE REMOVAL OF THE TEXTILES DYESTUFF BY THE LIGNIN ADSORPTION

ERDOĞAN , Sadik İlker
M. Sc. Thesis in Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Emin ERDEM

August 2010, Pages 90

Textile industry waste water, threatening the environment become increasingly important in the removal of dyes. Other ways alkaline kraft lignin in black liquor by using a paper - producing facilities as other industrial waste causes environmental pollution.

In this study, reactive dyes in textile waste water with waste lignin adsorption were investigated. pH, adsorbent concentration, adsorption time and temperature on the effects of factors, Langmuir, Freundlich and Dubinin - Raduchkevich investigated by adsorption isotherms.

The lower the pH increases the adsorption of dyes with lignin, the optimum pH value of 2 for Yellow HF4GL and Red HF6BN , pH value of 4 for Turquoise Blue HFG and Blue R were determined. Dye adsorption increased with increasing concentration of lignin.

The optimum amount of lignin were determined as 1-2g/L for Yellow HF4GL and Red HF6BN, as 0,5-1g/L for Turquoise Blue HFG and Blue R respectively. All the adsorption of dyes with lignin as the optimum temperature and time were 25 °C and 90 minutes.

Yellow HF4GL and Red HF6BN Langmuir, Freundlich and Dubinin-Raduchkevich adsorption isotherms, Turquoise Blue HFG and Blue R, only the Langmuir, isotherm was found to provide a better fit.

As a result, textile waste water with waste lignin adsorption of reactive dyes to perform successfully, so that a waste has been eliminated and the other is a waste.

Keywords: Lignin, Reactive Dyes, Adsorption, Adsorbent

Prof. Dr. Emin ERDEM
Prof. Dr. Yaşar GÖK
Prof. Dr. Hüseyin BAĞ

İÇİNDEKİLER

	sayfa
İçindekiler	vi
Şekiller ve Resimler Dizini	viii
Tablolar Dizini	x
Simgeler ve Kısaltmalar	xi
I.GİRİŞ	1
II.GENEL BİLGİLER	4
2.1.Lignin	4
2.2. Reaktif Boyarmaddeler	7
2.2.1. Reaktif grubun kimyasal yapısına göre boyarmaddelerin sınıflandırılması	8
2.3. Adsorpsiyon	8
2.3.1. Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi	10
2.3.2. Adsorpsiyon türleri	11
2.3.3. Adsorpsiyon tipleri	12
2.3.4. Adsorpsiyon izotermi	14
2.3.3.1.Langmuir İzotermi	14
2.3.3.2.Dubin'in Radushkevich-Kagener izotermi	14
2.3.3.3.Freundlich İzotermi	15
2.3.3.4. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi	15
2.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği	16
2.4. Literatür Özeti	17
III. MATERYAL VE METOD	21
3.1.Materyal	21
3.1.1.Kullanılan Boyarmaddeler	21
3.1.1.1. Yellow HF4GL	21
3.1.1.2. Red HF6BN	22
3.1.1.3. Turquoise Blue HFG	23
3.1.1.4. Blue R	24
3.2. Kullanılan Cihazlar	24
a)Vakumlu süzgeç düzeneği	24
b) UV Spektrofotometre	25

c) pH metre	26
d) Santrifüj cihazı	26
e) Su banyosu	27
3.3. Atık Lignin Liköründen Katı Lignin Eldesi	27
3.4. Boyarmadde ve Lignin Çözeltilerinin Hazırlanması	27
IV. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. Boyarmaddelere Ait Veriler	29
4.1.1. Boyarmaddelerin farklı derişimlerdeki UV spektrumları	29
4.1.2. Boyarmaddelerin kalibrasyon grafikleri	32
4.1.3. Boyarmaddelerin absorbans değerine pH etkisi	33
4.1.4. Lignin absorbans değerine pH etkisi	35
4.2. Boyarmaddelerin Ligninle Adsorpsiyonu	36
4.2.1. Boyarmaddelerin ligninle adsorpsiyonuna pH etkisi	36
4.2.2. Boyarmaddelerin optimum pH değerlerinde farklı lignin derişimleri ile adsorpsiyonu	41
4.2.3. Adsorpsiyon süresinin boyarmaddelerin adsorpsiyonuna etkisi	43
4.2.4. Boyarmaddelerin adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi	45
4.3. Boyarmaddelere Ait Adsorpsiyon İzotermi	46
4.3.1. Yellow HF4GL adsorpsiyon izotermi	46
4.3.2. Red HF6BN adsorpsiyon izotermi	48
4.3.3. Turquoise Blue HFG'nin adsorpsiyon izotermi	51
4.3.4. Blue R'nin adsorpsiyon izotermi	53
4.3.5. İkili boyarmadde karışımının adsorpsiyonu	55
4.3.6. Dörtlü karışımın adsorpsiyon izotermi	61
V. SONUÇ VE ÖNERİLER	70
VI. KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİLLER ve RESİMLER DİZİNİ

	sayfa
Şekil 2.1.Fenilpropan ünitesi, hidroksifenil ünitesi	4
Şekil 2.2.Lignininde bulunan monomerler arası bağlar	5
Şekil 2.3. Reaktif boyarmaddenin temel yapısı	7
Şekil 2.4 Adsorpsiyon izotermi tipleri	13
Şekil 3.1 Yellow HF4GL açık formülü	22
Şekil 3.2 Red HFGN açık formülü	23
Şekil 3.3 Turquoise Blue HFG açık formülü	23
Şekil 3.4 Blue R açık formülü	24
Resim 3.1. Lignin süzme düzeneği	25
Resim 3.2. UV Spektrofotometresi	25
Resim 3.3. pH metre cihazı	26
Resim 3.4. Santrifüj cihazı	26
Resim 3.5. Su banyosu	27
Şekil 4.1. Yellow HF4GL'nin farklı derişimlerdeki UV spektrumları	30
Şekil 4.2. Red HF6BN'nin farklı derişimlerdeki UV spektrumları	30
Şekil 4.3. Turquoise Blue HFG'nin farklı derişimlerdeki UV spektrumları	31
Şekil 4.4. Blue R'nin farklı derişimlerdeki UV spektrumları	31
Şekil 4.5. Yellow HF4GL için kalibrasyon grafiği	32
Şekil 4.6. Red HF6BN için kalibrasyon grafiği	32
Şekil 4.7. Turquoise Blue HFG için kalibrasyon grafiği	32
Şekil 4.8. Blue R için kalibrasyon grafiği	32
Şekil 4.9. Yellow HF4GL'nin pH=1-10 arası alınan UV spektrumları	33
Şekil 4.10. Red HF6BN'nin pH=1-10 arası alınan UV spektrumları	33
Şekil 4.11. Turquoise Blue HFG'nin pH=1-10 arası alınan UV spektrumları	34
Şekil 4.12. Blue R'nin pH=1-10 arası alınan UV spektrumları	34
Şekil 4.13. Lignin çözeltisinin pH=1-10 arası alınan UV spektrumları	35
Şekil 4.14. Yellow HF4GL'nin, 1g/L lignin ile pH=2-5 aralığındaki UV spektrumları	37

Şekil 4.15. Red HF6BN'nin, 2 g/L lignin ile pH=2-5 aralığında UV spektrumları	37
Şekil 4.16. Turquoise Blue HFG'nin 0,5 g/L lignin ile pH =2-5 arasında UV spektrumları	38
Şekil 4.17. Blue R'nin 0,5 g/L lignin ile pH =2-5 arasında UV spektrumları	38
Şekil 4.18. Yellow HF4GL'nin adsorpsiyon yüzdesi pH-ilişkisi	40
Şekil 4.19. Red HF6BN'nin adsorpsiyon yüzdesi pH-ilişkisi	40
Şekil 4.20. Turquoise Blue HFG'nin adsorpsiyon yüzdesi pH-ilişkisi	40
Şekil 4.21. Blue R'nin adsorpsiyon yüzdesi pH-ilişkisi	40
Şekil 4.22. pH:2'de 0,05g/L Yellow HF4GL'nin lignin ile adsorpsiyonu	41
Şekil 4.23. pH:2'de 0,1g/L Red HF6BN'nin lignin ile adsorpsiyonu	41
Şekil 4.24. pH:4'de 0,05g/L Turquoise Blue HFG'nin lignin ile adsorpsiyonu	42
Şekil 4.25. pH:4'de 0,2 g/L Blue R'nin lignin ile adsorpsiyonu	42
Şekil 4.26. Sürenin Yellow HF4GL'nin lignin ile adsorpsiyonuna etkisi	43
Şekil 4.27. Sürenin Red HF6BN'nin lignin ile adsorpsiyonuna etkisi	44
Şekil 4.28. Sürenin Turquoise Blue HFG'nin lignin ile adsorpsiyonuna etkisi	44
Şekil 4.29. pH:3'de Yellow HF4GL'nin lignin ile adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi	45
Şekil 4.30. pH:3'de Turquoise Blue HFG'nin lignin ile adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi	46
Şekil 4.31. Lignin ile Yellow HF4GL'in adsorpsiyon izotermi	48
Şekil 4.32. Lignin ile Yellow HF4GL için Langmuir doğrusu	48
Şekil 4.33. Lignin ile Yellow HF4GL'in Freundlich doğrusu	48
Şekil 4.34. Lignin ile Yellow HF4GL'in Dubinin-Raduchkevich doğrusu	48
Şekil 4.35. Lignin ile Red HF6BN'in adsorpsiyon izotermi	50
Şekil 4.36. Lignin ile Red HF6BN'in Langmuir doğrusu	50
Şekil 4.37. Lignin ile Red HF6BN'in Freundlich doğrusu	50
Şekil 4.38. Lignin ile Red HF6BN'in Dubinin-Raduchkevich doğrusu	50
Şekil 4.39. Lignin ile Turquoise Blue HFG'in adsorpsiyon izotermi	52
Şekil 4.40. Lignin ile Turquoise Blue HFG'in Langmuir doğrusu	52
Şekil 4.41. Lignin ile Turquoise Blue HFG'in Freundlich doğrusu	52
Şekil 4.42. Lignin ile Turquoise Blue HFG'in Dubinin-Raduchkevich doğrusu	52
Şekil 4.43. Lignin ile Blue R'in adsorpsiyon izotermi	54
Şekil 4.44. Lignin ile Blue R'in Langmuir doğrusu	54
Şekil 4.45. Lignin ile Blue R'in Freundlich doğrusu	54
Şekil 4.46. Lignin ile Blue R'nin Dubinin-Raduchkevich doğrusu	54
Şekil 4.47. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının kalibrasyon doğrusu($\lambda = 428$)	55

Şekil 4.48. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının kalibrasyon doğrusu($\lambda = 519$)	55
Şekil 4.49. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının adsorpsiyon izotermi($\lambda = 428$)	57
Şekil 4.50. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının Langmuir doğrusu($\lambda = 428$)	57
Şekil 4.51. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının Freundlich doğrusu($\lambda = 428$)	57
Şekil 4.52. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının Dubinin-Raduchkevich doğrusu($\lambda = 428$)	57
Şekil 4.53. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının adsorpsiyon izotermi($\lambda = 519$)	59
Şekil 4.54. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının Langmuir doğrusu($\lambda = 519$)	59
Şekil 4.55. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının Freundlich doğrusu($\lambda = 519$)	59
Şekil 4.56. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının Dubinin-Raduchkevich Doğrusu($\lambda = 519$)	59
Şekil 4.57. Dörtlü karışımın adsorpsiyon öncesi UV spektrumu	61
Şekil 4.58. Dörtlü karışıma ait adsorpsiyon sonrası UV spektrumu	61
Şekil 4.59. Dörtlü karışımın kalibrasyon doğrusu($\lambda = 420$)	62
Şekil 4.60. Dörtlü karışımın kalibrasyon doğrusu($\lambda = 550$)	62
Şekil 4.61. Dörtlü karışımın kalibrasyon doğrusu($\lambda = 625$)	62
Şekil 4.62. Dörtlü karışımın adsorpsiyon izotermi($\lambda = 420$)	64
Şekil 4.63. Dörtlü karışımın Langmuir doğrusu($\lambda = 420$)	64
Şekil 4.64. Dörtlü karışımın Freundlich doğrusu($\lambda = 420$)	64
Şekil 4.65. Dörtlü karışımın Dubinin-Raduchkevich doğrusu($\lambda = 420$)	64
Şekil 4.66. Dörtlü karışımın adsorpsiyon izotermi($\lambda = 550$)	66
Şekil 4.67. Dörtlü karışımın Langmuir doğrusu($\lambda = 550$)	66
Şekil 4.68. Dörtlü karışımın Freundlich doğrusu($\lambda = 550$)	66
Şekil 4.69. Dörtlü karışımın Dubinin-Raduchkevich ($\lambda = 550$)	66
Şekil 4.70. Dörtlü karışımın adsorpsiyon izotermi($\lambda = 625$)	68
Şekil 4.71. Dörtlü karışımın Langmuir doğrusu($\lambda = 625$)	68
Şekil 4.72. Dörtlü karışımın Freundlich doğrusu($\lambda = 625$)	68
Şekil 4.73. Dörtlü karışımın Dubinin-Raduchkevich doğrusu($\lambda = 625$)	68

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Önemli reaktif boyarmadde grupları	9
Tablo 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	12
Tablo 4.1. Yellow HF4GL, Red HF6BN, Turquoise Blue HFG ve Blue R'in lignin ile pH =2-5 aralığındaki adsorpsiyon verileri	39
Tablo 4.2. Lignin ile Yellow HF4GL'in adsorpsiyon verileri	46
Tablo 4.3. Lignin ile Red HF6BN'in adsorpsiyon verileri	49
Tablo 4.4. Lignin ile Turquoise Blue HFG'in adsorpsiyon verileri	51
Tablo 4.5. Lignin ile Blue R'nin adsorpsiyon verileri	53
Tablo 4.6. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının pH:2 de adsorpsiyonu($\lambda=428$ ve $\lambda=519$)	56
Tablo 4.7. Dörtlü karışımın adsorpsiyon verileri	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler ve Kısaltmalar	Açıklama
Abs.	Absorbans değeri
Abs₀	Başlangıç Absorbans değeri
Abs_e	Adsorpsiyon Sonrası Absorbans değeri
b	Langmuir izotermi adsorpsiyon enerjisi sabiti
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C_{ads}	Gram tarafından adsorplanan boya miktarı
C_e	Çözeltideki Kalan Boya Miktarı
C_m	Freundlich İzoterminde Sorpsiyon Kapasitesi
C₀	Boyanın Çözeltideki Başlangıç Konsantrasyonu
cm³	Hacim
E	Adsorpsiyon Enerjisi
g	Gram
kJ	Enerji birimi kilo joul
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mol	Molarite
n	Freundlich izotermi heterojenlik faktörü
nm	Nanometre
Q	Langmuir izotermi maksimum adsorpsiyon kapasitesi
%TA	Toplam adsorpsiyon yüzdesi
β	Dubinin Radushkhevich izoterminde adsorplanan maddeye ait sabit
1/n	Freundlich İzoterminde Sorpsiyon Yoğunluğu
x/m	Çözeltide adsorplanan boya miktarı
λ_{max}	Maksimum adsorpsiyon dalgaboyu

I. GİRİŞ

Pamuklu tekstil endüstrisinde; üretim sırasında oldukça fazla miktarda su kullanılmakta, bu nedenle oluşan atık suyun debisi çok yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Yüksek miktarda organik kirlilik ve renk içeren atık sular haşıl sökme, pişirme, ağartma, nötralizasyon, basma ve yıkama işlemleri sonucunda oluşmaktadır. Boyama, baskı ve yıkama işlemlerinin sonucunda oluşan organik kirlilik, toplam kirliliğin yaklaşık %30'unu oluşturmaktadır.

Tekstil atık suları, içerdikleri çok değişik kimyasallardan ve özellikle boyarmaddelerden dolayı arıtılması zor olan atık sular sınıfına girmektedir. Dünyada 100.000'nin üzerinde ticari boya vardır. Üretilen yıllık boya miktarının yarısından fazlasını oluşturan boyarmadde türü, bir veya daha fazla azo grubu (-N=N-) içermeleri ile karakterize edilen azo boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddeler, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde toksik etki oluşturmaları nedeniyle atık suya karıştıklarında problem yaratmaktadırlar. Boyama prosesinde elyafa yapışmadan atık suya karışan boyalar arıtılmadan alıcı ortama verildiklerinde; renk oluşturmakta, estetik görünümü bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi olumsuz yönde etkilemektedirler. Boyarmaddelerin yanı sıra tekstil atık sularının içeriğinde kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) oranını arttıran yüksek miktarda nişasta, karboksi metil selüloz ve az miktarda polivinil alkol gibi maddeler bulunmaktadır (Yılmaz ve ark, 1999).

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atık suların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama sürecinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur.

Boyarmaddeler genellikle; rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel gruplar olmak üzere iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Literatürde kimyasal yapısına göre veya uygulandığı ipliğin tipine göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boyarmadde mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe/absorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorpsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır. Boyama prosesinde yardımcı kimyasalların kullanımı boyama prosesi çıkış

sularında boyarmaddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin de bulunacağını göstermektedir. Tek bir boyama işlemi için farklı kimyasal sınıftaki boyarmaddelerin, birlikte kullanılabilir olması çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmektedir. Boyama prosesi çıkış sularındaki kimyasal yük, prosesin kimyasının yanı sıra boyama işleminin kesikli ya da sürekli olmasına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir.

Son yıllarda su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Alıcı su kaynaklarına verilen boyarmaddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; Ancak alıcı ortamda çok düşük derişimlerde boyarmadde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Günümüzde boyarmaddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin maliyeti oldukça yüksektir ve ortaya çıkan büyük miktardaki konsantre çamurun giderilmesi problemlere neden olmaktadır. Bu yüzden büyük hacimli atık sulardaki boyarmaddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderilebilmesi alternatif yöntemlere ihtiyaç vardır. Bu alternatif yöntemlerden biri de adsorpsiyondur.

Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan malzeme aktif karbondur. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordan ve asidik boyarmaddeler için etkiliyken, dispers, direkt, küp, pigment ve reaktif boyalar için daha az verimlidir. Metodun performansı kullanılan aktif karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir.

Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atık sulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metalleri adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur.

Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur, ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşamamaktadır. Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silikajeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyarmadde giderimindeki kullanımlarını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Robinson ve ark. 2001).

Bir diğler endüstri dalı olan kağıt endüstrisinde, artan tüketim ihtiyacına ve çevreye verilen öneme karşılık, üretim süreçlerinde pek fazla bir değışiklik olmamıştır. Buna karşılık kullanılan süreçler gereğı çok çeşitli katı, sıvı ve gaz atıklar oluşmaktadır. Özellikle bu endüstrinin, diğler endüstri dallarına kıyasla çok fazla miktarda su kullanması ve önemli kirliliğın, selüloz hamuru eldesi sırasında oluşması nedeniyle sıvı atıklar arasında ilk sırada yer almaktadır.

Söz konusu sıvı atıklar, yüksek oranda renk maddesi içeren ve küçümsenmeyecek oranda toksik ve genetik karaktere sahip atıklardır. Bu tür atıkların renkliliğini; üretim sürecine bağılı olarak çeşitli basamaklarda ortaya çıkan ve biyolojik yıkıma dayanıklı olan lignin ve lignin türevi bileşikler oluşturmaktadır. Bu nedenle, bilinen biyolojik oksidasyon yöntemleriyle bu tür kirlilik karakterine sahip atık suların arıtılması yeterince mümkün olmamakta ve tüm dünya ülkelerinde olduğu gibi ülkemizde de ilgili endüstri kuruluşlarının temel sorununu oluşturmaktadır. Bu tür atık suların arıtılmasında çok çeşitli teknikler uygulanmakla birlikte kullanılan yöntemlerin çoğı konvansiyonel tipte arıtma yöntemleri olduğundan yeterli arıtım gerçekleştirilememekte ya da yüksek maliyet gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bir kısmı yöntemler ise, geliştirilmekte olan yöntemler olup laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiş ancak çeşitli nedenlerle pilot ve endüstriyel ölçeklerde denenmemiş yöntemlerdir. Kısaca, etkin bir arıtım için henüz yeterli bir teknoloji üretilmiş değildir. Genel olarak, selüloz-kağıt endüstrisinin en önemli sorunu olan renkli atık sular ülkemiz açısından da önem taşımaktadır.

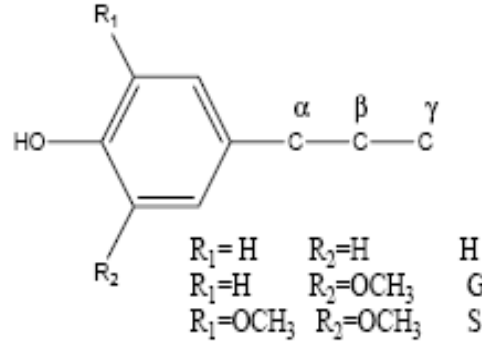
Literatürde ligninin yüzeyinde bulunan fenolik gruplara bağılı olarak, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösteren çok sayıda araştırma mevcuttur (Alyüz ve Ark. 2005).

Bu çalışmada; OYKA Çaycuma tesislerinden atık olarak elde edilen siyah lignin likörünün, bir başka endüstriyel atık olan tekstil atık sularındaki boyarmaddelerin gideriminde kullanımı araştırılmıştır. Bu şekilde bir endüstriyel atıkla bir başka endüstriyel atık birlikte çöktürülmek suretiyle uzaklaştırılmış olmaktadır.

II. GENEL BİGİLER

2.1.Lignin

Lignin selulozdan sonra yeryüzünde bitkilerin yapısında en çok bulunan doğal amorf polimerdir. Kimyasal yapısı bitkinin türüne ve morfolojik özelliklerine bağlı olarak değişir ve ana yapısını fenilpropan ünitesi oluşturur. İğne yapraklı ağaçlarda guayasil şeklinde, yapraklı ağaçlar ve otsu bitkilerde syringil şeklinde bulunmaktadır (Şekil 2.1).

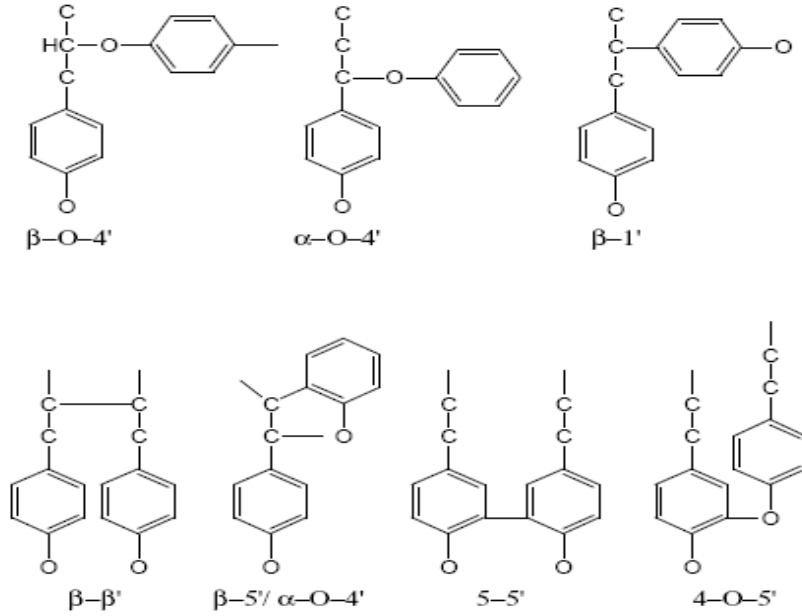


Şekil 2.1 Fenilpropan ünitesi. H: Hidroksifenil ünitesi (G: Guayasil, S:Siringil yapısı).

Ligninin genel yapısı koniferil, sinapil ve kumaril alkollerin dehidrojenativ polimerleşmesi ile açıklanabilir (Higuchi, 1998). Ligninin kompleks yapısı ve farklı bağların oluşumu bu monomerlerin fenoksi radikallerinin değişik şekillerde etkileşmesiyle meydana gelir. Bu radikallerin birbiriyle etkileşmesinden oluşan dimerler ve aralarındaki bağlar Şekil 2.2’de görülmektedir. Oluşan bu dimerler tekrar oksitlenerek radikalleri oluşturur ve radikaller monomerlerle eşleştiğinde daha büyük bir molekül meydana getirirler. Bu prosesin devamında daha kompleks lignin yapısı oluşur.

Kâğıt üretiminde temel adımı oluşturan selüloz üretimi; mekanik, kimyasal veya bu iki yöntemin kombinasyonları ile gerçekleştirilir. Mekanik selüloz üretimi öğütme,

temizleme, eleme ve bazı hallerde termal işlemleri kapsar. Kimyasal selüloz üretiminde çok sayıda uygulama olmasına karşın prosesler iki temel gruba ayrılabilir.



Şekil 2.2 Ligninde bulunan monomerler arası bağlar.

1. Asit sülfite prosesi; odunsu malzeme sülfürdioksit ve bir metal bisülfitiyle pH 1-2'de ve 125-145°C arasındaki sıcaklıkta reaksiyona girer. Su çözümlü lignosulfonatlar sülfonat lignin polimerleri, şeker, şeker asitleri ve az miktarda odun özünü ile inorganik bileşenler içerir. Ticari lignin ürünlerinin en büyük kaynağı olarak, Her yıl bu prosesle üretilen yaklaşık 1 milyon ton lignosulfonat satılır. Bu ürünlerin büyük bir yüzdesi çok sayıda arıtma işlemi ve/veya kimyasal reaksiyondan elde edilir.

2. Alkali-kraft sülfite prosesi; kükürdün yakılarak SO₂ elde edilmesi ve bir alkalide absorpsiyonu ile pişirme çözeltisinin hazırlanması, pişirme (lignin sülfonatların oluşturularak ligninin selülozdan ayrılması) işlemlerinden oluşur. Bu işlemler sonucunda atık siyah kraft likörü oluşur. 10-20 m³ atık kraft likörü 1 ton kadar selüloz üretiminde açığa çıkmaktadır.

Kraft likörü; çözülmüş organik atıklar, selüloz lifleri, reçineler, alkali ve tiyolignin birleşikleri, sülfür karışımları, tiyo-ester, merkaptan, fenol birleşikleri vb. alkali özellikte, oldukça koyu kahverengi -siyah- kırmızı renkte bir atık sıvıdır.

Kraft yöntemi en fazla kullanılan kağıt hamuru üretim metodu olmakla birlikte en önemli sorun; üretilen kağıt hamurunda fazla miktarda lignin kalmasıdır. Kağıt hamuru

üretimi sırasında ligninin uzaklaştırılması gerekmektedir. Toplam ligninin yaklaşık %90'ı çözüldükten sonra geri kalan ligninin çözünürlüğü azalmakta ve kağıt hamurunda kalmaktadır (Gellerstedt, Lindfors, 1984). Kağıt hamurunda kalan bu lignine artık lignin ya da kalıntı lignin denmektedir. Kalıntı lignin pişirme süresini uzatmakta ve daha sonra ağartma yöntemi ile uzaklaştırılmaktadır. Ağartma yada pişirme işlemleri süresi uzadığında ise ürün miktarı azalmakta ve selüloz liflerinin zarar görmesi söz konusu olmakta ve kağıt hamurunun fiziksel özellikleri zayıflamaktadır. 1970'lerin sonu ile 1980'li yıllarda kraft kağıt hamuru üzerine yapılan çalışmalarda; fiziksel özelliklerinden ödün vermeden kağıt hamurundaki lignin miktarını azaltmak için dört değişik yöntem geliştirilmiştir (Froass vd, 1996). Bunlar sırası ile;

1. Alkali miktarını ön pişirme süresi içinde sabit tutmak,
2. Büyük miktarda ligninin uzaklaştırıldığı bölümde hidrosulfür miktarını yüksek tutmak,
3. Çözünen lignin miktarını ve sodyum iyonu derişimini pişirmenin sonuna doğru düşük tutmak,
4. Düşük pişirme sıcaklığı kullanmak.

Kraft kâğıt hamuru hazırlama sırasında meydana gelen lignin reaksiyonları iki grupta toplanabilir.

1. Parçalanma (degradasyon) reaksiyonları
2. Kondenzasyon reaksiyonları.

Ligninin fraksiyonlara ayrılması ve çözünerek pişirme çözeltilisine geçmesi degradasyon reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Alkali şartlarda bu reaksiyonda alfa (α) ve beta (β) eter bağları koparılmakta ayrıca metoksi gurubu benzen halkasından ayrılmaktadır. İkinci reaksiyonda ise lignin fraksiyonları tekrar birleşerek molekül ağırlığını artırmaktadır. Kraft prosesi sonucu lignin büyük ölçüde bozunmaya uğramakta ve küçük parçalara ayrılmaktadır. Kalıntı ligninin (atık kraft likörü) analizi sonucu fenolik hidroksil guruplarının arttığı ve alifatik hidroksil guruplarının ise azaldığı gözlenmektedir (Uner 2003).

Atık siyah kraft likörünün geri kazanılması alanında çalışmalar mevcuttur. Atık likörün geri kazanılması kirlilik yükünü önemli ölçüde azaltmakta ve çevre açısından büyük önem taşımaktadır. Geri kazanım uygulamalarının hedefi atık likör içindeki organikleri yakarak ısı elde etmek ve aktif olmayan pişirme kimyasallarını aktif hale getirmektir. Bu şöyle yapılır. Atık kraft likörünün suyu buharlaştırıcılarda alınarak konsantre hale getirilir. Elde edilen konsantre siyah likör soda kazanına püskürtülür.

Konsantre siyah likörün yakılması ile kızgın buhar üretilir. Üretilen kızgın buhar prosesinde (selüloz ve kağıt üretiminde) ve elektrik üretiminde kullanılır (Büyükberber 2003).

2.2. Reaktif Boyarmaddeler

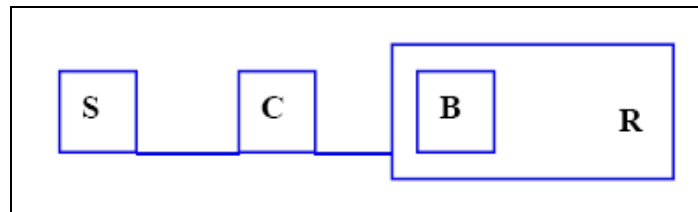
Reaktif boyarmaddelerin keşfi 1950'li yıllar olmasına rağmen, geniş şekilde tüketimi 1970'lerden sonra başlamıştır. Reaktif boyarmaddeler, difüzyon sistemine göre çalışan direkt boyaların aksine, selülozla kovalent bağ oluşturarak yıkama haslığı yüksek boyama sağlar. Pamuklu, viskon, rejenere selüloz, lyocell ve tencelden üretilmiş mamüllerin boyanmasında, günümüzde yeterli haslık sağlayan ve en yaygın kullanılan boyarmadde sınıfıdır. Haslıkları, çok yönlü kullanım alanları, parlak canlı renkleri ile pamuklu sektöründe vazgeçilmez bir öneme sahiptirler. Tüketimin son zamanlarda ivme kazanmasının nedenleri arasında, selülozik elyafın büyüyen tüketimi, reaktif boyaların etkin olduğu pamukların ve selülozik diğer elyafların kullanımının artması sayılabilir (Gerdan 2006).

Reaktif boyarmaddeler ışık ve yıkama haslıkları bakımından küp boyarmaddelerden daha düşük, direkt boyarmaddelerden ise daha üstündürler. Küp boyarmaddelerin renk aralıkları dar ve tonları mat, boyaması zor ve fiyatları yüksek olduğundan, reaktif boyarmaddelerin tüketimi devamlı olarak artmaktadır.

Boyarmaddelerin kromofor gövdesini, selüloza bağlayan aktif gruba reaktif grup denir. Dünyada üretilen çeşitli reaktif boyarmaddeler reaktif gruplarına göre sınıflandırılırlar (Gerdan 2006).

Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı Şekil 2.3 'de şematik olarak gösterilmektedir (Başer, İnanıcı, 1990).

Burada S:suda çözülebilen çözünürlük sağlayıcı grup (genellikle $-\text{SO}_3\text{Na}$, SO_3H) C: moleküle renk veren grup, B: köprü bağları. $-\text{NH}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$ gibi gruplardır.



Şekil 2.3 Reaktif boyarmaddelerin temel yapısı

2.2.1. Reaktif grubun kimyasal yapısına göre boyarmaddelerin sınıflandırılması

Reaktif boyarmaddeler; oynak halojen atomu içeren heterohalka sistemleri, nükleofilik bimoleküler substitüsyon mekanizmasına göre reaksiyon verirler. Bunlar;

Diklortriazin

Monoklortriazin

Monoflortriazin

Triklorprimidin

Diflormonoklorprimidin

Flormetilklorprimidin

Diklorkinoksalin şeklinde belirtilmektedir.

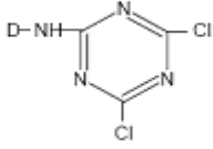
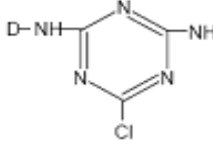
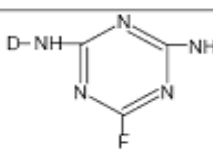
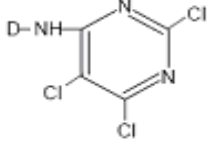
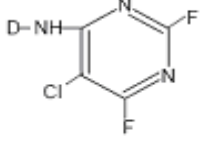
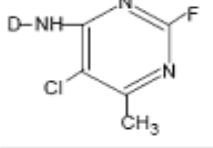
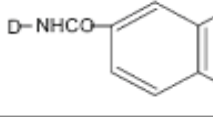
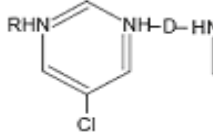
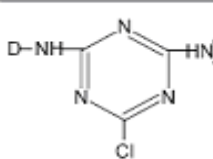
Bu boyarmadde sınıfında; nükleofilik katılma mekanizması ile eter bağı oluşturan ve selülozik elyafın boyanmasında kullanılan en önemli boyarmadde grubu β -sulfatoetilsülfon (Vinilsülfon) boyarmaddeleridir(Kamık, 1988). Yaygın olarak kullanılan bazı önemli reaktif boyarmadde grupları Tablo2.1’de verilmektedir.

2.3.Adsorpsiyon

Bileşenlerin ayrılmasında veya zenginleştirilmesinde solvent ekstraksiyonu (SX), iyon değiştirme (IX), elektrolitik zenginleştirme, birlikte çöktürme, buharlaştırma, flotasyon ve adsorpsiyon teknikleri kullanılır. Bu tekniklerin her birinde, elementler hem zenginleştirilmekte hem de matriksten ayrılarak bilinen bir ortama alınmaktadır. Çevre kirliliğinin önlenmesi konusunda ekonomik ve teknik açıdan uygulanabilir yöntemlere ihtiyaç duyulması nedeniyle, doğal ve sentetik adsorbanlar üzerinde pek çok araştırmalar yapılmaktadır. Bu nedenle, adsorpsiyona dayalı ayırma teknikleri son yıllarda önem kazanmıştır.

Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki yüzeyde bir gaz veya çözünenin birikimi; ya da bir başka deyişle ara yüzeyde derişim değişmesidir. Burada gaz veya çözünen madde “adsorplanan”, bunları adsorplayan katı veya sıvı da “adsorban” olarak isimlendirilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” adı verilir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir. Çözünen madde veya gaz molekülleri katının içine doğru yayılıyorsa olay absorpsiyondur. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa süreç “sorpsiyon” olarak adlandırılır.

Tablo 2.1 Önemli reaktif boyarmadde grupları.

Reaktif	Grup	İmal Yılı	Ticari İsmi ve İmalatçı Firma	Uygulama Alanı
Vinilsulfon (VS)	$D-SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$ ($D-SO_2CH=CH_2$)	1957	Sumifix(Sumitomo) Remazol (Hoechst) Celmazol (Mitsui) Diamira(Mitsubishi)	Çektirme, Emdirme ve Baskı
Diklorotriazin (DCT)		1956	Procion MX (ICI) Basilen M (BASF) Mikacion (Kayaku)	Emdirme
Monoklorotriazin (MCT)		1957	Procion H (ICI) Cibacron (Ciba-G.) DrimareneP(Sandoz) Basilen E, P(BASF) Kayacion P,A,E(Kayaku)	Çektirme, Emdirme ve Baskı
Monoflorotriazin (MFT)		1978	Cibacron F(Ciba G.) Levafix EN(Bayer)	Emdirme
Triklorprimidin (TCP)		1960	Cibacron T(Ciba-G) DrimareneX(Sandoz) DrimareneZ(Sandoz)	Emdirme, Kontinü boyama_Baskı
Difloromonoklorprimidin (DFMCP)		1970	DrimareneK(sandoz) DrimareneR(SANDoz) LevafixE-A(Bayer) LevafixP-A(Bayer)	Emdirme, Çektirme ve Baskı
Flormetiloklorprimidin (FMCP)		1980	Levafix PN(Bayer)	Kontinü Boyama ve Baskı
Diklorokinoksalin (DCQ)		1961	Levafix E(Bayer)	Emdirme
Bifonksiyonel (MCT+MCT)		1968	Procion HE(ICI) Cibacron E(Ciba-G.)	Çektirme
Bifonksiyonel (VS+MCT)		1980	Sumifix Supra (Sumitomo)	Emdirme, Çektirme ve Baskı

Adsorpsiyon derecesi; adsorban ve adsorplanan madde cinsine, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimi veya basıncına ve adsorban-adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır. Adsorpsiyonda, adsorplanan miktar adsorplananın temas ettiği yüzeyle orantılı olduğundan, adsorplayıcının geniş bir temas yüzeyine sahip olması gerekir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir.

Çözeltide bulunan bir maddenin adsorpsiyonu ilk kez 1985'de Rus T. Lowitz tarafından gerçekleştirilmiştir. 1814'te İsveçli bilim adamı N. Saussure tüm gözenekli yapıların, gazları absorplama kapasitesi olduğunu ve bu olayın genellikle ekzoermik olduğunu bulmuştur. 19. yüzyılın sonlarında Amerikan fizikçi G. Gibbs adsorpsiyonun genel termodinamik kavramını açıklamış, 20.yüzyılda ise adsorpsiyon olayı birçok bilim adamı tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.3.1. Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Adsorban maddeler, polar ve apolar olabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olur. Adsorbanın gözenekli yapıda olması ve tanecik büyüklüğü de, adsorpsiyon olayını etkileyen önemli bir faktördür.

Adsorban içinde bulunan safsızlıklar da adsorpsiyon olayını etkiler. Safsızlıklar adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişir. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin çözündüğü çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri, adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir.

Adsorpsiyon iki farklı fazın ara yüzeyi arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir.

a)Yüzey gerilimindeki değişikliklerden meydana gelen adsorpsiyon: Bir çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre; yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha

fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

b)Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon: Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile teması halinde, iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı, diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre, birçok katı su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki elektrik yükü sebebiyle yüzey, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta istemli olduğundan dolayı, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması $\Delta H : \Delta G + T\Delta S$ eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır.

2.3.2. Adsorpsiyon türleri

Gaz, sıvı veya herhangi bir çözeltide çözünmüş katı maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde toplanması olarak tanımlanan adsorpsiyon işlemi fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşir.

Absorban ile adsorplanan arasındaki bağ dipol-dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşuyorsa adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur. Adsorban ile adsorplanan arasında elektron aktarımı gerçekleşiyor, yani aralarında bir kimyasal bağ oluşuyor ise adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyona kısaca fizisorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona da kemisorpsiyon da denir. Tablo 2.2' de fiziksel

ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde kullanılacak önemli parametreler verilmiştir.

Tablo 2.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Kimyasal adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon
Etkileşim	Kimyasal bağ	London ve dipol-dipol etkileşim
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Tüm gazlar, sıvılar ve çözülmüş katılar
Tersinirlik	Tersinir ve tersinmez olabilir	Tersinir
Hız	Hızlı veya yavaş olabilir.	Hızlı ve difüzyon kontrollü
Olay enerjisi	Çoğunlukla ekzotermik	Daima ekzotermik

2.3.3. Adsorpsiyon tipleri

Çözeltilerden adsorpsiyonda sıvı-buhar, sıvı-sıvı ve sıvı-katı olmak üzere üç tip ara yüzey bulunmaktadır. İlk ikisi temelde çok basittir. Eğer saf maddeler uygun şartlar altında kullanılırsa adsorplanmış faz homojen olmalıdır. Ancak adsorban olarak kullanılan çoğu katıların heterojen oldukları görülmüştür. Çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarının çoğu aşağıdaki gibi olmasına rağmen, farklı şekilde izotermeler de vardır.

Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve dört grupta toplamıştır. Bunlar; L-, S-, H-, ve C- tipleridir. Bu gruplama, orijinde izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanır. Ancak yüksek konsantrasyonlarda alt sınıfları vardır (Kipling, 1965)(Şekil 2.4).

L-tipi: Langmuir izotermi olarak adlandırılır. Bu tipte, başlangıç eğimi çözeltideki madde derişimi ile artmaz. Bu özellik, adsorbanın yüzey fazlası arttıkça adsorpsiyon yüzeyinin artan miktarı ve düşük derişimdeki maddenin, adsorbana yüksek rölatif ilgisinin bir sonucudur. İzoterm derişim eksenine konkavdır.

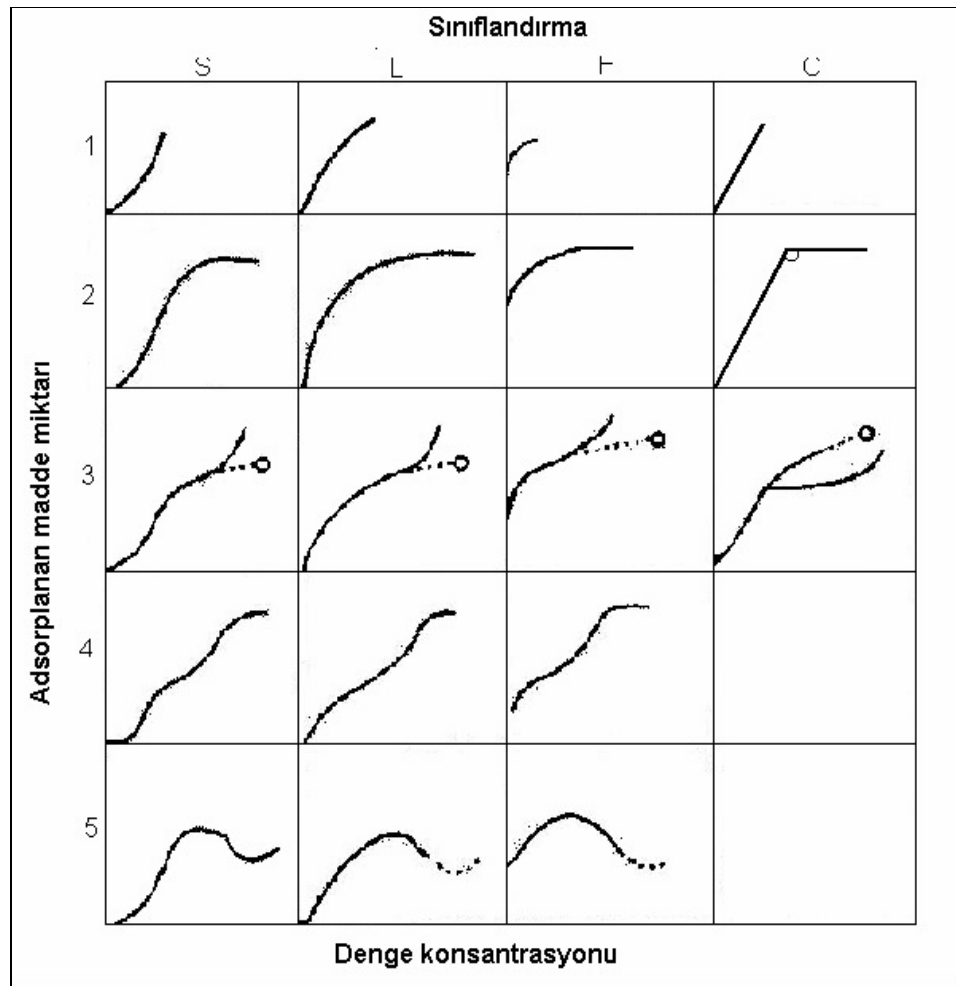
S-tipi: Katı çözeltisi içindeki maddenin derişimi ile artan bir başlangıç eğimiyle karakterize edilir. S-tipi izotermi şu şekilde meydana gelir:

- Çözücü kuvvetle adsorbe edilirse,
- Adsorplanmış tabakalar içindeki moleküller arası çekim kuvvetli ise,
- Adsorbat monofonksiyonel ise,

Mono fonksiyonel ile kastedilen, bir aromatik veya beşten fazla karbon atomu olan alifatik sistemde molekülün tek bir bağlanma noktasına sahip olmasıdır. S-tipi izoterm tercih edilmeyen bir adsorpsiyon tipidir.

H-tipi: L- tipi izotermin aşırı uç şeklidir. Çok seyreltik çözeltide bile adsorban ile adsorbat arasında çok yüksek ilgi vardır. Bu izotermde, başlangıç eğimi çok büyüktür. Adsorbe edilen madde ile katı faz arasındaki yüksek ilgi, aralarındaki spesifik etkileşim veya adsorpsiyon sistemine katkıda bulunan Van der Waals etkileşimleri ile oluşur.

C-tipi: Mümkün olan maksimum adsorpsiyona kadar, katı çözeltisinde madde derişiminden bağımsız ve sabit kalan eğim ile karakterize edilir. Bu tip izoterm, maddenin ara yüzey ile dışındaki çözelti arasında sabit dağılımı ile veya adsorbatın yüzey fazlarının artışı ile adsorpsiyon yüzeyinin orantılı olarak artmasından elde edilir (Kipling, 1965)



Şekil 2.4 Adsorpsiyon izotermi tipleri

2.3.4. Adsorpsiyon izotermi

Seçilen sabit sıcaklıkta, buhar fazındaki saf madde veya karışım halindeki moleküler veya iyon bir bileşenin birim miktar katı adsorban tarafından adsorplanan miktarının buhar veya karışım ortamındaki derişimi ile değişim grafiğine adsorpsiyon izotermi, bu grafiğin matematiksel bağıntısına ise adsorpsiyon izoterm denklemin denir.

Fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olaylarını değerlendirmek üzere teorik ve deneysel çok sayıda adsorpsiyon izoterm denklemin önerilmiş ve araştırıcılar tarafından kullanılmaktadır. Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Polonyi, Dubinin-Radushkevich-Kagener (D-R), De Boer-Lippens (BL), Kiselev, Freundlich, Syłgin-Frumkin, Temkin bunlardan bazılarıdır.

2.3.4.1. Langmuir izotermi

Saf buhar fazından ve çözeltili fazından genellikle moleküler çözünen maddenin katı adsorban üzerinde kimyasal adsorpsiyonunda mükemmel yakın uyum sağlayan önemli izoterm denklemlerinden biridir. Adsorban üzerindeki aktif merkezlerin homojen olduğu ve adsorpsiyonun tek tabaka gerçekeşebildiği kabulünü esas alır. C_e adsorplanan bileşenin çözeltideki denge derişimi, C_{ads} gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, Q adsorbanın tek tabaka adsorpsiyonu için adsorlayabileceği madde miktarı (maksimum adsorpsiyon kapasitesi), b ise sorpsiyon enerjisine bağlı bir sabit olmak üzere Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemin aşağıda verilmiştir.

$$C_e/C_{ads} = (1/Q \cdot b) + C_e/Q$$

Adsorpsiyon bulguları kullanılarak C_e 'ye karşı $[C_e/C_{ads}]$ değişim grafikleri hazırlanır. Eğer grafik doğru ise eğim ve ordinatı kesim değeri kullanılarak Q ve b değerleri hesaplanabilir.

2.3.4.2. Dubinin Radushkevich-Kagener izotermi:

Adsorplanan fazın sıvı faz özelliğinde olduğu, diğer bir ifade ile adsorplanan sıvı faz buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın saf sıvı faz buhar basıncına eşit olduğunu, sistem dengede iken 1 mol maddenin buhar fazından adsorplanmış faza tersinir olarak taşınmasındaki maksimum işin adsorpsiyon potansiyeli, ϵ , olarak tanımlandığı Polonyi izotermi esas almaktadır. Adsorban mikrogözenek hacminin adsorpsiyon potansiyeli

ile değişiminin Gauss dağılımına benzediğini ileri sürülerek, buhar fazından adsorpsiyonlarda $\epsilon = RT\ln[P^0/P]$, çözeltili fazından adsorpsiyonlarda ise $\epsilon = RT\ln[1+(1/C_e)]$, X_m maksimum iyon değişim kapasitesi, β adsorplanan maddeye has sabit olmak üzere adsorpsiyon izoterm denklemleri aşığıda verilmiştirdir.

$$C_{ads} = X_m \exp(-\beta\epsilon^2) \quad \text{veya} \quad \ln C_{ads} = \ln X_m - \beta\epsilon^2$$

Adsorpsiyon bulguları kullanılarak ϵ^2 karşı $\ln C_{ads}$ değişim grafikleri hazırlanır. Eğer grafik doğru ise eğim ve ordinatı kesim değeri kullanılarak β ve X_m değerleri hesaplanır. Hesaplanan β değeri kullanılarak E, adsorpsiyon enerjisi; $E=1/(2\beta)^{1/2}$ denklemleri yoluyla belirlenebilir.

2.3.4.3. Freundlich izotermi

Langmuir kabulünün aksine adsorban üzerindeki aktif merkezlerin homojen olmadığı kabulü ve deneysel bulgular esas alınarak türetilmiştirdir bir izoterm denklemdir. İyon değiştirmeye dayalı kimyasal adsorpsiyon yanında fiziksel adsorpsiyonu da kapsamaktadır. Eğer grafik doğru ise eğim ve ordinatı kesim değerinden $1/n$ ve C_m değerleri hesaplanır. $1/n$ heterojenite faktörü ve C_m sorpsiyon kapasitesi olmak üzere izoterm denklemleri aşığıda verilmiştirdir.

$$\log C_{ads} = \log C_m + (1/n)\log C_e$$

Adsorpsiyon bulguları ile $\log C_e$ 'ye karşı $\log C_{ads}$ değişim grafikleri hazırlanır. $1/n$ 0-1 arasında değerler alır ve yüzey ne kadar heterojense $1/n$ sifira o kadar yakın olur. Heterojen sistemlerde bu izotermin Langmuir izotermine göre daha doğru sonuçlar verir.

2.3.4.4. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbanın yüzeyinde birden fazla tabaka oluşturulduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şeklidir (Sawyer 1978).

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığıının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına

yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ancak bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Yukarıda anlatılan izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir.

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için,
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için,
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda İzotermi kullanılabilmektedir (Ho vd. 1998).

2.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği

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

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

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

$$K_d : C_{ads} / C_e$$

C_{ads} : Adsorbanın birim kütlede tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_d aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.(Dakiky vd. 2002).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_d$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesim noktası da ΔS° 'i verecektir.

$$\ln K_d = (\Delta S^{\circ}/R) - \Delta H^{\circ}/RT$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'in pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. (Nollet vd 2003).

2.4.Literatür Özeti

Tekstil atık sularındaki boyarmaddelerin adsorpsiyon ile giderimesinde çok değişik çalışmalar yapılmıştır.

Adsorpsiyon teknikleri alışlagelen metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi; boya/solvent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonla renk giderimi özellikle asidik, bazik ve dispers boyalar için etkiliyken, reaktif ve direkt boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur (Kocaer ve Alkan, 2002). Aktif karbon granül veya toz halinde kullanılabilir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atık su bu kolonlardan geçirilerek arıtım gerçekleştirilir. (Cing, 2001).

Tekstil atık sularının renginin gideriminde adsorban olarak kullanılan silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, uçucu kül, kitin ve bataklık kömürü de kullanılmaktadır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bu tip adsorbanlarla düşük maliyetli arıtım sağlanabilmesine rağmen kullanılmış adsorban miktarı çok yüksek olup sudan uzaklaştırılmaları oldukça pahalı ve zahmetli olacaktır(Başıbüyük ve Ark., 1998).

Aktif karbonun pahalı olması ve rejenerasyon masrafları nedeniyle şeker pancarı ezmesi (Bousher ve diğerleri, 1997), zeytin işleme ürünleri (Gharaibeh ve diğerleri, 1998), nano ölçekli modifiye silika (Wu ve diğerleri, 1997), uçucu kül (Gupta ve diğerleri,1998; Banergee ve Diğerleri, 1997), turba (Mckay ve diğerleri, 1984), fenolik reçine (Kasaoka ve diğerleri, 1984), Tahta talaşı (Gupta ve Bhattacharya, 1985; Wang ve diğerleri, 1995), jift (Haimour ve Sayed, 1997), meyve artıkları (Nassar ve Majdy, 1997) ve diatome silikası (Al-Qodah, 1998) linyit (Allen, 1989), uçucu kül (Gupta, 1988; Gupta, 1990), bentonit (Mahramanhoğlu, 1997), biyogaz proses atığı (Namasiyavam, 1995, Navasiyavam, 1992), zirai atıklar (Nawar, 1989), vollastonit (Singh, 1984) aktifleştirilmiş cüruf (Gupta, 1997), şist (alqodah, 2000) gibi absorbanlar renk giderme çalışmalarında kullanılmıştır. Ayrıca ülkemizde de bol miktarda bulunan sepiyolit ve zeolit gibi doğal killerin adsorplama kapasitesi, aktif karbona alternatif olarak araştırılmıştır. Ancak doğal olarak kullanılan veya düşük maliyetlerle geliştirilen bu maddelerin uzaklaştırma verimleri, bazı boyalann uzaklaştırılmasında düşük olmaktadır. (Walker, 1995).

Kapdan ve Kargı (1998); tekstil boyarmaddelerinin bir aktif çamur ünitesinde adsorpsiyonlu biyolojik arıtımı ile giderimi incelenmiştir. Adsorban seçimi amacıyla toz (pac) ve granülerler (gac) aktif karbonun yanı sıra zeolit, odun külü ve odun talaşı gibi ucuz adsorbanlar kullanılarak renk giderim kapasiteleri saptanmıştır.

Ozdemir ve Turan (2007); sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde gerçek tekstil atıksularından zeolit ile adsorpsiyon uygulamasıyla renk giderimi araştırmıştır.

Armağan, Turan, Çelik (2003); tekstil endüstrisinde boyama işleminde kullanılan ve piyasa adı Everzol Black B, Everzol Yellow 3RS H/C, Everzol Red 3BS olan reaktif boyarmaddelerin doğal kil minerallerinden sepiyolit ve zeolit kullanılarak adsorpsiyonu incelemiştir.

Başbüyük ve Forster, (2003); yaptıkları çalışmada canlı aktif çamur sistemi üzerinde bazik bir boyarmaddenin (Maxilon Red BL-N) adsorpsiyon karakteristiklerini incelemişler ve adsorpsiyon işleminin en iyi yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğunu belirtmişlerdir.

Başbüyük ve ark. (2005); canlı aktif çamur üzerinde asidik boyarmaddelerle (Lanaset Yellow 4GN ve Lanaset Red G) yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında her iki boyar maddenin de canlı aktif çamur tarafından adsorplandığı ve parçacık içi difüzyonun önemli rol oynadığı sonucuna varmışlardır.

Keskinkan ve ark. (2003); çinko(Zn), bakır(Cu) ve kurşun(Pb) ağır metallerinin sucul bir bitki olan *Myriophyllum spicatum* ile adsorpsiyonunun karakteristiklerini incelemişler ve maksimum adsorplama kapasitelerini bakır için 10.37mg/g, çinko için 15.59 mg/g, kurşun için ise 46.49 mg/g olarak bulmuşlardır.

Dohanyos ve ark. (1978); aktif çamur ile boyarmadde adsorpsiyonu ile ilgili yapılmış olan önceki çalışmaların 1947 yılına kadar gittiğini ve boyar maddelerin adsorpsiyon gideriminin ana olarak boyar madde çeşidine, kimyasal yapısına ve bileşimine, adsorbanın türü ve yüzey yapısına, çözeltinin pH ve tuzluluğuna bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

Aksu. (2001) yaptığı bir çalışmada reaktif boyarmaddelerin (Reactive Blue 2 ve Reactive Yellow 2) kuru aktif çamur tarafından etkin olarak adsorplanabildiğini göstermiştir.

Chu and Chen (2002a); yaptıkları benzer bir çalışmada bazik boyarmaddelerin kuru aktif çamur tarafından adsorplanabildiğini ispatlamışlardır.

Aksu ve Tezer, (2005) yaptıkları bir çalışmada üç reaktif boyarmaddenin (Reactive Black B, Remazol Red RR ve Remazol Golden Yellow RNL) bir yeşil alg olan

Chlorella Vulgaris tarafından biosorpsiyonunu 4 farklı sıcaklıkta (25, 35, 45, 55 °C) incelemişlerdir. Sıcaklığın 35°C'nin üstüne çıkmasıyla Reactive Black B boyarmaddesinin biyokütle üzerinde biyosorpsiyonunun arttığını, Remazol Red ve Remazol Golden Yellow boyarmaddelerinin ise sıcaklığın artışıyla biyosorpsiyonlarının azaldığını gözlemlemişlerdir.

Aksu ve Isoğlu. (2006); zirai atıklarla yaptıkları çalışmada Gemazol Turquoise blue-G adlı reaktif boyarmaddenin etkin bir şekilde adsorplandığını belirtmişlerdir. Langmuir izotermine göre boyarmaddenin maksimum adsorplanma kapasitesini 25 °C'de 256.4 mg/g olarak bulmuşlardır.

Robinson ve arkadaşları. (2002); beş farklı reaktif boyarmaddenin (Cibacron Yellow C-2R, Cibacron Red C-2G, Cibacron Blue C-R, Remazol Black B ve Remazol Red RB) buğday samanı ve elma posası tarafından adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında adsorban olarak her iki maddenin etkin kullanılabileceklerini göstermişlerdir.

Özacar ve Sengi. (2003); Reactive Blue 114, Reactive Yellow 64 ve Reactive Red 124 boyar maddelerinin alumünit tarafından maksimum adsorplanma kapasitelerinin sırayla 170.7, 236.0 ve 153.0 mg/g olarak bulmuşlardır.

Netpradit ve arkadaşları. (2004); azo reaktif boyarmaddelerin (Reactive Red 2, Reactive Red 120, Reactive Red 141) metal hidroksit çamuru ile adsorpsiyonu konulu çalışmalarında birim adsorban kütlesi tarafından adsorplanan adsorbat miktarını 42-66 mg/g olarak bulmuşlardır.

Aksu ve Dönmez. (2003); *Candida sp.C. Tropicalis*, *C. Lipolytica*, *C. Utilis* ve *C. Quilliermendii* maya mantarlarının Remazol Blue boyar maddesini maksimum adsorplama kapasitelerini sırayla 167, 182, 250, 114 ve 154 mg/g olarak bulmuşlardır.

Annadurai ve arkadaşları, (2003) ısıtılmış işlemde geçirilmiş atık aktif çamurun Rhodamine 6G boyar maddesini adsorpladığını göstermişlerdir.

Nigam ve arkadaşları. (2000); tarımsal atık olan, buğday sapı, odun çipsleri ve mısır koçanları üzerindeki adsorpsiyon ile Remazol Black B, Remazol Red ve sekiz boya karışımının (Cibacron Red, Remazol Navy Blue, Remazol Red, Cibacron Orange, Remazol Golden Yellow, Remazol Blue, Remazol Turquoise Blue, Remazol Black B) fiziksel giderimini çalışmışlardır.

Senthilkumaar ve ark. (2006); zirai atıklardan hazırlanmış iki farklı aktif karbon ile Reactive Red boyarmaddesinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Langmuir ve Freundlich izotermine göre maksimum adsorplama kapasitelerini 181.9 ve 200 mg/g olarak bulmuşlardır.

Erdem ve ark. (2004); diatome toprağını adsorban olarak kullanarak Sıf. Balu BRF, Everzol Brill Red 3BS ve Ind. Yellow 5GF boyarmaddelerinin adsorpsiyonu çalışmışlardır.

Biz çalışmada paralel olarak; tekstil atık sularındaki dört farklı boyarmaddenin adsorpsiyonunda, kağıt sanayinde atık olarak çıkan kraft likörü adsorban olarak kullanıldı. Optimum adsorpsiyon parametreleri belirlendi ve adsorpsiyonun çeşitli izotermelere uygunluğu araştırılmıştır.

III. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

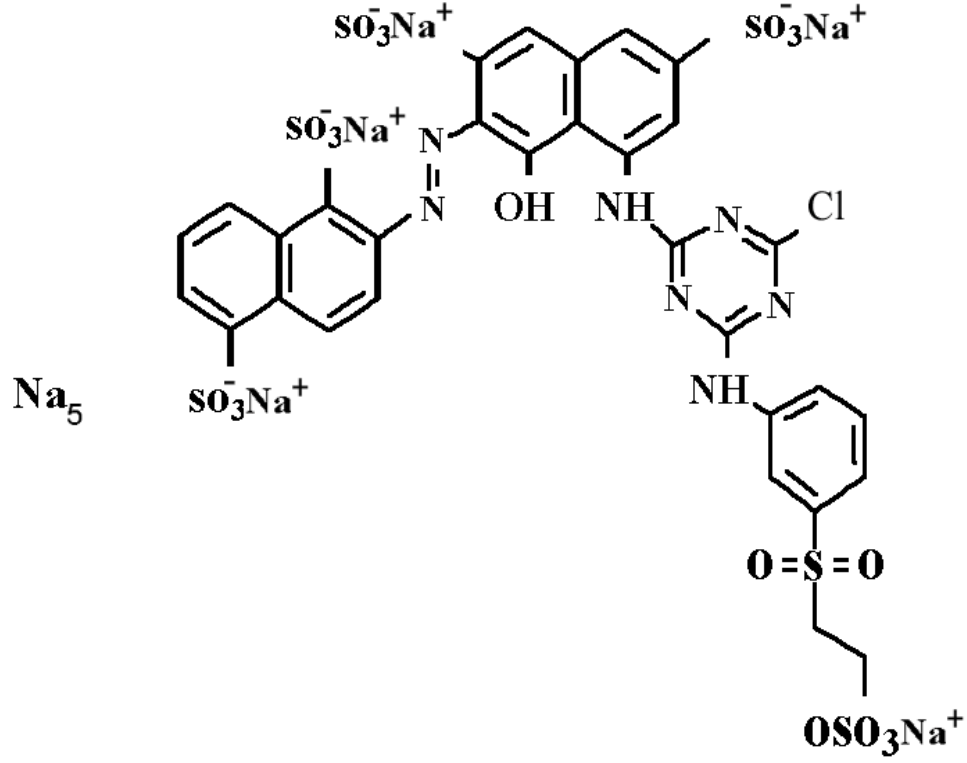
Denemelerde kullanılan atık kraft lignin likörü Türkiye’de ağaçtan kağıt üreten son fabrika olan OYAK OYKA Kağıt Ambalaj Sanayi A.Ş. Zonguldak-Çaycuma tesislerinden temin edildi. Deneylerde kullanılan katı lignin; ligninin pH 2-3 arasında asit ilave edilerek çöktürülmesi ve üzerinde kalan suyun alınarak, kağıt süzgeç ile süzülmesi sonucu lignin jel şeklinde ayrıldı. Daha sonra 80⁰C’de etüvde kurutuldu. Elde edilen katı lignin mutfak robotu ile de daha küçük parçalar halinde öğütülerek kullanıldı. Miktar olarak 100 ml atık kraft lignin liköründen yaklaşık 7,5 g toz halinde katı lignin elde edildi.

Kullanılan boyarmaddeler; Yellow HF4GL, Red HF6BN, Turquoise HFG ve Blue R (Synozol Reactive Dyes) Denizli Deniz Tekstil fabrikasından temin edildi. Boyarmaddelere ait açık ve kapalı formül bilgileri Adana Eksoy Kimya A.Ş. den edinilmiştir. Ortam pH’ını düzenlemede nitrik asit (Merc) ve sodyum karbonat (Merc) çözeltileri, lignini çöktürmek için HCl (Merc) ve tüm aşamalarda saf su kullanıldı.

3.1.1. Kullanılan Boyarmaddler

3.1.1.1. Yellow HF4GL

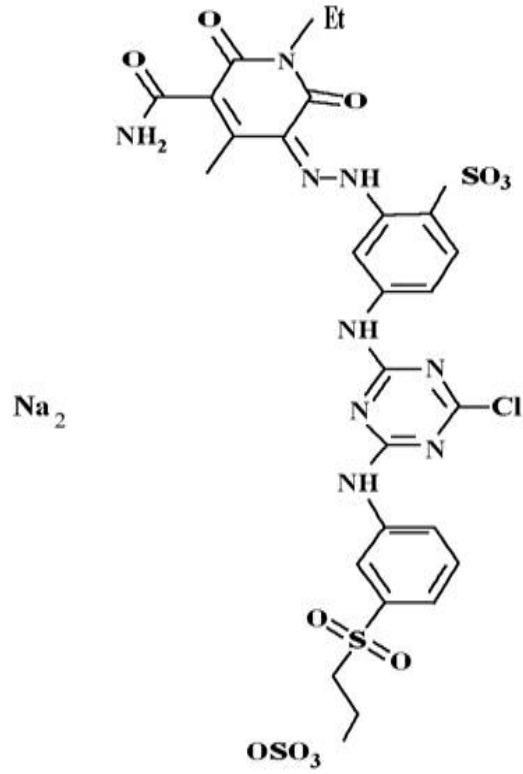
Yellow HF4GL reaktif boyarmaddesi monochlorotriazine+vinilsülfon tipi boyarmaddedir. Molekül ağırlığı 834g/mol olup disodium2-((5-carbamoyl-1-ethyl -1,6-dihydro-2- hydroxy-4-methyl-6-oxo-3-pyridyl)azo)-4-((4-chloro-6-((3-) olarak adlandırılmakta ve genel formülü C₂₆H₂₆ClN₉O₁₂S₃.Na₂ şeklinde verilmektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Yellow HF4GL'nin açık formülü

3.1.1.2. Red HF6BN

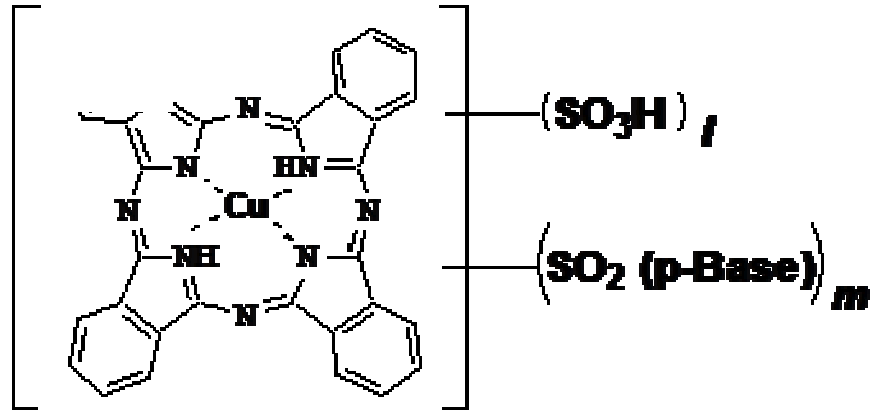
Red HF6BN reaktif boyarmaddesi monochlorotriazine+vinilsülfon tipi boyarmaddedir. Molekül ağırlığı 1141g/mol olup pentasodium 2-((8-((4-chloro-6((3((2sulphonatooxy)ethyl)sulphonyl)phenyl)amino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)-1-hydroxy-3,6-disulphonato-2-naphthyl)azo)naphthalene-1,5-disulphonate olarak adlandırılmakta genel formülü $C_{31}H_{24}ClN_7O_{19}S_6.Na_5$ şeklinde verilmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Red HFGN'nin açık formülü

3.1.1.3. Turquoise Blue HFG

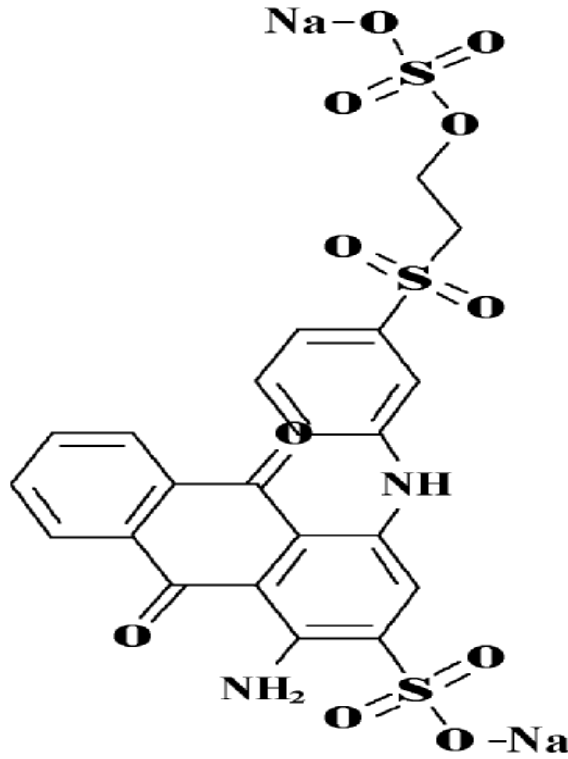
Turquoise Blue HFG reaktif boyarmaddesi vinilsülfon tipi boyarmaddedir. Molekül ağırlığı 1155g/mol olup ftalosiyanın tetra vinil sülfonat sodyum tuzu olarak adlandırılır. (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Turquoise Blue HFG'nin açık formülü

3.1.1.4. Blue R

Blue R reaktif boyarmaddesi vinilsülfon tipi boyarmaddedir. Molekül ağırlığı 628 g/mol olup 2-(3-(4-amino-9,10-dihydro-3-sulpho-9,10-dioxo anthracen-4-yl)aminobenzenesulphonyl)vinyl)disodium sulphate olarak adlandırılmakta ve genel formülü $C_{22}H_{18}N_2O_{11}S_3 \cdot Na_2$ şeklinde verilmektedir (Şekil 3.4).

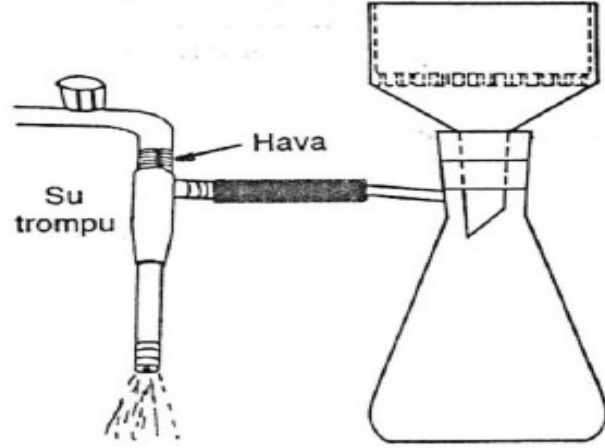


Şekil 3.4 Blue R'nin açık formülü

3.2. Kullanılan Cihazlar

Denemelerde aşağıda belirtilen cihaz ve düzenekler kullanıldı.

a) Vakumlu süzgeç düzeneği: Su trombu yardımı ile Büchner hunisiyle süzme işleminde 40 no süzgeç kağıdı kullanıldı (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Lignin süzme düzeneği

b) UV Spektrofotometre: Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözelti ortamındaki boyarmadde derişimini belirlemede; Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu UV-1601 model spektrofotometre kullanıldı (Resim 3.1).



Resim 3.1. UV Spektrofotometre

c) **pH metre:** İstenilen pH'larda çözelti hazırlanması, adsorpsiyon çalışmalarında ortam pH'ının belirlenmesi amacı ile Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan, WTW Microprocessor marka pH metre kullanıldı (Resim 3.2)



Resim 3.2. pH metre cihazı.

d) **Santrifüj cihazı:** Adsorpsiyon çalışmalarında ligninin ayrılması aşamasında verim hesabının yapılması için Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan, katı- Hettich Zentrifüger Universal 16A marka santrifüj cihazı kullanıldı (Resim 3.3).



Resim 3.3. Santrifüj cihazı

e) **Su banyosu** : Adsorpsiyon çalışmalarında sabit sıcaklıkta adsorpsiyonu izlemek için Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan, DKZ Series Shaking Water Bath LABART marka cihaz kullanıldı (Resim 3.4).



Resim 3.4. Su banyosu

3.3. Atık Lignin Liköründen Katı Lignin Eldesi

Lignin ihtiva eden atık kraft likörü endüstride lignin likörü olarak adlandırılır ve kahve renkli bir sıvıdır. Asidik ortamda çözünürlüğü düştüğünden faz oluşturarak ayrılmaktadır. Deneylerde kullanılan katı lignin; lignin likörünün pH'ı HCl çözeltisi ile 2-3 arasına ayarlandı. Çöken lignin üzerinde kalan fazla su alındı. Süzgeç kâğıdı kullanılarak Şekil 3.5' de belirtilen süzme düzeneği ile süzülerek ayrıldı. Ayrılan ve kısmen jel şeklindeki lignin 80⁰C'de etüvde kurutuldu. Mutfak robotu ile toz haline getirilen katı lignin deneylerde kullanıldı. Miktar olarak 100 mL sıvı lignin liköründen yaklaşık 7,5 g toz halinde katı lignin elde edildi. Ligninin toz halinde ve katı olarak elde edilmesi adsorpsiyon izotermelerinin ve kapasitenin doğru bir şekilde hesaplanabilmesi amacıyla yapıldı. Endüstriyel adsorpsiyon proseslerinde yukarıda bahsedilen işlemler yapılmaksızın doğrudan sıvı lignin likörü de kullanılabilir.

3.4. Boyarmadde ve Lignin Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan boyarmaddeler seçilirken, özellikle lignin ile aynı bölgede absorbans göstermeyenlerden seçildi. Her bir boyadan 1g tartılarak 1litrelik stok boya

zelteleri hazırlandı. Stok zeltelerden alınan ve seyreltilen boya zeltelerinin UV-Vis spektrumları alındı. Spektrumlardan her bir boya için 300- 700nm dalga boyları arasında maksimum absorbandsın olduğu ve ligninin absorbands göstermediği dalga boyu (λ_{max}) değerleri belirlendi.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan lignin zelteleri ise 0,5-1,0 ve 1,5 g/L derişimlerinde olacak şekilde pH 10-11 de suda zölerek hazırlandı. Daha sonra istenen pH değerlerine seyreltik HCl eklenerek ayarlandı.

IV.BULGULAR VE TARTIŞMA

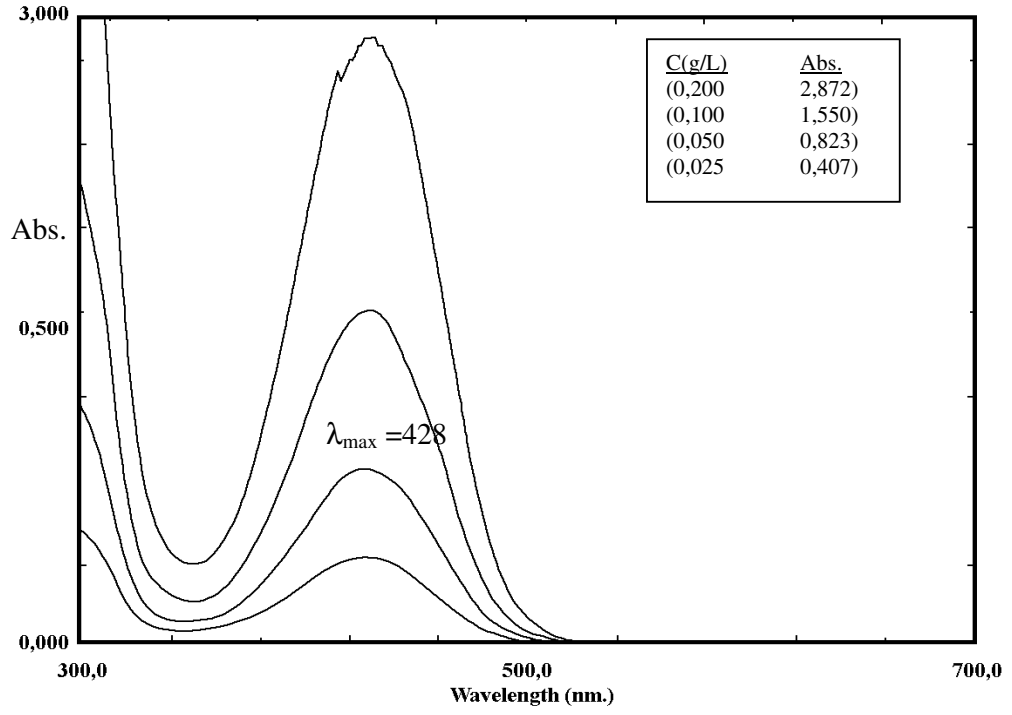
Adsorpsiyon deneylerimizi etkileyecek faktörler pH, adsorbant derişimi, süre ve sıcaklıktır. Öncelikle pH'ın adsorpsiyon öncesi lignin ve boyarmadde çözeltileri üzerindeki etkisi incelendi. Sonra lignin ile boyarmaddelerin adsorpsiyonu sonrası pH, lignin derişimi ,süre ve sıcaklık etkisi incelendi. Farklı derişimlerdeki boyarmaddelerin kalibrasyon grafikleri çizilerek, adsorpsiyon izotermi ve hesapları yapıldı. İzoterm hesapları her bir boyarmadde için ayrı ayrı hesaplandığı gibi; ikili ve dörtlü karışımları içinde hesaplandı.

4.1. Boyarmaddelere Ait Veriler

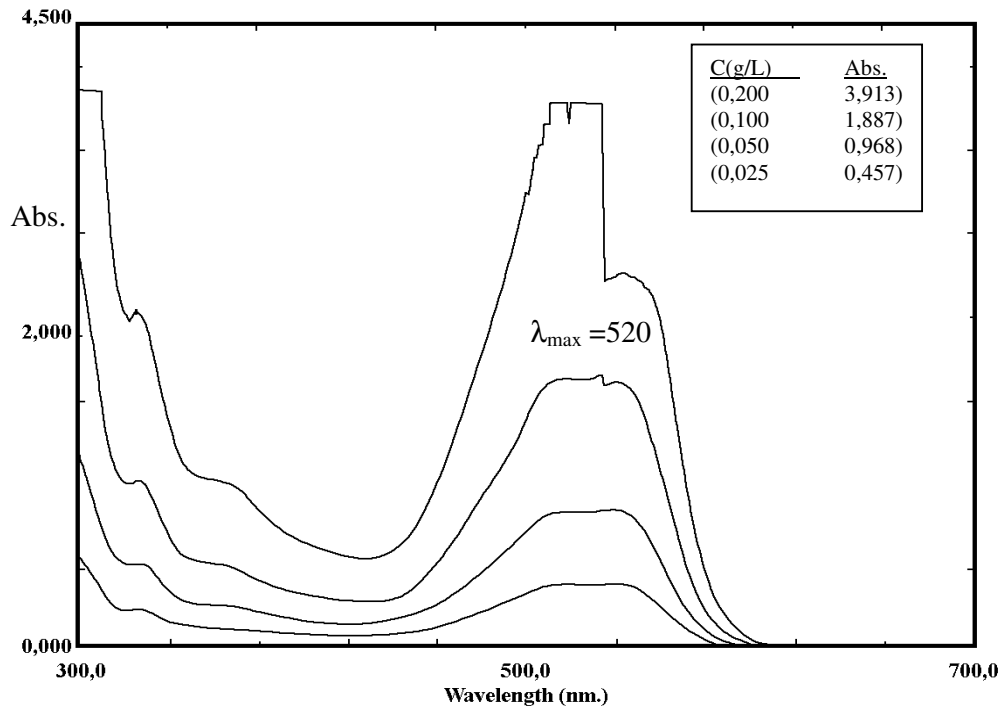
Çalışmada kullanılan boyarmaddelerin 0,025g/L, 0,05g/L, 0,1g/L ve 0,2 g/L derişimlerinde sulu çözeltilerinin UV spektrumları alındı ve maksimum absorbans (λ_{max}) değerleri belirlendi. Daha sonra her bir boya için belirlenen λ_{max} değerlerindeki absorbans değerleri kullanılarak boyalara ait kalibrasyon grafikleri çizildi. Ayrıca her bir boyarmaddenin absorbans değerlerinin pH ile değişip-değişmediğinin belirlenmesi amacıyla pH 1-10 arasında UV spektrumları alındı.

4.1.1.Boyarmaddelerin farklı derişimlerdeki UV spektrumları

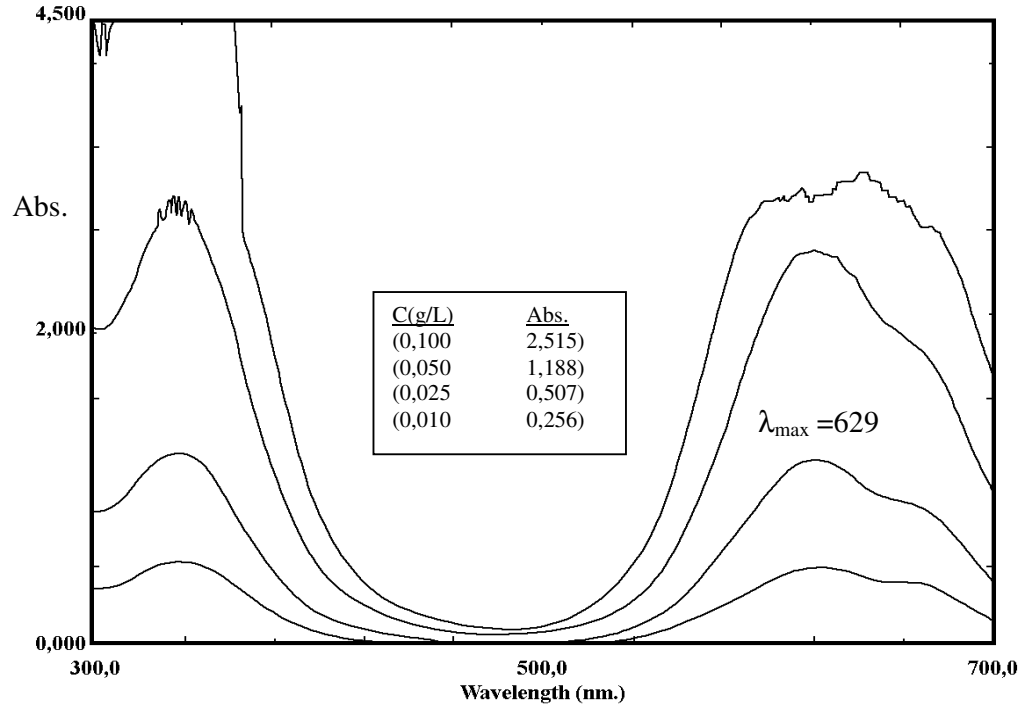
Boyarmaddelerden Yellow HF4GL'e ait UV'de λ_{max} değeri 428 nm (Şekil 4.2), Red HF6BN'ye ait UV'de λ_{max} değeri 520 nm (Şekil 4.3), Turquoise Blue HFG'ye ait UV'de λ_{max} değeri 629 nm (Şekil 4.4) ve Blue R'ye ait UV'de λ_{max} değeri 595 nm'dir (Şekil 4.5).Tüm boyarmaddelerde derişimin artışıyla absorbans değerlerinin de düzenli larakarttığı gözlemlendi.



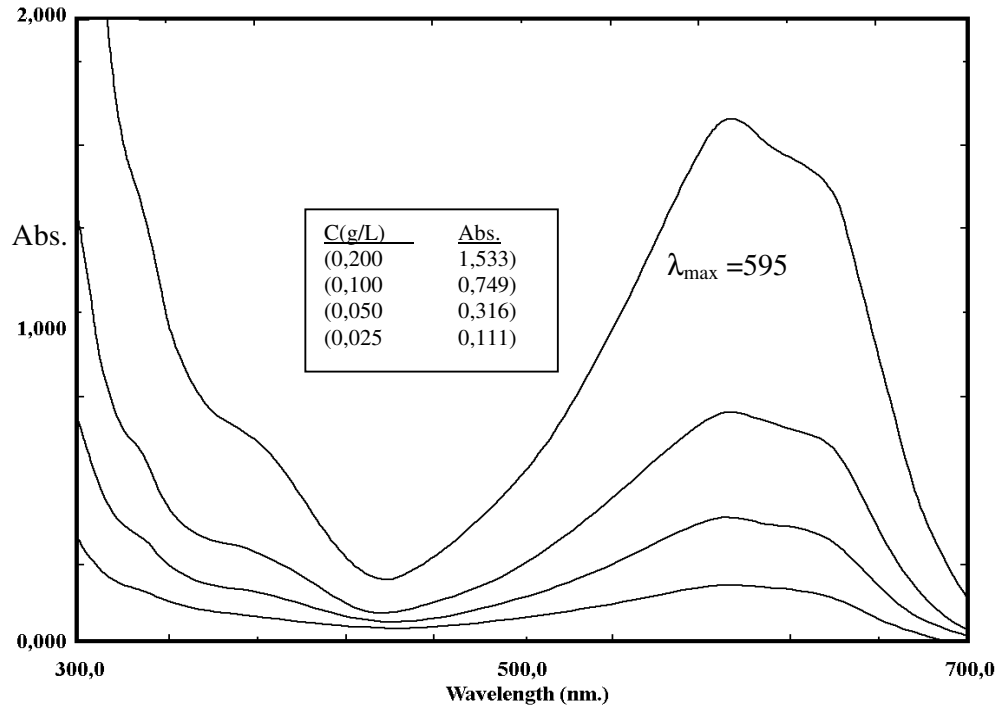
Şekil 4.1. Yellow HF4GL'nin farklı derişimlerdeki UV spektrumları



Şekil 4.2. Red HF6BN'nin farklı derişimlerdeki UV spektrumları



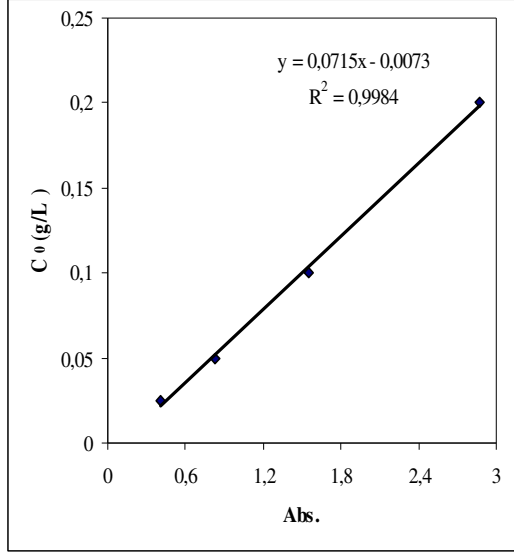
Şekil 4.3. Turquoise Blue HFG'nin farklı derişimlerdeki UV spektrumları



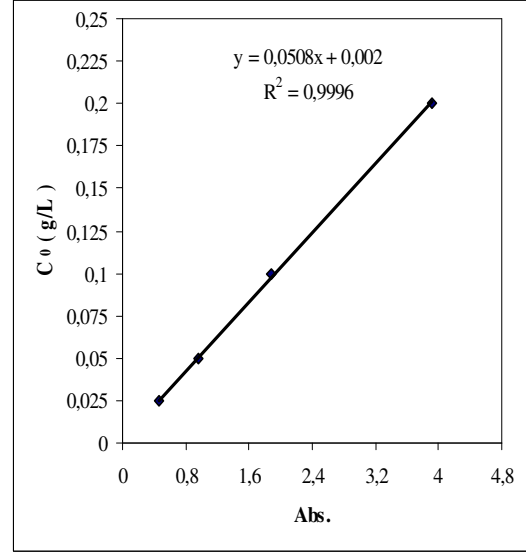
Şekil 4.4. Blue R'nin farklı derişimlerdeki UV spektrumları

4.1.2. Boyarmaddelerin kalibrasyon grafikleri

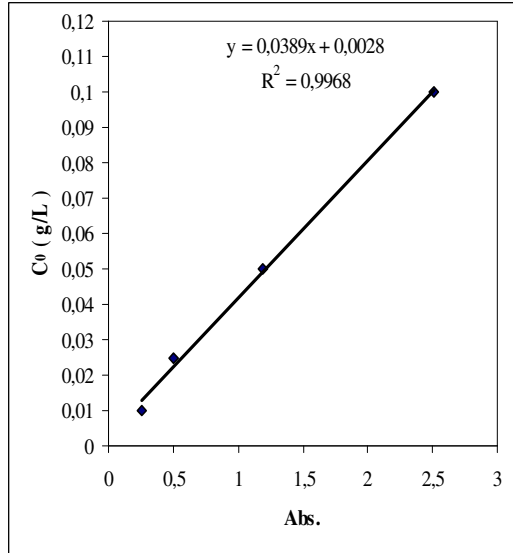
Boyarmaddelerin UV spektrumları ölçümü sonucu elde edilen absorbans değerleri ile Yellow HF4GL için Şekil 4.6'da, Red HF6BN için Şekil 4.7'de, Turquoise Blue HFG için Şekil 4.8'de ve Blue R için ise Şekil 4.9'da kalibrasyon grafiği çizildi.



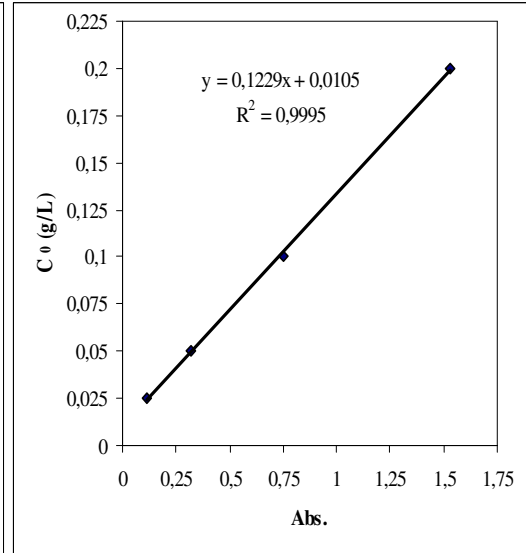
Şekil 4.5. Yellow HF4GL için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.6. Red HF6BN için kalibrasyon grafiği



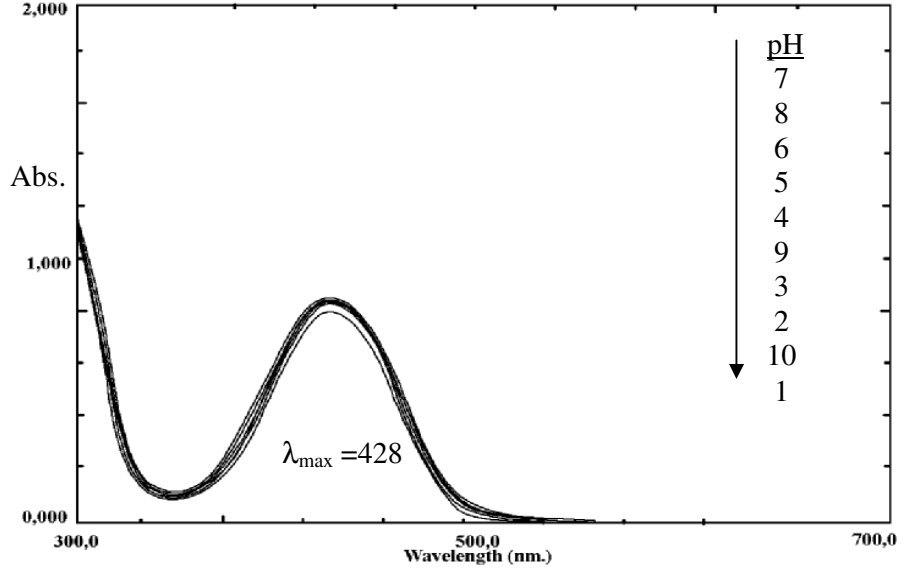
Şekil 4.7. Turquoise Blue HFG için kalibrasyon grafiği



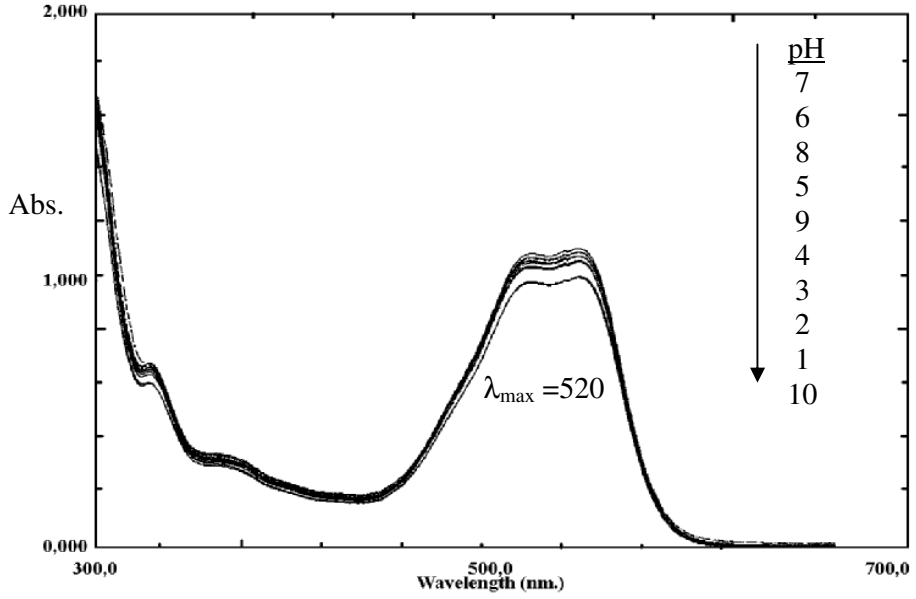
Şekil 4.8. Blue R için kalibrasyon grafiği

4.1.3. Boyarmaddelerin absorbans değerine pH Etkisi

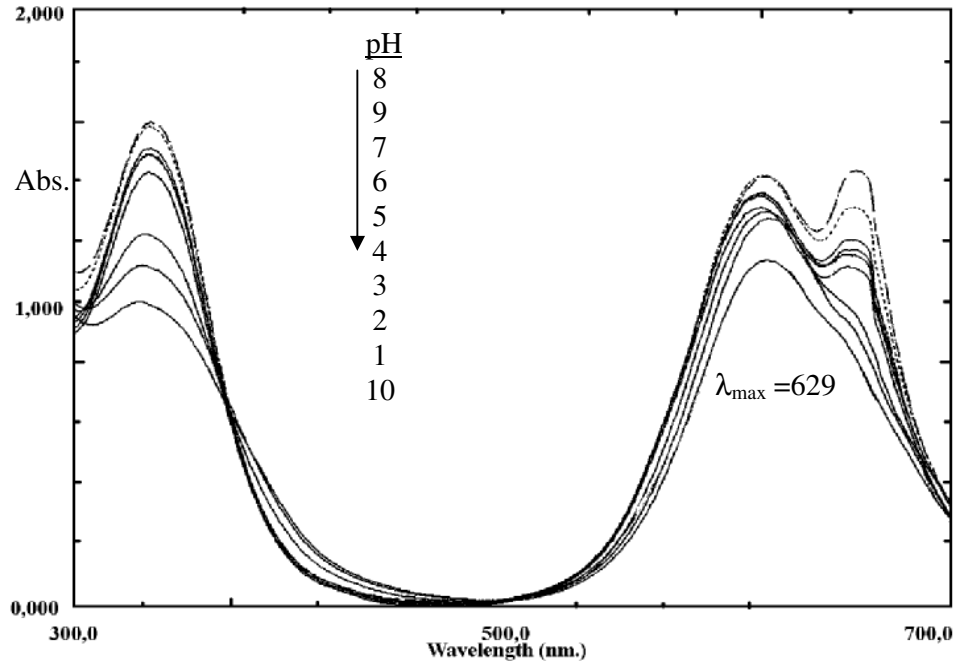
Yellow HF4GL için Şekil 4.10'da, Red HF6BN için Şekil 4.11'de, Turquoise Blue HFG için Şekil 4.12'de ve Blue R için ise Şekil 4.13'da pH 1-10 aralığında maksimum dalga boylarındaki absorbans değerleri belirlendi.



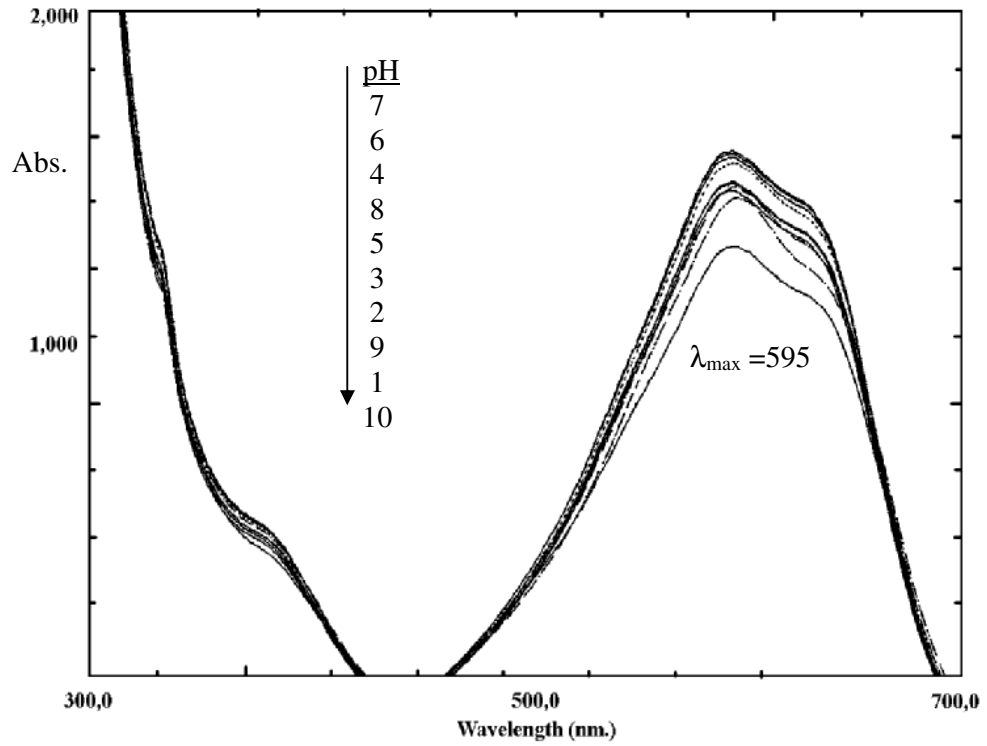
Şekil 4.9. Yellow HF4GL'nin pH=1-10 arası alınan UV spektrumları



Şekil 4.10. Red HF6BN'nin pH=1-10 arası alınan UV spektrumları



Şekil 4.11. Turquoise Blue HFG'nin pH=1-10 arası alınan UV spektrumları

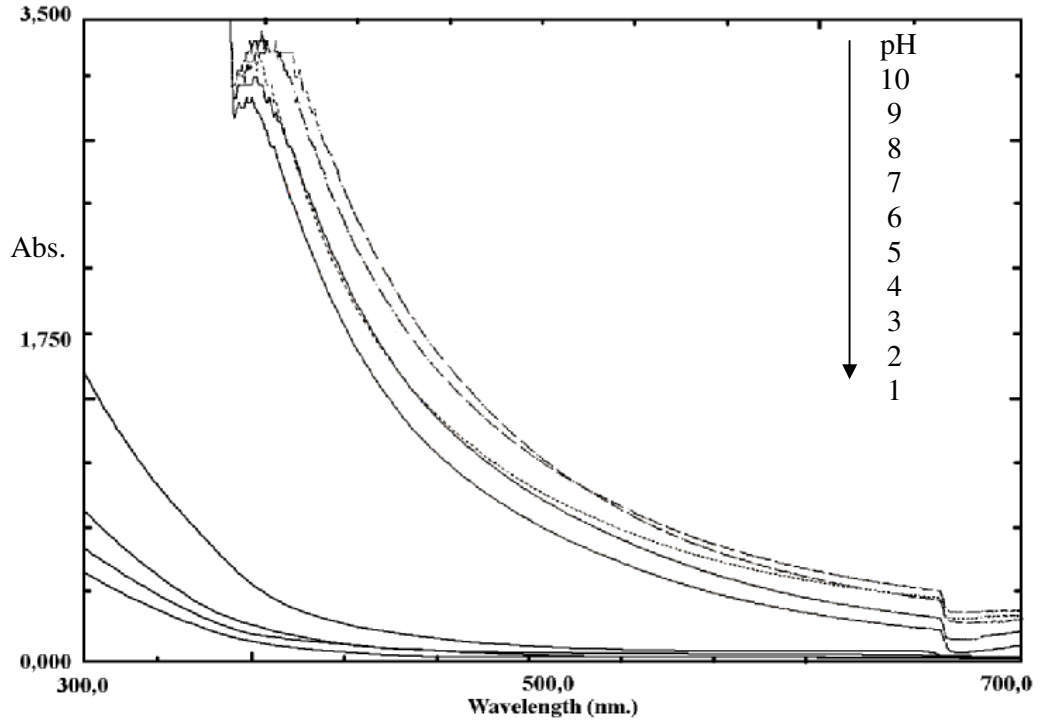


Şekil 4.12. Blue R'nin pH=1-10 arası alınan UV spektrumları

4.1.4. Lignin absorbans değerine pH etkisi

Boyarmaddeler belirlenen 428 nm, 520 nm, 629 nm ve 595 nm dalga boylarında; ligninin pH 1-5 aralığında absorbans değeri çok düşük olduğundan çözeltide adsorlanmadan kalan boyarmadde absorbans değerleri etkilenmeyecek ve UV'ye dayalı analizler başarıyla gerçekleştirilebilecektir.

1 g/L derişimindeki katı lignin çözeltisine ilişkin pH-Absorbans değişimi grafiği Şekil 4.13'de verilmektedir. Ligninin UV-Vis spektrumu incelendiğinde pH 1-10 değerleri arasında 300-700nm aralığında pH:6'dan itibaren 350nm civarında yeni bir pik oluşmakta ve bu pik pH değerinin yükselmesiyle şiddetlenmektedir. pH:6 değerine kadar bu pik gözlenmemekte veya çok düşük şiddette izlenmektedir. pH:1-4 aralığında ligninin öktürölerek adsorbe ettiği boyarmadde ile birlikte ayrılabildeği dikkate alındığında; çözeltide kalan absorplanmamış boyarmaddenin maksimum absorbans yaptığı dalga boylarında çözeltide çökmeden kalan ligninin adsorbsiyon göstermemesi, adsorbsiyon verimlerinin belirlenebilmesi için son derece önemlidir. Deneylerin bundan sonraki aşamasında kullanılacak boyarmaddelerin seçimi; maksimum absorbans değerlerinin boyarmadde ile akışmamasına dikkat edilerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13. Lignin özeltisinin pH=1-10 arası alınan UV spektrumları

4.2. Boyarmaddelerin Ligninle Adsorpsiyonu

Denemelerde boyarmaddelerin absorbans değerinin değişmediği pH aralığı olan pH:2-5 aralığı seçilmiştir. Aralığı aynı zamanda boyarmaddeyi adsorplamış ligninin çöktürülerek ayrılabilmesi için uygun bir aralıktır.

Her bir boyarmaddenin 0,5 - 1 ve 2 g/L'lik lignin çözeltilerinde pH: 2-5 aralığında adsorpladığı boyamaddede miktarları belirlendi. Molekül yapıları farklılığı sebebi ile ligninin vinülsülfon tipi boyarmadde olan Blue R ve Turquoise Blue HFG boyarmaddelerini daha kolay absorblayabildiği belirlendiğinden, 0,5 g/L lignin ile, Monoklortriazin+vinülsülfon tipi olan olan Yellow HF4GL boyarmaddesini 1 g/L lignin ile, Red HF6BN boyarmaddesini ise daha zor adsorbladığı için 2 g/L lignin ile adsorpsiyon çalışmaları yapıldı.

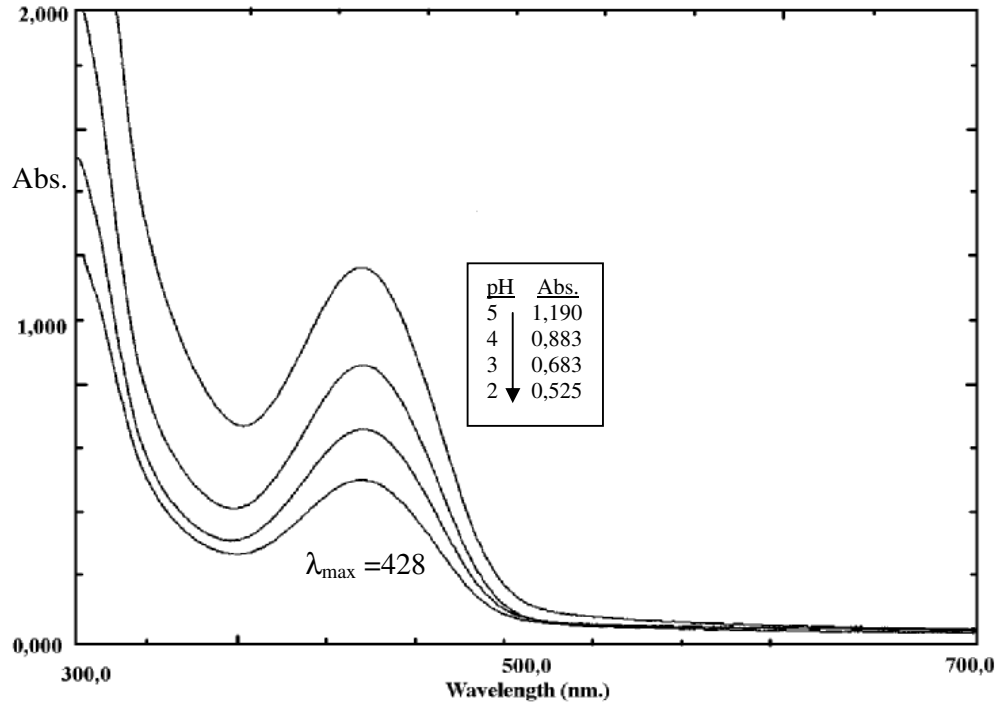
Adsorpsiyon çalışmalarında öncelikle belirli miktarda katı lignin tartılarak hafif alkali ortamda sulu çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu çözeltilere boyarmadde çözeltisi ilave edilerek 45 dakika süreyle bir karıştırıcı ile karıştırıldı, süzülerek ayrılan katı lignin çökeleği ayrıldı ve süzüntüde kalan boyarmadde miktarları absorbansları ölçülerek kalibrasyon eğrilerinden belirlendi. Kör olarak deneme yapılan pH değerindeki boyarmadde çözeltisi absorbans değerleri dikkate alındı. % adsorpsiyon değerleri aşağıdaki formül yardımıyla belirlendi.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{\text{Çözeltiden adsorblanan boyarmadde miktarı}}{\text{Çözeltinin başlangıçtaki boyarmadde miktarı}}$$

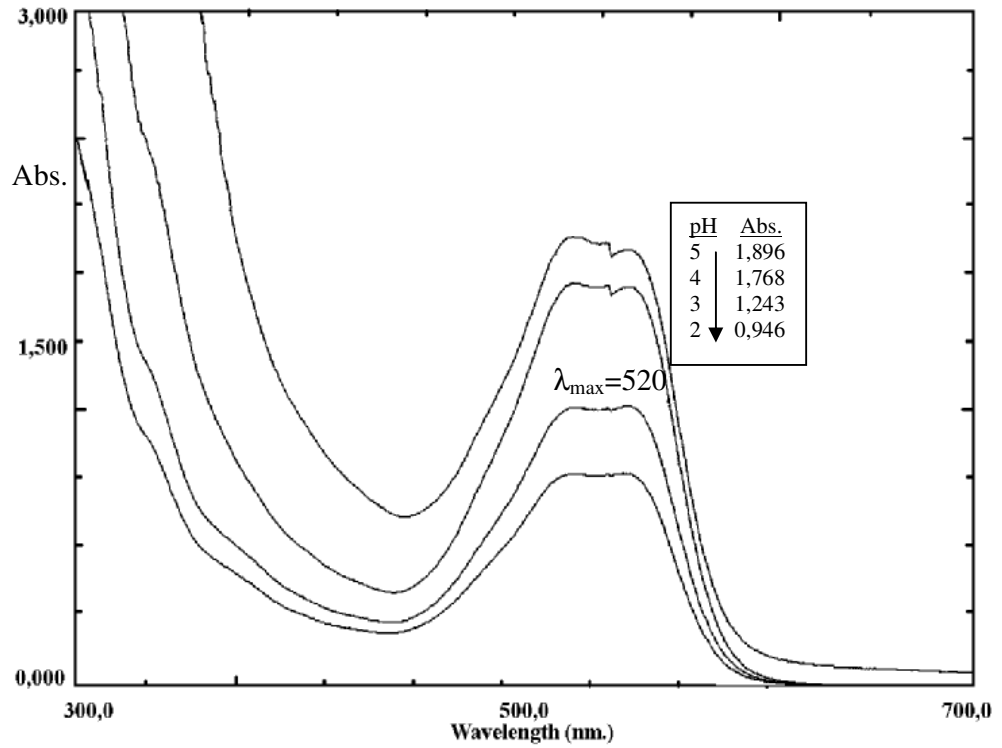
Sırasıyla her bir boyarmadde için elde edilen absorbans yüzdeleri ve izotermeler incelenecektir.

4.2.1. Boyarmaddelerin ligninle adsorpsiyonuna pH etkisi

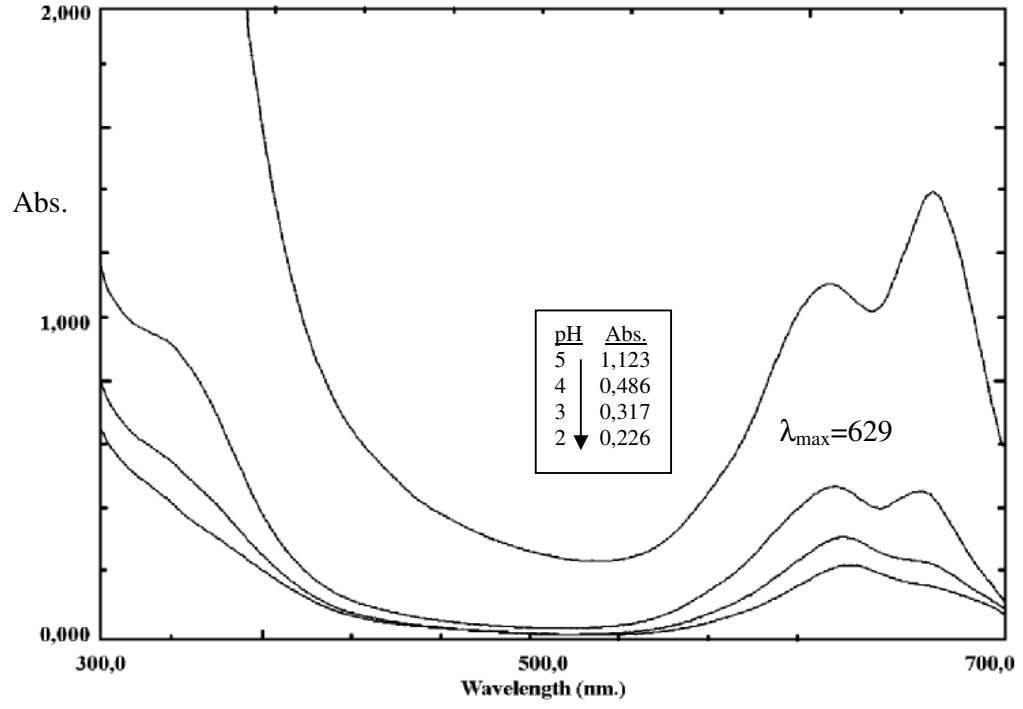
pH=2-5 aralığında Yellow HF4GL'nin 1g/L lignin ile, Şekil 4.14'de, Red HF6BN'nin 2 g/L lignin ile, Şekil 4.15'de, Turquoise Blue HFG'nin 0,5g/L lignin ile Şekil 4.16'da ve Blue R'nin 0,5g/L lignin ile Şekil 4.17'de adsorpsiyonuna ait UV spektrumları ölçüldü. Bu adsorpsiyonlara ait veriler ise Tablo 4.2'de verildi. pH azaldıkça tüm boyarmaddelerin absorbans değerlerinin düştüğü yani adsorpsiyonun arttığı gözlemlendi.



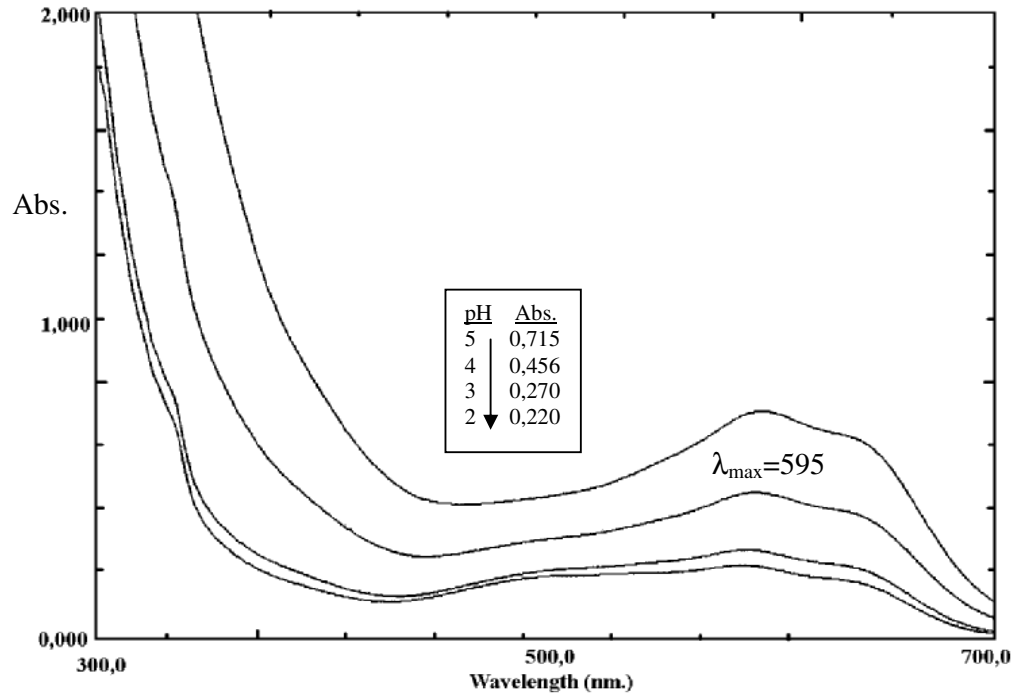
Şekil 4.14. Yellow HF4GL'nin, 1g/L lignin ile pH=2-5 aralığında UV spektrumları



Şekil 4.15. Red HF6BN'nin, 2 g/L lignin ile pH=2-5 aralığında UV spektrumları



Şekil 4.16. Turquoise Blue HFG'nin 0,5 g/L lignin ile pH =2-5 arasında UV spektrumları

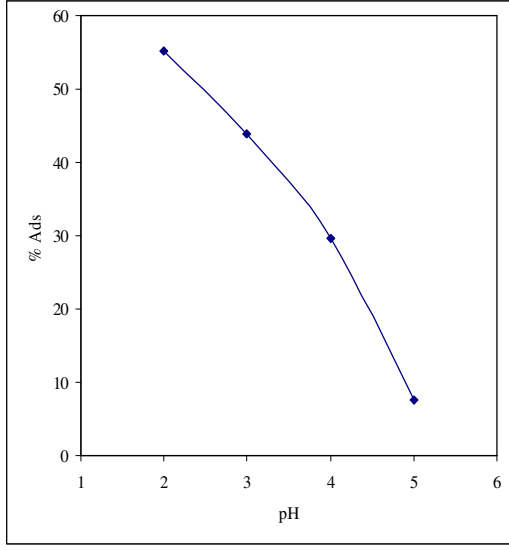


Şekil 4.17. Blue R'nin 0,5 g/L lignin ile pH =2-5 arasında UV spektrumları

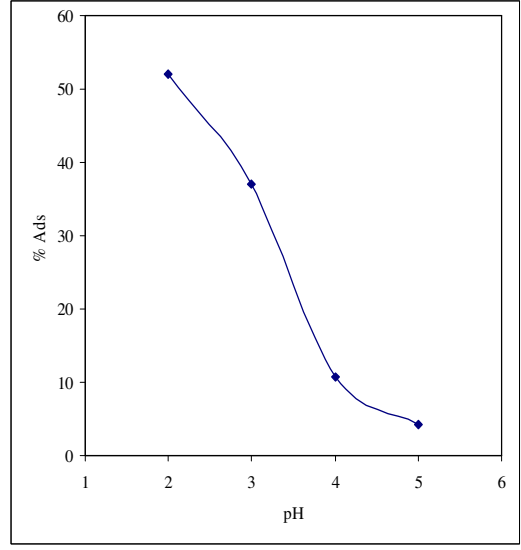
Tablo 4.1. Yellow HF4GL, Red HF6BN, Turquoise Blue HFG ve Blue R'in lignin ile pH:2-5 aralığındaki adsorpsiyon verileri.

	Lig. g/L	λ_{max}	V (cm ³)	pH	C ₀	Abs ₀	Abs _e	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/g)	%TA
Yellow HF4GL	1	428	50	2	0,1	1,55	0,154	44,8	55,2	55%
	1	428	50	3	0,1	1,55	0,277	56,1	43,9	44%
	1	428	50	4	0,1	1,55	0,459	70,4	29,6	30%
	1	428	50	5	0,1	1,55	0,716	92,4	7,6	8%
Red HF6BN	2	520	50	2	0,1	1,971	0,946	48	52	52%
	2	520	50	3	0,1	1,971	1,243	62,9	37,1	37%
	2	520	50	4	0,1	1,971	1,768	89,3	10,7	11%
	2	520	50	5	0,1	1,971	1,896	95,8	4,2	4%
Turquoise Blue HFG	1	629	50	2	0,1	2,51	0,226	14,4	85,6	86%
	1	629	50	3	0,1	2,51	0,317	17,8	82,2	82%
	1	629	50	4	0,1	2,51	0,486	24,1	75,9	76%
	1	629	50	5	0,1	2,51	1,123	47,9	52,1	52%
Blue R	0,5	595	50	2	0,2	1,533	0,525	29,4	170,6	85%
	0,5	595	50	3	0,2	1,533	0,683	44,5	155,5	78%
	0,5	595	50	4	0,2	1,533	0,883	66,9	133,1	67%
	0,5	595	50	5	0,2	1,533	1,123	98,5	101,5	51%

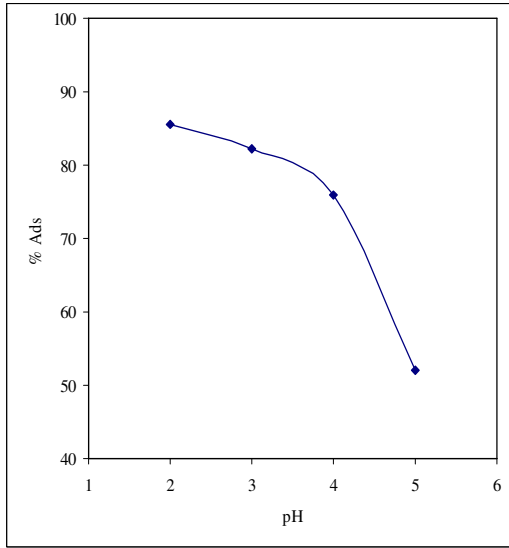
Yellow HF4GL'nin % 55 ve Red HF6BN'nin % 52 adsorpsiyonu için optimum pH:2 belirlendi. pH:2 de Turquoise Blue HFG'nin ve Blue R'nin %85 adsorpsiyonu gözlemlendi. Asit tüketiminin artacağı ve dolayısı ile maliyetin yükseleceği düşünülürse için Turquoise Blue HFG ve Blue R için optimum pH:4 olmalıdır. Bundan sonra yapılan adsorpsiyon deneylerinde bu optimum pH'lar kullanıldı. Adsorpsiyon yüzdelere ait grafikler ise Yellow HF4GL için Şekil 4.18'de, Red HF6BN için Şekil 4.19'da, Turquoise Blue HFG için Şekil 4.20'da ve Blue R için ise Şekil 4.21'de verildi.



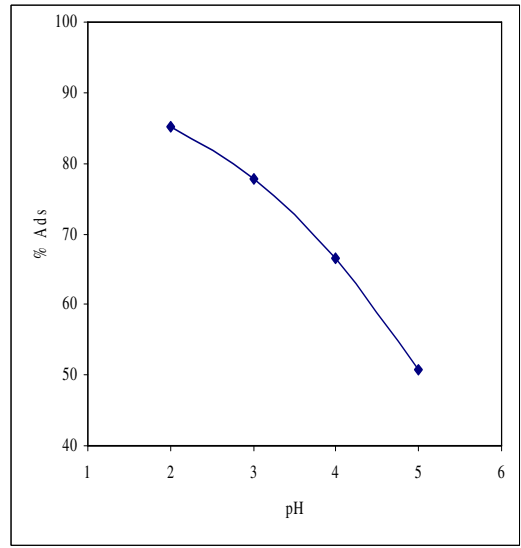
Şekil 4.18. Yellow HF4GL'nin adsorpsiyon yüzdesi pH-ilişkisi



Şekil 4.19. Red HF6BN'nin adsorpsiyon yüzdesi pH-ilişkisi



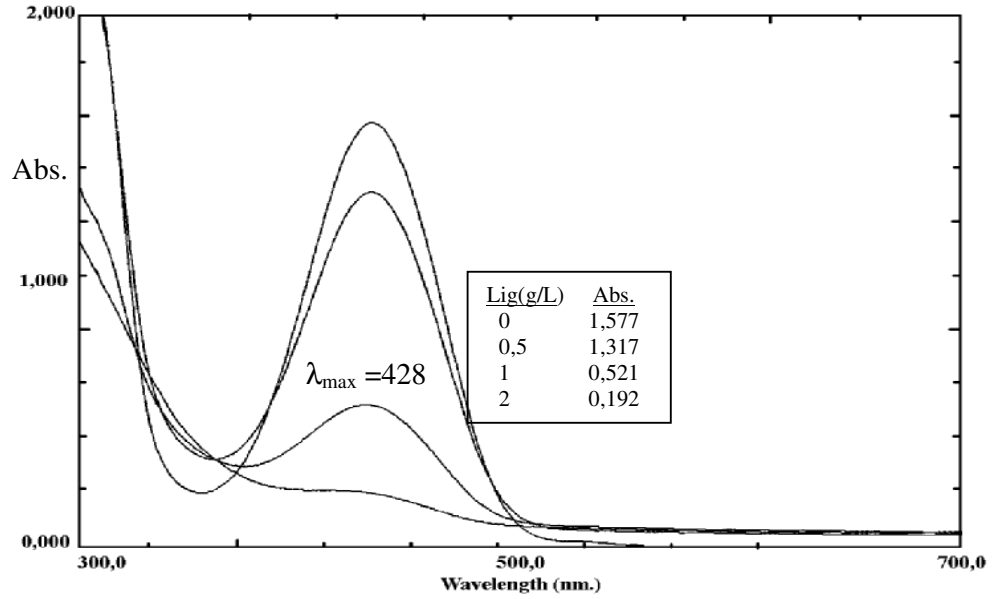
Şekil 4.20. Turquoise Blue HFG'nin adsorpsiyon yüzdesi pH-ilişkisi



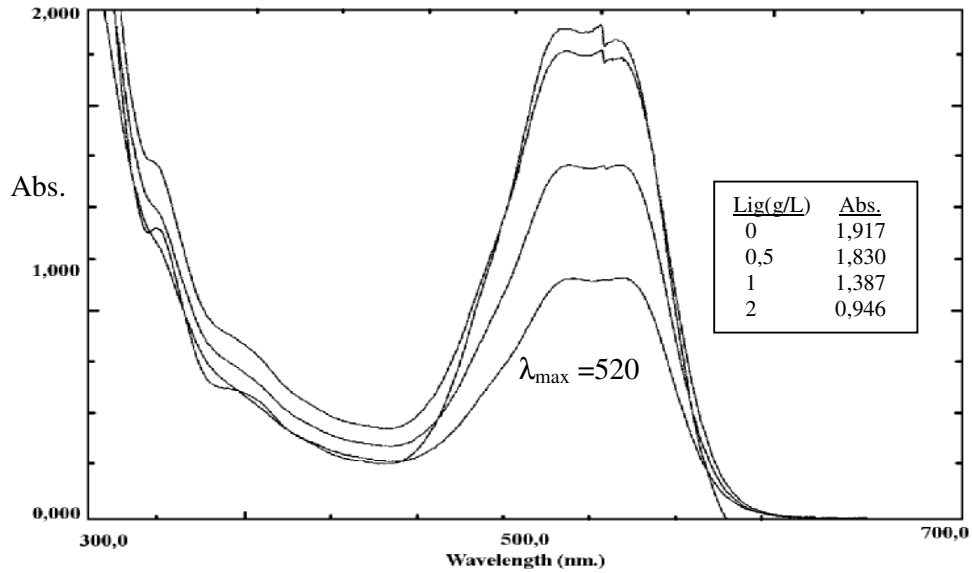
Şekil 4.21. Blue R'nin adsorpsiyon yüzdesi pH-ilişkisi

4.2.2. Boyarmaddelerin optimum pH değerlerinde farklı lignin derişimleri ile adsorpsiyonu

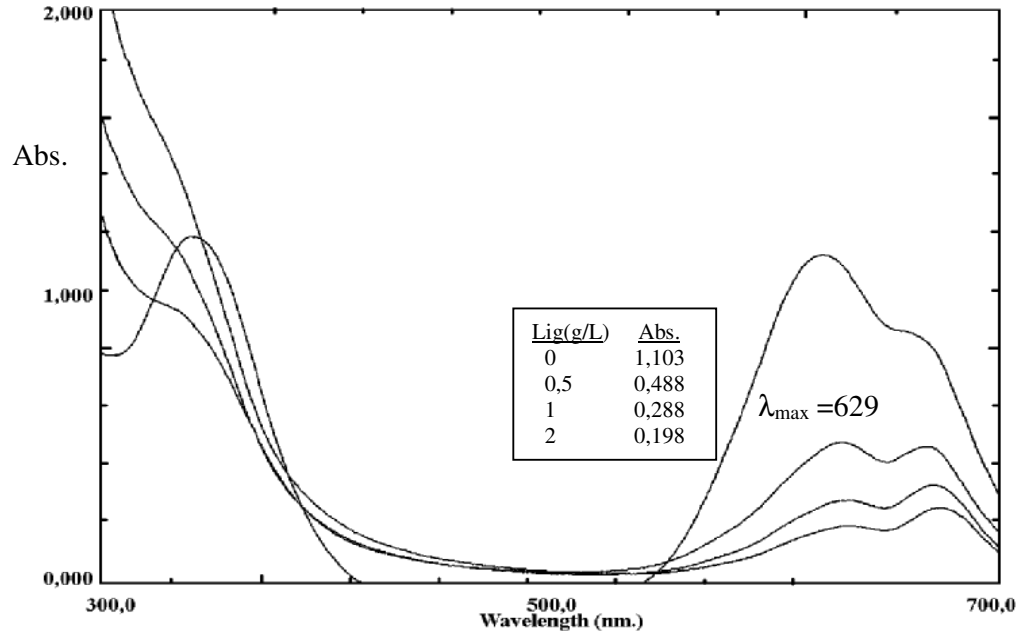
Bu bölümde ayrı ayrı her bir boyarmadde için Şekil 4.22,4.23,4.24 ve 4.25’de; farklı derişimlerdeki lignin ile daha önce belirlenen optimum pH’lardaki adsorpsiyon verimleri incelendi.



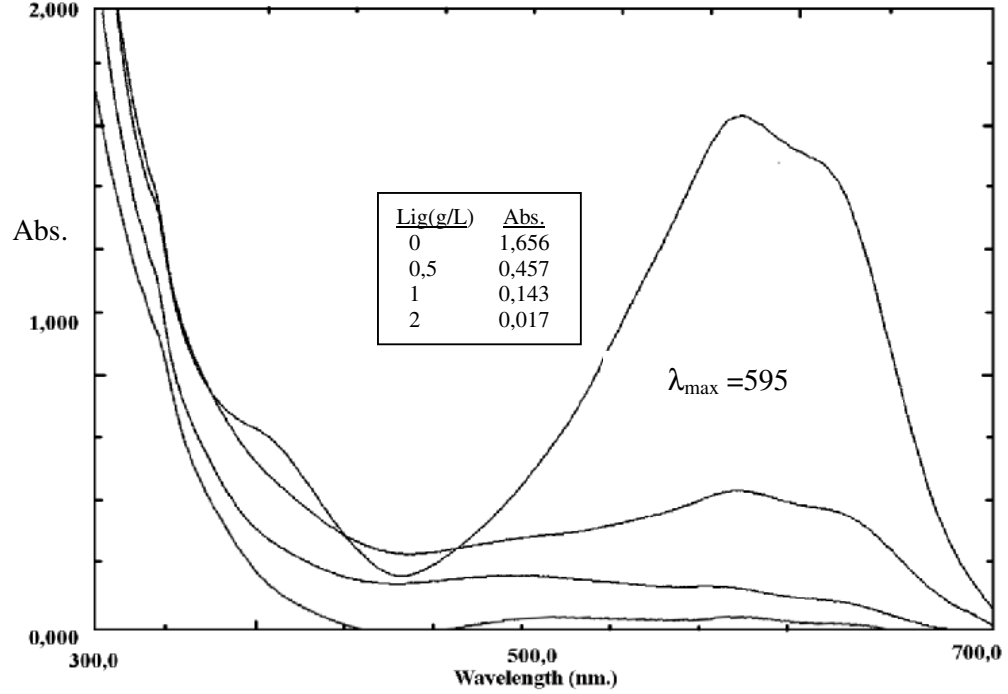
Şekil 4.22. pH:2’de 0,05g/L Yellow HF4GL’nin lignin ile adsorpsiyonu



Şekil 4.23. pH:2’de 0,1g/L Red HF6BN ’nin lignin ile adsorpsiyonu



Şekil 4.24. pH:4'de 0,05g/L Turquoise Blue HFG'nin lignin ile adsorpsiyonu



Şekil 4.25. pH:4'de 0,2 g/L Blue R'nin lignin ile adsorpsiyonu

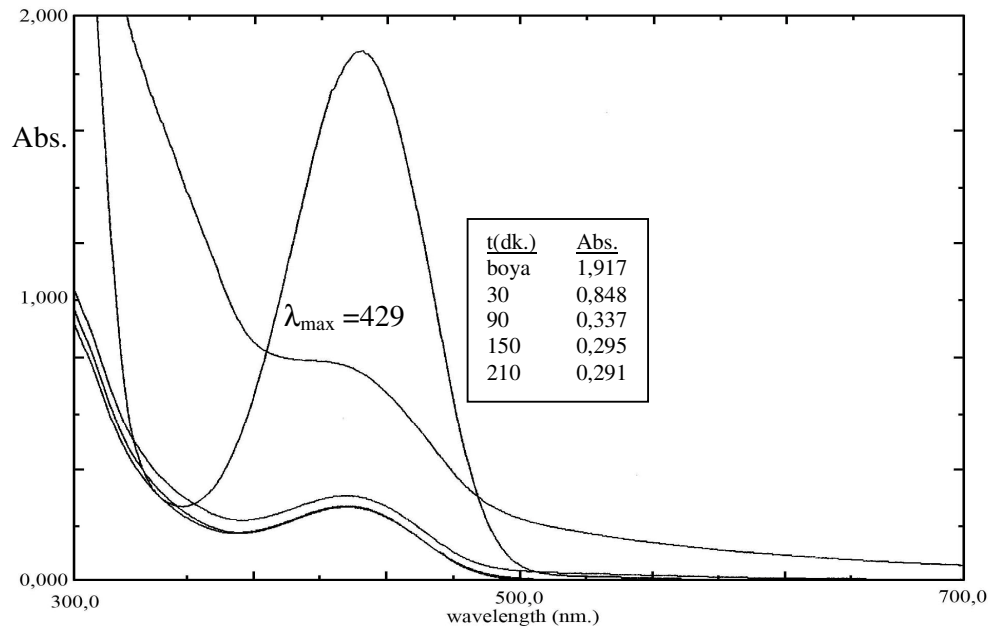
Adsorban olarak kullanılan lignin miktarı arttıkça absorbans değerleri düşmekte ve boyarmaddelerin adsorpsiyonu artmaktadır. Yellow HF4GL ve Red HF6BN için optimum lignin miktarı 1-2g/L; Turquoise Blue HFG ve Blue R için optimum lignin miktarı 0,5-1 g/L olarak belirlendi.

4.2.3 Adsorpsiyon süresinin boyarmaddelerin adsorpsiyonuna etkisi

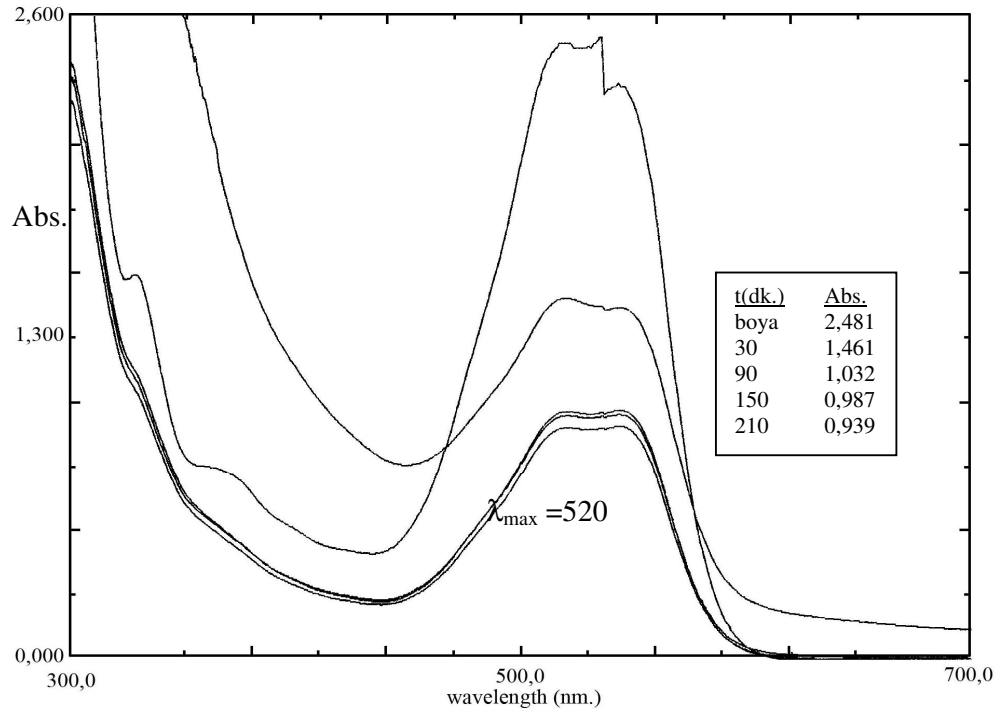
Bu bölümde sabit miktarlarda lignin ve boyarmadde içeren çözeltilerin daha önce belirlenen optimum pH değerlerindeki adsorpsiyonun zamanla değişimi her bir boyarmadde için ayrı ayrı sırasıyla incelendi. Blue R boyarmaddesinde adsorpsiyonun verimi % 100 adsorpsiyon olduğu için zamana karşı adsorpsiyonu incelenmemiştir.

pH ayarı yapıldıktan hemen sonra adsorpsiyon başlamış, 30, 90, 150 ve 210 dakika sonra absorbans değerlerini ölçülmüştür. Yellow HF4GL'in Şekil 4.26'da, Red HF6BN'in Şekil 4.27'de ve Turquoise Blue HFG'in Şekil 4.28'de lignin ile adsorpsiyonuna sürenin etkisi verildi. Tüm boyarmaddelerin lignin ile adsorpsiyonu pH ayarı yapıldıktan yaklaşık 90 dakika sonra dengeye gelmiştir. Optimum adsorpsiyon süresi 90 dakikadır.

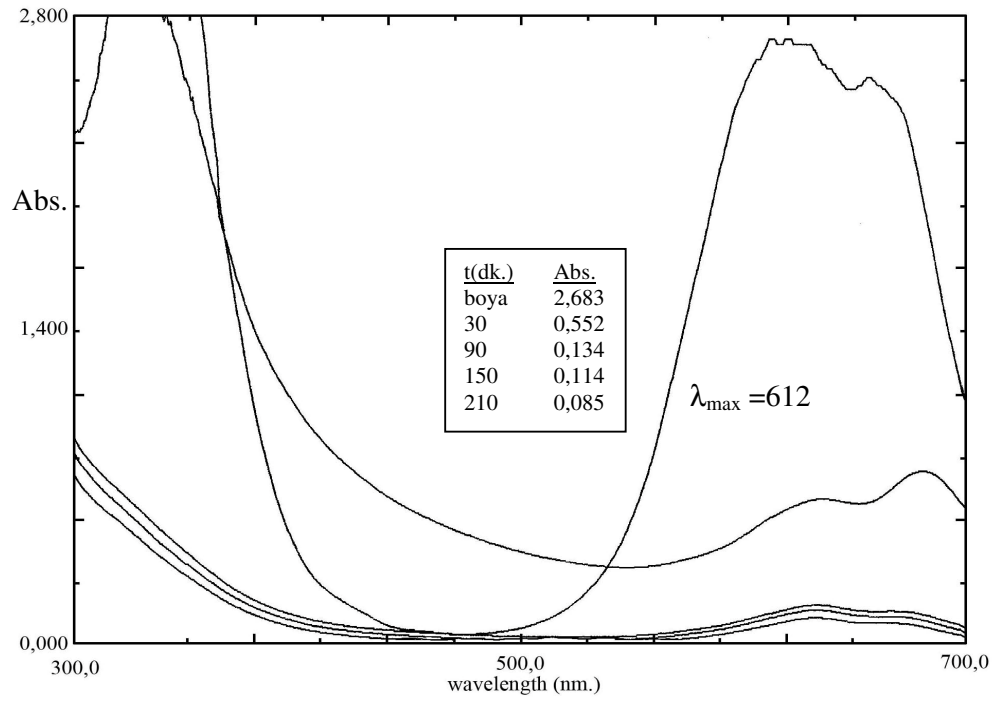
Şekillerde 0,1 g/L boya çözeltilerine ait absorbans değerleri; boyarmaddelerin 1g/L lignin ile adsorpsiyonu sonrasındaki absorbans değerleri ile karşılaştırıldı.



Şekil 4.26. Sürenin Yellow HF4GL'nin lignin ile adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 4.27. Sürenin Red HF6BN 'nin lignin ile adsorpsiyonuna etkisi



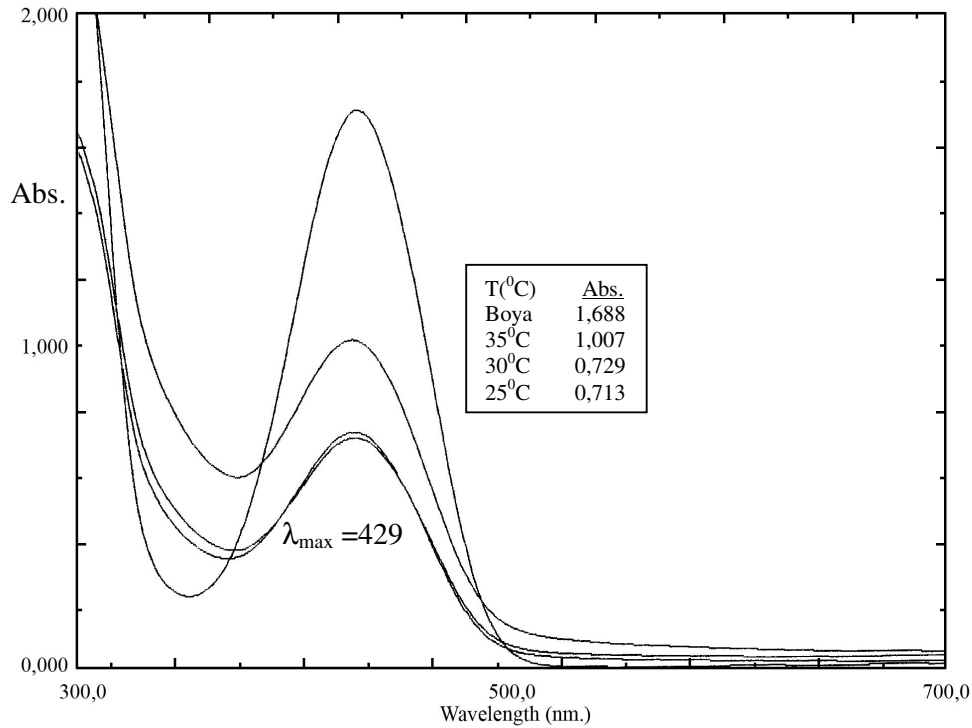
Şekil 4.28. Sürenin Turquoise Blue HFG'nin lignin ile adsorpsiyonuna etkisi

4.2.4. Boyarmaddelerin adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

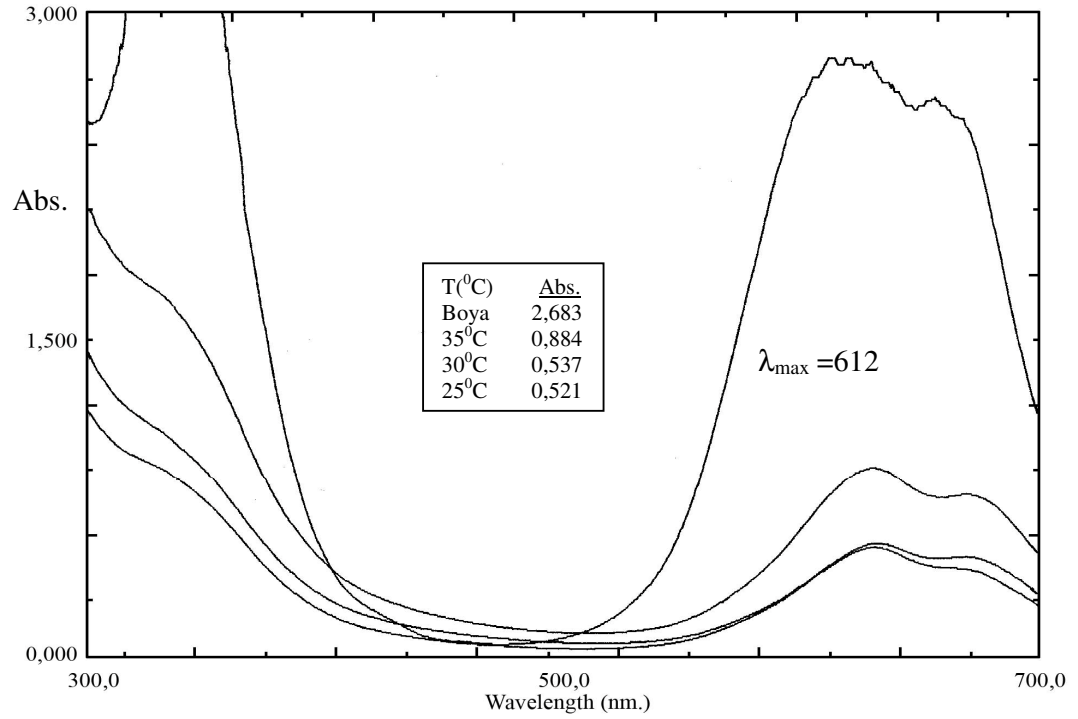
Bu bölümde sabit miktarlarda lignin ve boyarmadde içeren çözeltilerin daha önce belirlenen optimum pH değerlerinde sıcaklık ile adsorpsiyon veriminin değişip değişmediği araştırıldı. Karakteristik özellikleri aynı olan Yellow HF4GL ve Red HF6BN'i temsilen Yellow HF4GL, Turquoise Blue HFG ve Blue R'i temsilen Turquoise Blue HFG seçildi. Seçilen iki boyarmaddenin lignin ile adsorpsiyon verileri incelendi.

pH ayarı yapıldıktan 1 saat sonra 25⁰C, 30⁰C, 35⁰C de Yellow HF4GL ile Turquoise Blue HFG'in absorbans değerleri ölçüldü.

Şekil 4.29'de 0,1 g/L derişiminlerdeki Yellow HF4GL ve Şekil 4.30'da Turquoise Blue HFG'nin 1,5 g/L lignin ile optimum pH değerinde (pH:3) yapılan deneylerde; pH ayarı yapıldıktan 1 saat sonra 25⁰C, 30⁰C ve 35⁰C'de absorbans değerleri ölçülmüştür. Şekillerde görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla absorbans değerinin artması adsorpsiyonun sıcaklık ile ters orantılı olduğunu gösterir. Enerji maliyeti göz önünde bulundurulursa optimum sıcaklık oda sıcaklığıdır.



Şekil 4.29. pH:3'de Yellow HF4GL'nin lignin ile adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi



Şekil 4.30. pH:3’de Turquoise Blue HFG’nin lignin ile adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

4.3. Boyarmaddelere Ait Adsorpsiyon İzotermeleri

4.3.1. Yellow HF4GL adsorpsiyon izotermeleri

Lignin ile Yellow HF4GL adsorpsiyon verileri Tablo 4.3’de, adsorpsiyon izotermi Şekil 4.31’de, adsorpsiyona ait Langmuir doğrusu Şekil 4.32’de Freundlich doğrusu Şekil 4.33’de ve Dubinin-Raduchkevich doğrusu ise Şekil 4.34’de verilmektedir.

Tablo 4.2. Lignin ile Yellow HF4GL’in adsorpsiyon verileri.

	Lig. g/L	λ_{max}	V (cm ³)	pH	C ₀	Abs ₀	Abs _e	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/g)	%TA
Yellow HF4GL	1,5	428	50	2	25	0,407	0,001	2,2	17,8	89%
	1,5	428	50	2	50	0,823	0,109	15,1	34,9	70%
	1,5	428	50	2	100	1,550	0,648	53,6	46,4	46%
	1,5	428	50	2	200	2,872	1,922	144,7	55,3	28%

Şekil 4.32'de Langmuir doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,0172x+0,1532$ denkleminde Q (tek tabaka adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi) ve b (sorpsiyon enerjisine bağlı bir sabit) hesaplandı. Yellow HF4GL'nin molekül ağırlığı 834 g/mol alındığında;

Sorpsiyon kapasitesi $Q = 1/0,0172/834 = 0,06971$ mol/g ve

Sorpsiyon sabiti $b = 1/(0,06931 \times 0,1404) = 93,6$ L/g elde edildi.

Şekil 4.33'de Freundlich doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,2729x+1,0054$ denkleminde $1/n$ ve C_m değerleri hesaplandı. $1/n$ heterojenite faktörü C_m ise adsorpsiyon kapasitesidir (tek tabaka adsorpsiyonu için maksimum sorpsiyon kapasitesi).

$\log C_m = 1,0054$

Sorpsiyon kapasitesi $C_m = 10,3 / 834 = 0,012146$ yani 12,15 mmol / g olur.

Sorpsiyon yoğunluğu ise $1/n = 1/0,2729 = 3,66$ olarak bulundu.

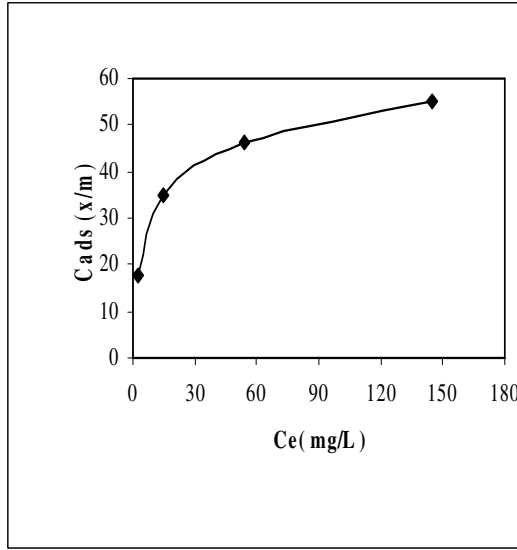
Şekil 4.34'de Dubinin-Raduchkevich doğrusunda elde ettiğimiz;

$y = -2,07E-09x + 1,55E+01$ denkleminde β ve X_m hesaplandı. X_m maksimum iyon değişim kapasitesi, β ise adsorplanan maddeye has sabittir. Hesaplanan β değeri kullanılarak E adsorpsiyon enerjisi $E = 1/(2\beta)^{1/2}$ denklemi yardımı ile hesaplandı.

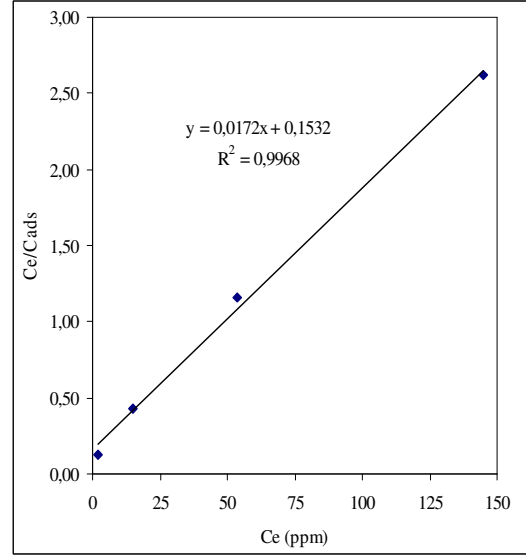
Adsorpsiyon enerjisi ;

$E = 1 / (2 \times -2,07E-09)^{1/2} = 15.541$ j/mol = 15,54 kJ/mol olarak bulundu.

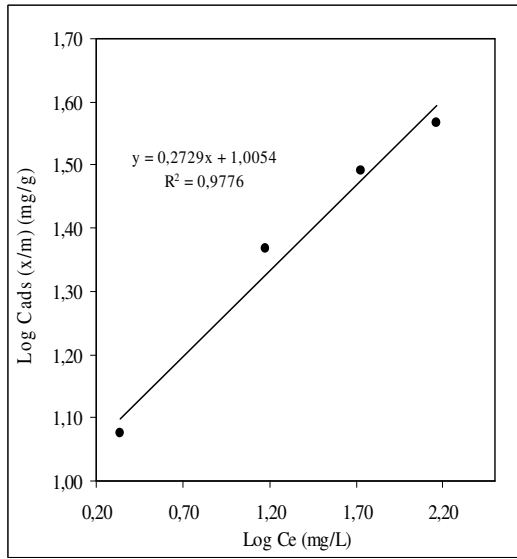
Elde edilen verilerden Yellow HF4GL'in lignin ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Raduchkevich adsorpsiyon izotermine uyduğu, ayrıca adsorpsiyon enerjisinin 8 kJ/mol değerinden daha büyük olmasının olayın kimyasal adsorpsiyon karakteri taşıdığı söylenebilir.



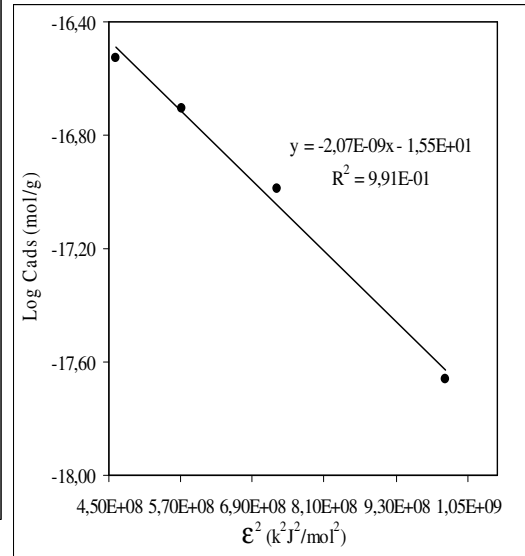
Şekil 4.31. Lignin ile Yellow HF4GL'in adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.32. Lignin ile Yellow HF4GL'in Langmuir doğrusu



Şekil 4.33. Lignin ile Yellow HF4GL'in Freundlich doğrusu



Şekil 4.34. Lignin ile Yellow HF4GL'in Dubinin-Raduchkevich doğrusu

4.3.2. Red HF6BN Adsorpsiyon İzotermi

Lignin ile Red HF6BN adsorpsiyon verileri Tablo 4.4'de, adsorpsiyon izotermi Şekil 4.35'de, adsorpsiyona ait Langmuir doğrusu Şekil 4.36'da Freundlich doğrusu Şekil 4.37'de ve Dubinin-Raduchkevich doğrusu ise Şekil 4.38'de verilmektedir.

Tablo 4.3. Lignin ile Red HF6BN'in adsorpsiyon verileri.

	Lig. g/L	λ_{\max}	V (cm ³)	pH	C ₀	Abs ₀	Abs _e	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/g)	%TA
Red HF6BN	1,5	520	50	2	25	0,457	0,014	2,7	22,3	89%
	1,5	520	50	2	50	0,968	0,289	16,7	33,3	67%
	1,5	520	50	2	100	1,887	1,095	57,6	42,4	42%
	1,5	520	50	2	200	3,9113	2,985	153,6	46,4	23%

Şekil 4.36'de Langmuir doğrusunda elde ettiğimiz; $y=0,0209x + 0,1188$ denkleminde; Q (Tek tabaka adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi) ve b (sorbsiyon enerjisine bağlı bir sabit) hesaplandı. Red HF6BN'in molekül ağırlığı 1141 g/mol olarak alındığında;

Sorbsiyon kapasitesi $Q = 1/0,0209/1141 = 0,04193$ mol/g,

Sorpsiyon sabiti $b = 1/(0,04193 \times 0,1188) = 200,7$ L/g olarak bulundu.

Şekil 4.37'de Freundlich doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,1861x+1,1044$ denkleminde $1/n$ ve C_m değerleri hesaplandı.

$\log C_m = 1,1044$

Sorpsiyon kapasitesi $C_m = 12,7 / 1141 = 0,01115$ yani 11,15 mmol / g

Sorpsiyon yoğunluğu değeri $1/n = 1 / 0,1861 = 5,37$ olarak bulundu.

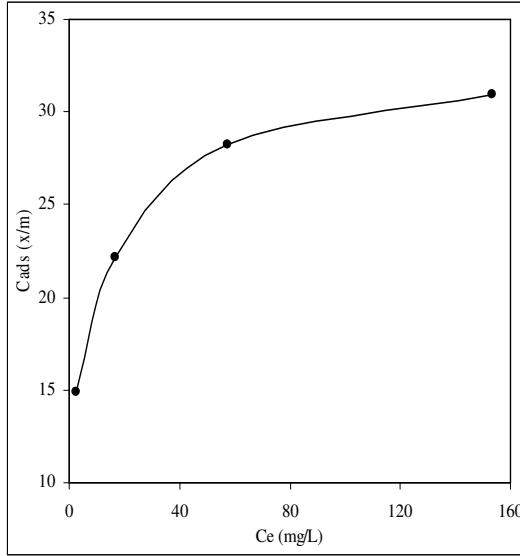
Şekil 4.38'de Dubinin-Raduchkevich doğrusundan $y=-1,39E-09x + 1,63E+01$ değeri β ve X_m denklemleri elde edildi.

Adsorpsiyon enerjisi ;

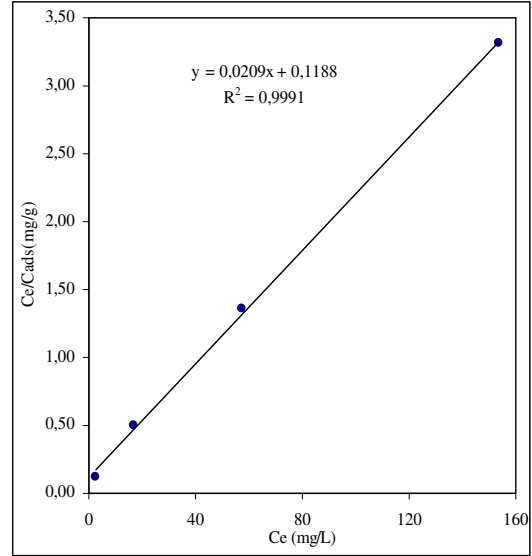
$E = 1 / (2x-1,39E-09)^{1/2} = 10,091$ j/mol = 10,1 kj/mol olarak bulundu.

Elde edilen verilerden Red HF6BN'nin lignin ile adsorpsiyonunun bir önceki boyarmaddede olduğu gibi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Raduchkevich

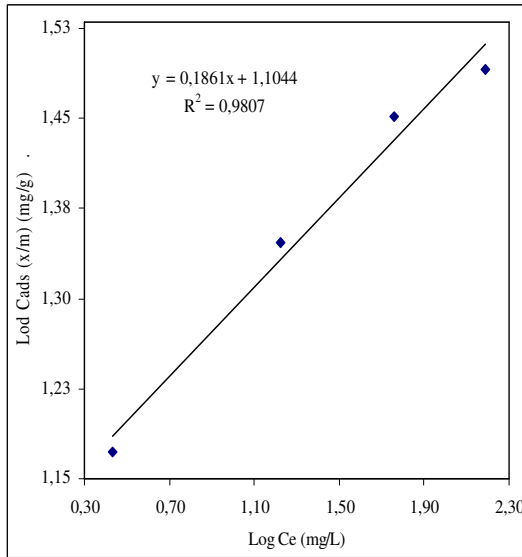
adsorpsiyon izotermine uyduğu, ayrıca adsorpsiyon enerjisinin 8 kJ/mol değerinden daha büyük olmasının olayın kimyasal adsorpsiyon karakteri taşıdığı söylenebilir.



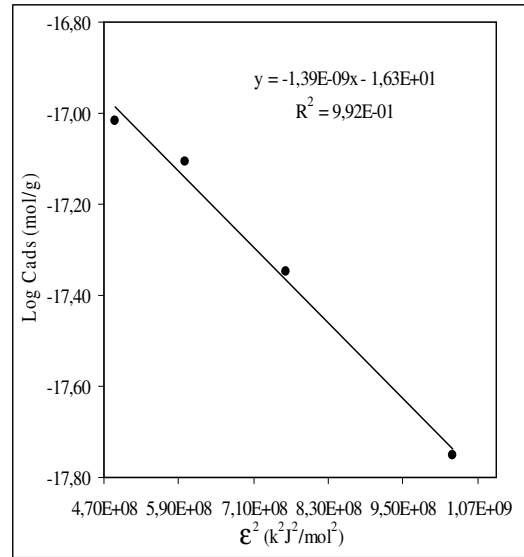
Şekil 4.35. Lignin ile Red HF6BN'in adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.36. Lignin ile Red HF6BN'in Langmuir doğrusu



Şekil 4.37. Lignin ile Red HF6BN'in Freundlich doğrusu



Şekil 4.38. Lignin ile Red HF6BN'in Dubinin-Raduchkevich doğrusu

4.3.3. Turquoise Blue HFG'nin adsorpsiyon izotermi

Lignin ile Turquoise Blue HFG'nin adsorpsiyon verileri Tablo 4.5'de, adsorpsiyon izotermi Şekil 4.39'da, adsorpsiyona ait Langmuir doğrusu Şekil 4.40'da, Freundlich doğrusu Şekil 4.41'de ve Dubinin-Raduchkevich doğrusu ise Şekil 4.42'de verilmektedir.

Tablo 4.4. Lignin ile Turquoise Blue HFG'in adsorpsiyon verileri.

	Lig. g/L	λ_{max}	V (cm ³)	pH	C ₀	Abs ₀	Abs _e	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/g)	%TA
Turquoise Blue HFG	1	629	50	4	25	0,507	0,001	3,5	21,5	86%
	1	629	50	4	50	1,188	0,085	9,1	40,9	82%
	1	629	50	4	100	2,515	0,480	23,9	76,1	76%
	1	629	50	4	200	4,000	2,055	82,8	117,2	59%

Şekil 4.40'de Langmuir doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,0067x + 0,1508$ denkleminde Turquoise Blue HFG'in molekül ağırlığı 1155 g/mol olarak alındığında;

Sorbsiyon Kapasitesi $Q = 1/0,0067/1155 = 0,12922$ mol/g olarak,

Sorpsiyon sabiti $b = 1/(0,12922 \times 0,1508) = 51,3$ L/g elde edildi.

Şekil 4.41'de Freundlich doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,5403x + 1,0753$ denkleminde $1/n$ ve C_m değerleri hesaplandı. $\log C_m = 1,0753$

Sorpsiyon kapasitesi, $C_m = 11,9 / 1155 = 0,013$ yani 13 mmol / g

Sorpsiyon yoğunluğu, $1/n = 1/0,5403 = 1,85$ olarak bulundu.

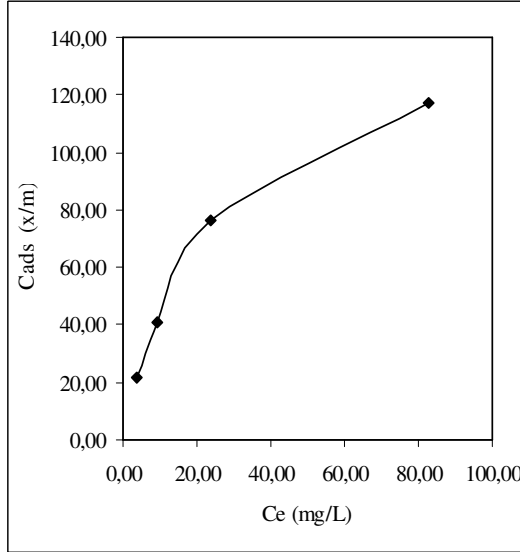
Şekil 4.42'de Dubinin-Raduchkevich doğrusunda elde ettiğimiz

$y=-4,05E-09x - 1,38E+01$ denkleminde β ve X_m değerleri hesaplandı.

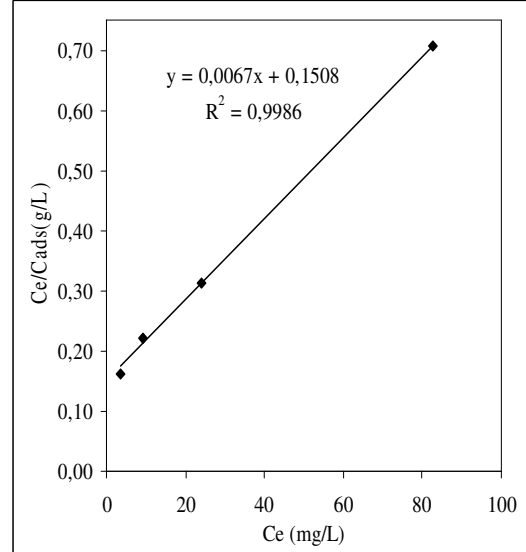
Adsorpsiyon enerjisi ;

$E = 1 / (2 \times -4,05E-09)^{1/2} = 11.111$ j/mol = 11,11 kJ/mol olarak bulundu.

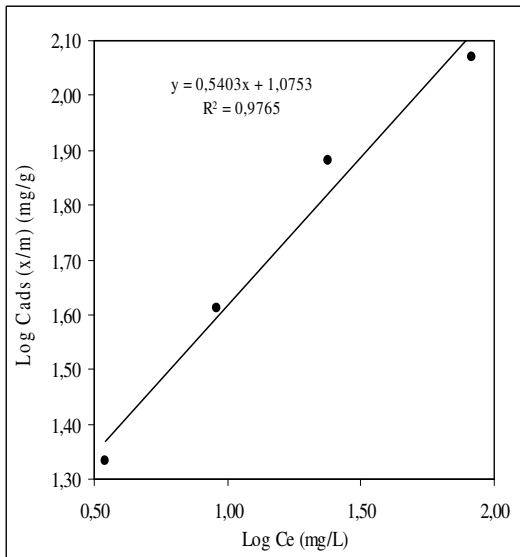
Elde edilen verilerden Turquoise Blue HFG'in adsorpsiyonunun önceki boyarmaddelerden farklı olarak en iyi Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyduğu ve Dubinin-Raduchkevich ve Freundlich izoterminde ise daha az uyum gösterdiği, ayrıca adsorpsiyon enerjisinin 8 kJ/mol değerinden daha büyük olmasının olayın kimyasal adsorpsiyon karakteri taşıdığı söylenebilir.



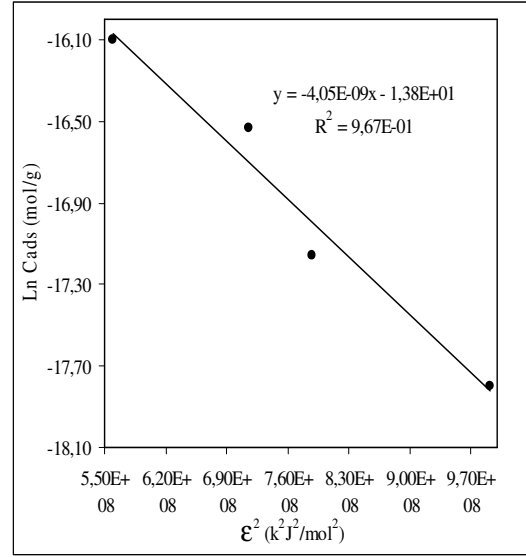
Şekil 4.39. Lignin ile Turquoise Blue HFG'in adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.40. Lignin ile Turquoise Blue HFG'in Langmuir doğrusu



Şekil 4.41. Lignin ile Turquoise Blue HFG'in Freundlich doğrusu



Şekil 4.42. Lignin ile Turquoise Blue HFG'in Dubinin-Raduchkevich doğrusu

4.3.4. Blue R'nin adsorpsiyon izotermleri

Lignin ile Blue R'in adsorpsiyon verileri Tablo 4.6'de, adsorpsiyon izotermi Şekil 4.43'de, adsorpsiyona ait Lagmuir doğrusu Şekil 4.44'de, Freundlich doğrusu Şekil 4.45'de ve Dubinin-Raduchkevich doğrusu ise Şekil 4.46'da verilmektedir.

Tablo 4.5. Lignin ile Blue R'nin adsorpsiyon verileri

	Lig. g/L	λ_{max}	V (cm ³)	pH	C ₀	Abs ₀	Abs _e	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/g)	%TA
Blue R	0,5	595	50	2	200	1,533	0,162	30,4	169,6	85%
	0,5	595	50	3	400	2,635	0,492	71,0	329	82%
	0,5	595	50	4	600	4,000	1,224	160,9	439	73%
	0,5	595	50	5	800	4,000	2,420	307,9	492	61%

Şekil 4.44'de Langmuir doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,0016x+0,1123$ denkleminden; Blue R'nin molekül ağırlığı 628 g/mol olarak alınarak;

Sorbsiyon Kapasitesi, $Q = 1/0,0016/628 = 0,99522$ mol/g

Sorpsiyon sabiti $b = 1/(0,99522 \times 0,1123) = 8,95$ L/g olarak bulundu.

Şekil 4.45'de Freundlich doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,4557x+1,6055$ denkleminden; $1/n$ ve C_m değerleri hesaplandı. $\log C_m = 1,6055$

Sorpsiyon kapasitesi, $C_m = 40,32 / 628 = 0,064$ yani 64 mmol / g

Sorpsiyon yoğunluğu, $1/n = 1/0,5403 = 2,19$ olarak bulundu.

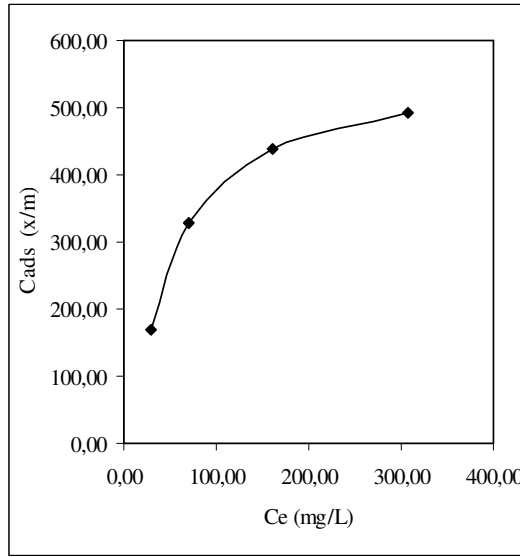
Şekil 4.46'de Dubinin-Raduchkevich doğrusunda elde ettiğimiz

$y=-4,26E-09x+ 1,24E+01$ denkleminden β ve X_m değerleri hesaplandı.

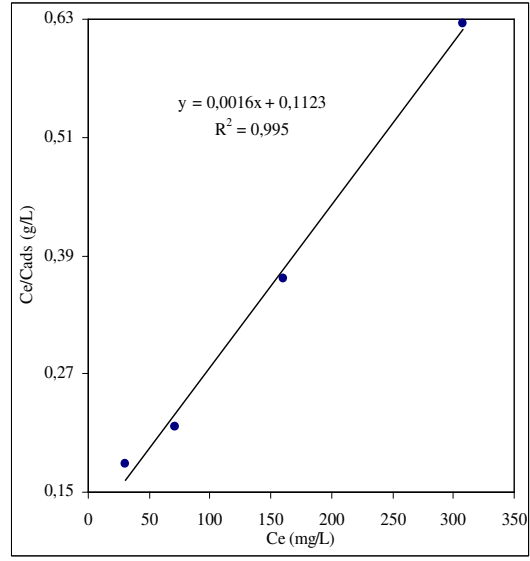
Adsorpsiyon enerjisi ;

$E = 1 / (2 \times -4,26E-09)^{1/2} = 10.833$ j/mol = 10,83 kj/mol olarak bulundu.

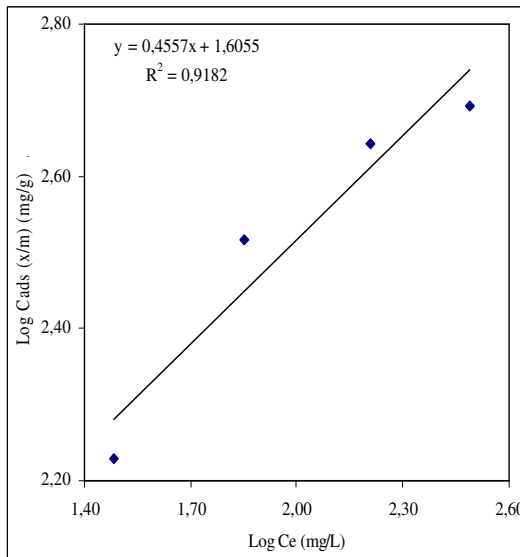
Elde edilen verilerden Blue R'nin adsorpsiyonunun bir önceki boyarmaddeye benzer şekilde en iyi Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyduğu ve Dubinin-Raduchkevich ve Freundlich izoterminde ise daha az uyum gösterdiği, ayrıca adsorpsiyon enerjisinin 8 kJ/mol değerinden daha büyük olmasının olayın kimyasal adsorpsiyon karakteri taşıdığı söylenebilir.



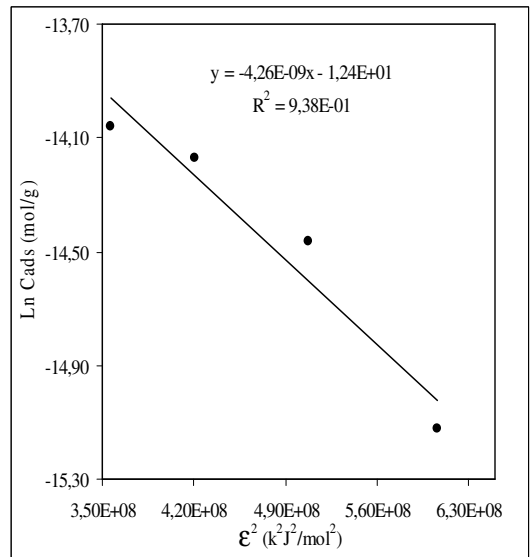
Şekil 4.43. Lignin ile Blue R'nin adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.44. Lignin ile Blue R'nin Langmuir doğrusu



Şekil 4.45. Lignin ile Blue R'nin Freundlich doğrusu

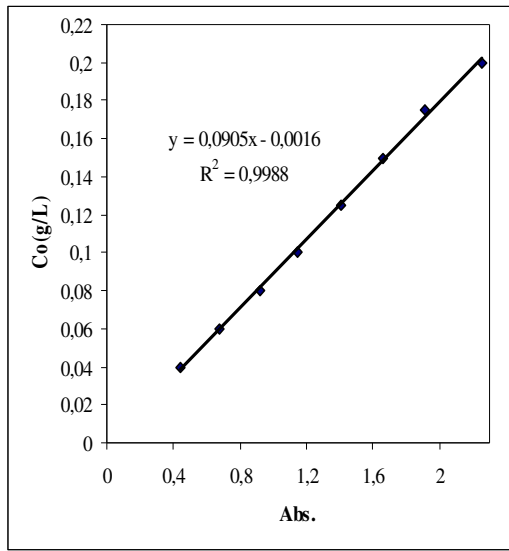


Şekil 4.46. Lignin ile Blue R'nin Dubinin-Raduchkevich doğrusu

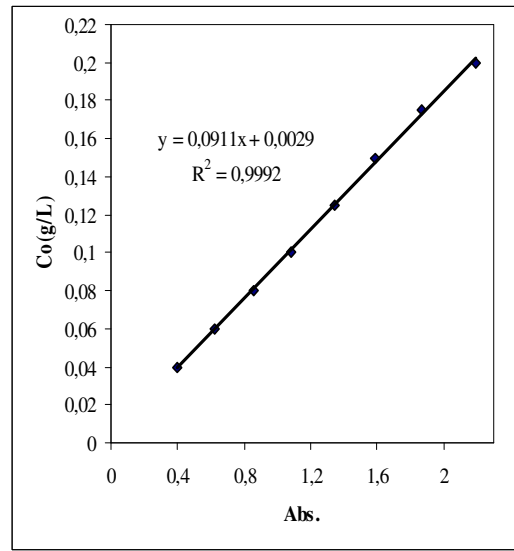
4.3.5. İkili boyarmadde karışımının adsorpsiyonu

Çalışmanın bu bölümünde derişim olarak yarı yarıya (örnek: 100 mg/L de her boyarmaddeden 50şer mg/L) kullanılarak Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının UV spektrumları ölçüldü ve $\lambda=428$ nm ve $\lambda=520$ nm dalga boylarında absorbands değerleri ile önce kalibrasyon doğruları sonra izotermeleri oluşturuldu. pH değeri 2 alındı.

Lignin ile Yellow HF4GL ve Red HF6BN'nin ikili karışımının $\lambda=428$ nm ve $\lambda=519$ nm'de kalibrasyon doğruları Şekil 4.47 ve 4.48'de adsorpsiyon verileri de Tablo 4.7'de, verildi. Ayrıca $\lambda=428$ nm'de adsorpsiyon izotermi Şekil 4.49'de adsorpsiyona ait Lagmuir doğrusu Şekil 4.50'da, Freundlich doğrusu Şekil 4.51'de ve Dubinin-Raduchkevich doğrusu ise Şekil 4.52'de verilmektedir.



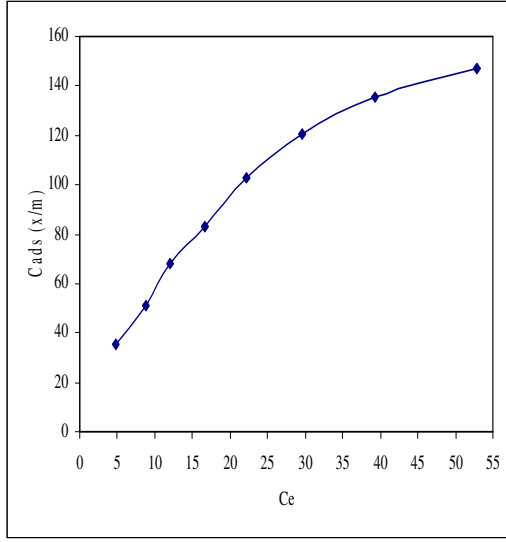
Şekil 4.47. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının kalibrasyon doğrusu ($\lambda= 428$)



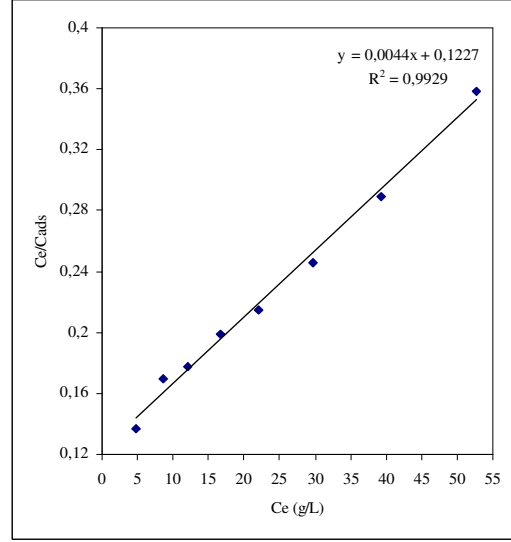
Şekil 4.48. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının kalibrasyon doğrusu ($\lambda=519$)

Tablo 4.6. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının pH:2 de adsorpsiyonu ($\lambda= 428$ ve $\lambda= 519$)

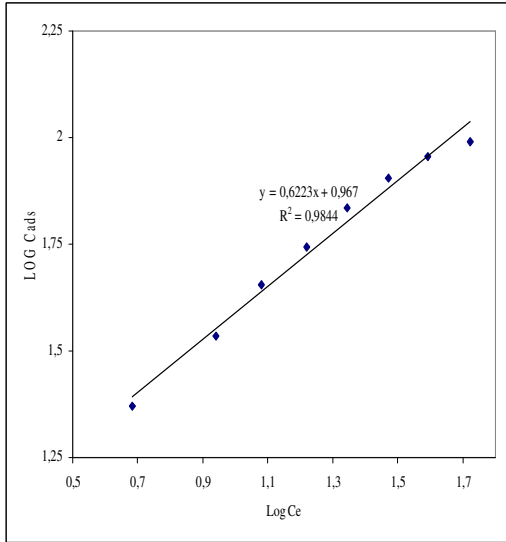
	Lig. g/L	λ_{\max}	V (cm ³)	pH.	C ₀	Abs ₀	Abs _e	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/g)	%TA
Yellow HF4GL	1,5	428	50	2	40	0,446	0,071	4,8	35,1	87,9
	1,5	428	50	2	60	0,676	0,114	8,7	51,2	85,4
	1,5	428	50	2	80	0,916	0,151	12,0	67,9	84,9
	1,5	428	50	2	100	1,145	0,201	16,5	83,4	83,4
	1,5	428	50	2	125	1,41	0,262	22,1	102,8	82,3
	1,5	428	50	2	150	1,662	0,345	29,6	120,3	80,2
	1,5	428	50	2	175	1,912	0,451	39,2	135,7	77,5
	1,5	428	50	2	200	2,251	0,601	52,7	147,2	73,6
Red HF6BN	1,5	519	50	2	40	0,401	0,062	8,5	31,4	78,6
	1,5	519	50	2	60	0,625	0,134	15,1	44,8	74,8
	1,5	519	50	2	80	0,86	0,235	24,3	55,6	69,6
	1,5	519	50	2	100	1,078	0,340	33,8	66,1	66,1
	1,5	519	50	2	125	1,346	0,483	46,9	78,0	62,4
	1,5	519	50	2	150	1,589	0,647	61,8	88,1	58,7
	1,5	519	50	2	175	1,867	0,856	80,8	94,1	53,7
	1,5	519	50	2	200	2,189	1,139	106,6	93,3	46,6



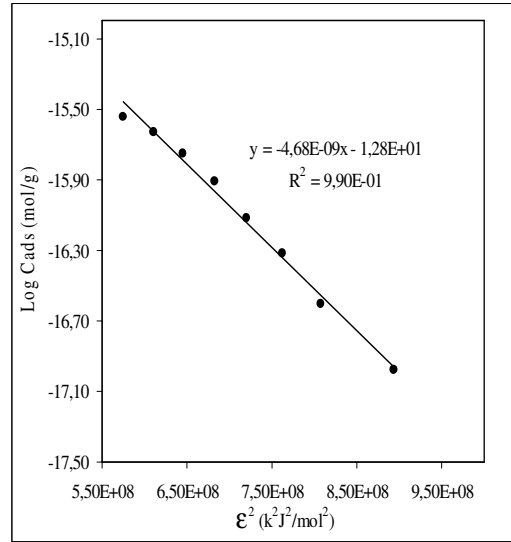
Şekil 4.49. Yel HF4GL ve Red HF6BN karışımının adsorpsiyon izotermi($\lambda= 428$)



Şekil 4.50. Yel HF4GL ve Red HF6BN karışımının Langmuir doğrusu($\lambda= 428$)



Şekil 4.51. Yel HF4GL ve Red HF6BN karışımının Freundlich doğrusu($\lambda= 428$)



Şekil 4.52. Yel HF4GL ve Red HF6BN karışımının Dubinin-Raduchkevich doğrusu($\lambda= 428$)

$\lambda=428$ nm'de

Şekil 4.50'de Langmuir doğrusunda elde ettiğimiz

$y=0,0044x + 0,1227$ denkleminde; $\lambda=428$ nm'de absorpsiyon değeri okunan Yellow HF4GL boyarmaddesinin molekül ağırlığı 834 g/mol olarak alınarak;

Sorpsiyon Kapasitesi, $Q = 1/0,0044/834 = 0,27251$ mol/g

Sorpsiyon sabiti $b = 1/(0,27251 \times 0,1227) = 29,90$ L/g olarak bulundu.

Şekil 4.51'de Freundlich doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,6223x + 0,967$ denkleminde;

$1/n$ ve C_m değerleri hesaplandı.

$\log C_m = 0,967$

Sorpsiyon kapasitesi, $C_m = 9,27 / 834 = 0,011$ yani 11 mmol / g

Sorpsiyon yoğunluğu, $1/n = 1/0,6223 = 1,606$ olarak bulundu.

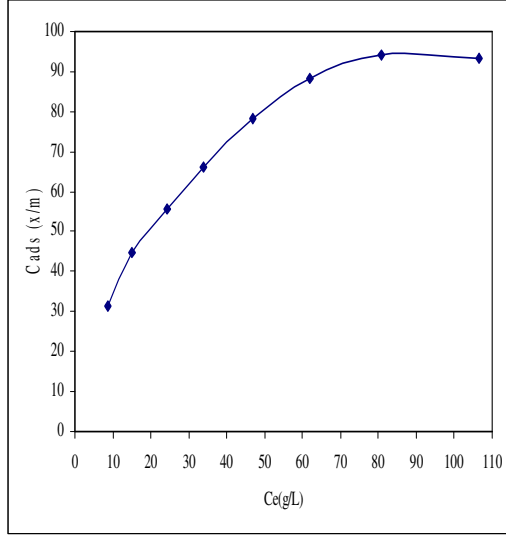
Şekil 4.52'de Dubinin-Raduchkevich doğrusunda elde ettiğimiz

$y=-4,68E-09x + 1,28E+01$ denkleminde β ve X_m değerleri hesaplandı.

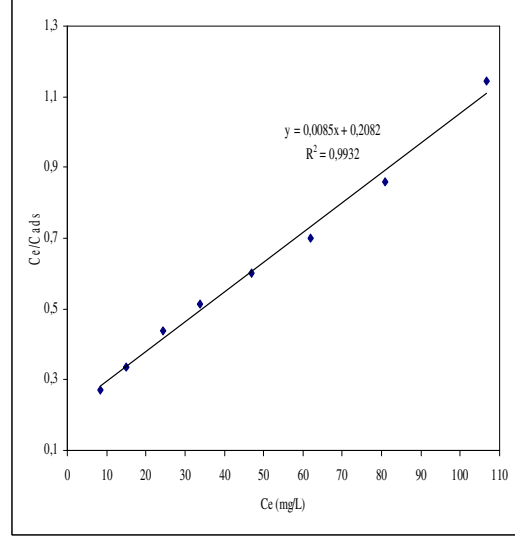
Adsorpsiyon enerjisi ;

$E = 1 / (2 \times -4,68E-09)^{1/2} = 10,330$ j/mol = 10,33 kJ/mol olarak bulundu.

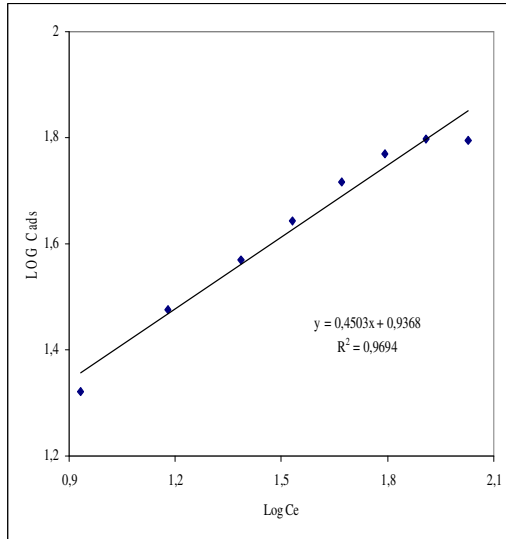
Lignin ile Yellow HF4GL ve Red HF6BN'nin ikili karışımının $\lambda=519$ nm'de adsorpsiyon izotermi Şekil 4.53'de, adsorpsiyona ait Langmuir doğrusu Şekil 4.54'de, Freundlich doğrusu Şekil-4.55'de ve Dubinin-Raduchkevich doğrusu ise Şekil 4.56'da verilmektedir.



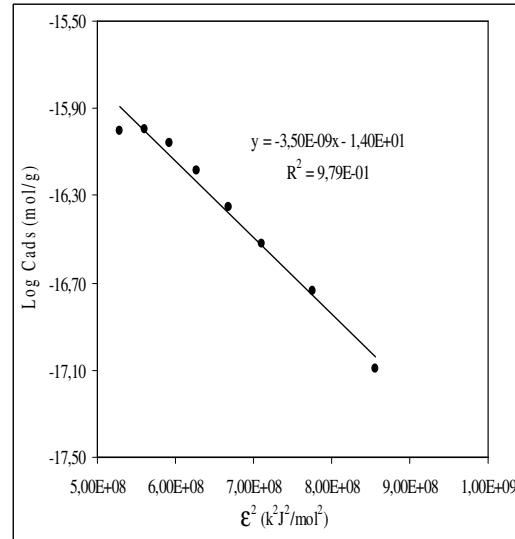
Şekil 4.53. Yel HF4GL ve Red HF6BN karışımının adsorpsiyon izotermi($\lambda=519$)



Şekil 4.54. Yel HF4GL ve Red HF6BN karışımının Langmuir doğrusu($\lambda=519$)



Şekil 4.55. Yel HF4GL ve Red HF6BN karışımının Freundlich doğrusu($\lambda=519$)



Şekil 4.56. Yellow HF4GL ve Red HF6BN karışımının Dubinin Raduchkevich doğrusu($\lambda=519$)

$\lambda=519$ nm'de

Şekil 4.54'de Langmuir doğrusunda elde ettiğimiz

$y=0,0085x + 0,2082$ denkleminde; $\lambda=519$ nm'de absorpsiyon değeri okunan Red HF6BN'nin molekül ağırlığı 1141 g/mol olarak alınarak;

Sorpsiyon Kapasitesi, $Q = 1/0,0085/1141 = 0,1031$ mol/g

Sorpsiyon sabiti $b = 1/(0,1031 \times 0,2082) = 46,82$ L/g olarak bulundu.

Şekil 4.55'de Freundlich doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,4503x + 0,9368$ denkleminde; $1/n$ ve C_m değerleri hesaplandı.

$\log C_m = 0,9368$

Sorpsiyon kapasitesi, $C_m = 8,64 / 1141 = 0,0076$ yani 7,6 mmol / g

Sorpsiyon yoğunluğu, $1/n = 1/0,4503 = 2,2207$ olarak bulundu.

Şekil 4.56'de Dubinin-Raduchkevich doğrusunda elde ettiğimiz

$y=-3,50E-09x + 1,40E+01$ denkleminde β ve X_m değerleri hesaplandı.

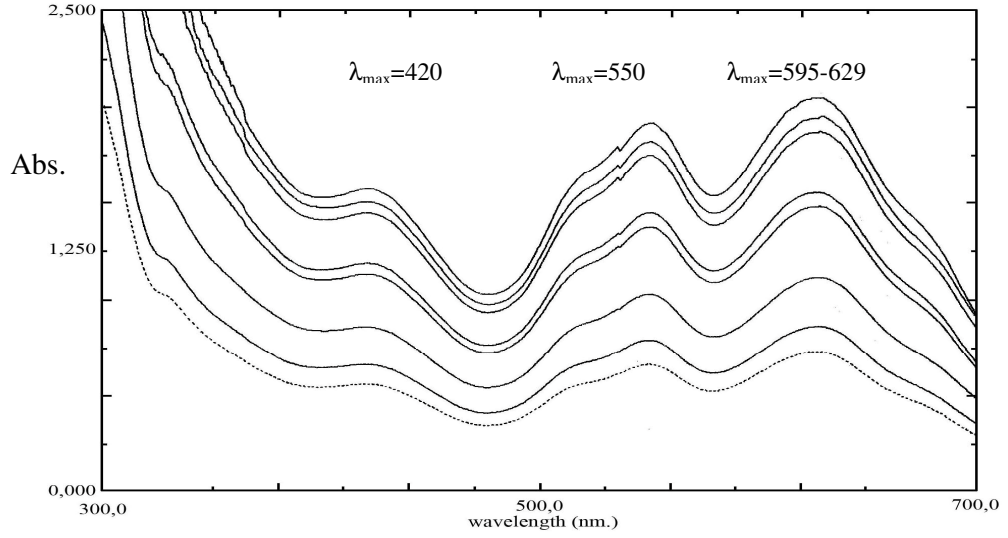
Adsorpsiyon enerjisi ;

$E = 1 / (2 \times -3,50E-09)^{1/2} = 11,952$ j/mol = 11,95 kJ/mol olarak bulundu.

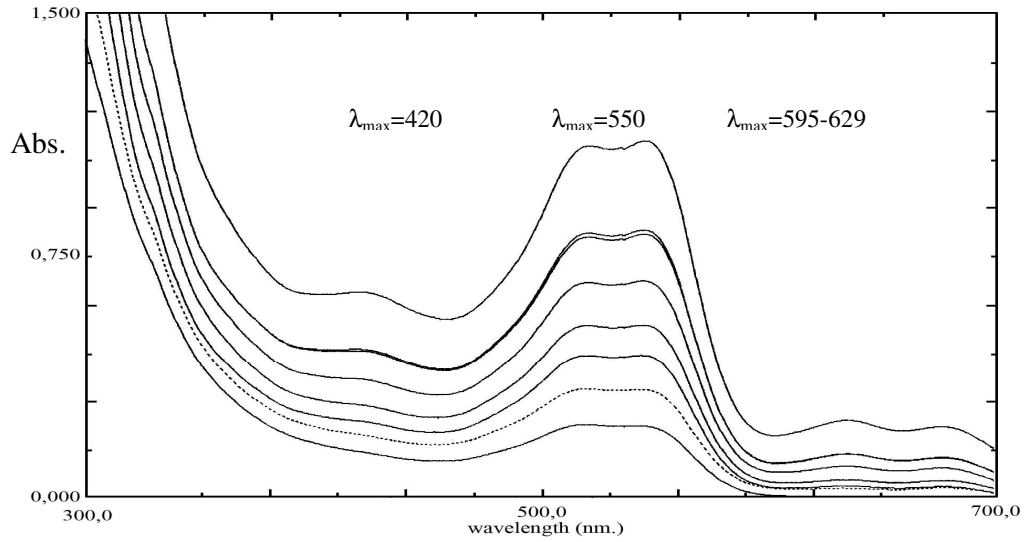
Boyarmaddelerin derişimi çözelti içinde yarı yarıyadır. Örnek olarak 100 mg/L derişimde 50 mg/L her bir boyarmaddeden vardır. Yellow HF4GL için Tablo 4.3'de 50 mg/L için % adsorpsiyon değeri %70 dir. Tablo 4.7'de bu değer % 83'dür. Red HF6BN için Tablo 4.4'de 50 mg/L için % adsorpsiyon değeri %67 dir. Tablo 4.7'de bu değer % 66'dır. Yaklaşık her iki boyarmaddede aynı adsorpsiyon meydana gelmiştir.

4.3.6. Dörtlü karışımın adsorpsiyon izotermeleri

Yellow HF4GL, Red HF6BN, Turquoise Blue HFG ve Blue R boyarmaddelerinden eşit derişimlerde (örnek: 200 mg/L de her boyarmaddeden 50şer mg/L) kullanılarak elde edilen dörtlü karışımın $\lambda=420$ nm, $\lambda=550$ nm ve $\lambda=625$ nm dalga boylarında absorbans değerleri ile önce kalibrasyon doğruları sonra izotermeleri oluşturulmuştur. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası UV-vis spektrumları Şekil 4.57 ve 4.58'de gösterilmektedir.



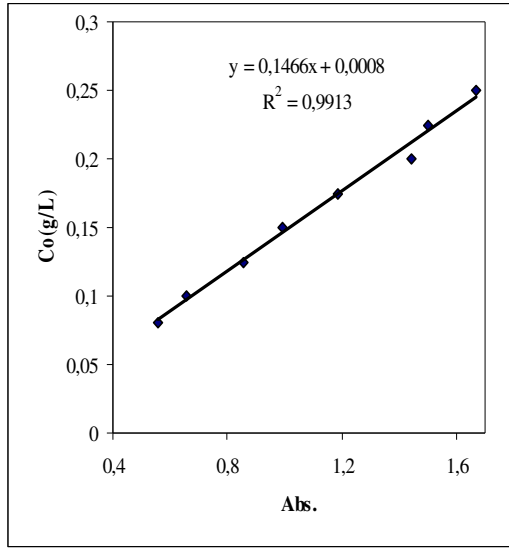
Şekil 4.57. Dörtlü karışımın adsorpsiyon öncesi UV spektrumları



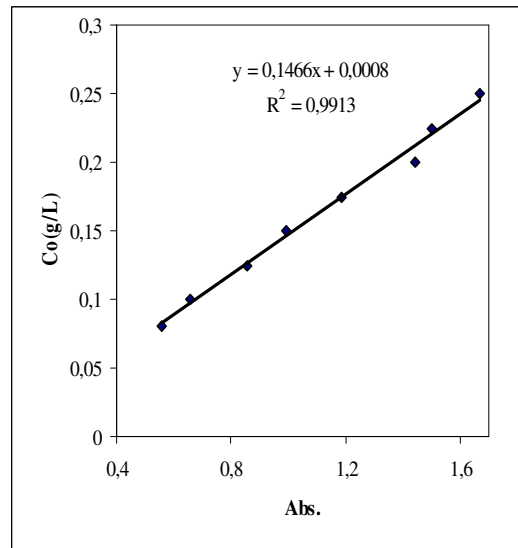
Şekil 4.58. Dörtlü karışıma ait adsorpsiyon sonrası UV spektrumları

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası UV spektrumlarına bakılarak; aynı derişimde olan boyarmaddelerden Turquoise Blue HFG ve Blue R'nin $\lambda_{\max}=595$ ve 629 'de çok iyi adsorpsiyon olduğu diğer Yellow HF4GL ve Red HF6BN ise $\lambda_{\max}=420$ ve 550 'de daha az adsorpsiyon olduğu görüldü.

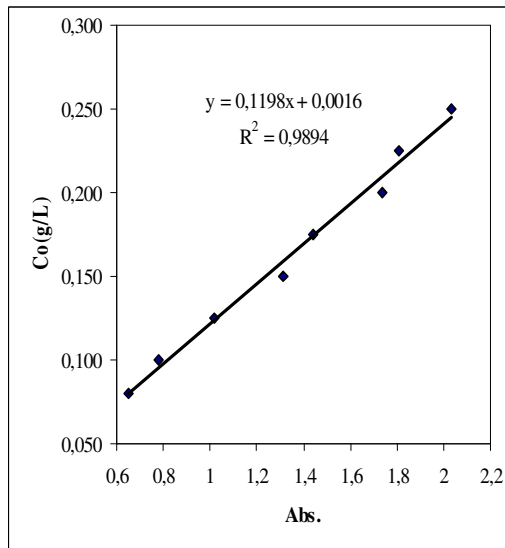
Lignin ile Yellow HF4GL Red HF6BN, Turquoise Blue HFG ve Blue R boyarmaddelerinin dörütlü karışımının kalibrasyon doğruları $\lambda=420$ nm'de Şekil 4.59'da, $\lambda=550$ nm'de Şekil 4.60'da, $\lambda=625$ nm'de Şekil 4.61'de verilmektedir.



Şekil 4.59. Dörütlü karışımın kalibrasyon doğrusu ($\lambda=420$)



Şekil 4.60. Dörütlü karışımın kalibrasyon doğrusu ($\lambda=550$)



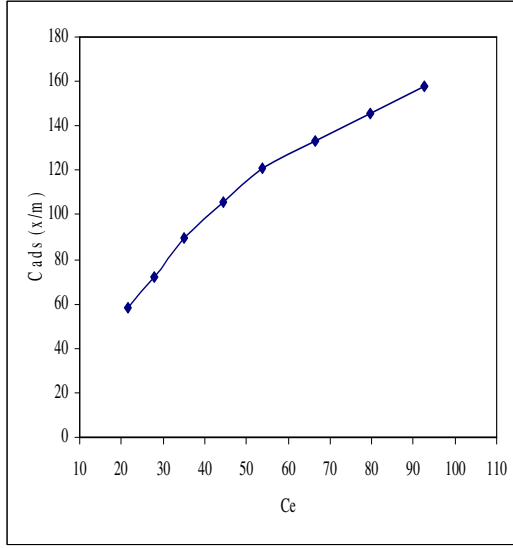
Şekil 4.61. Dörütlü karışımın kalibrasyon doğrusu ($\lambda=625$)

Lignin ile Yellow HF4GL Red HF6BN, Turquoise Blue HFG ve Blue R boyarmaddelerinin dörütlü karışımının adsorpsiyon verileri Tablo 4.8’de verilmektedir.

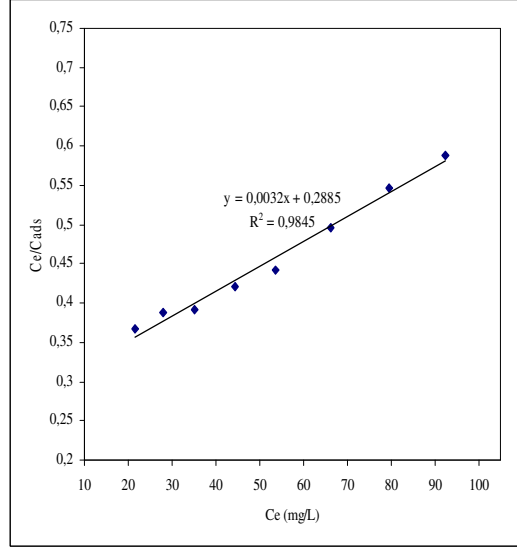
Tablo 4.7. Dörütlü karışımın adsorpsiyon verileri

	Lig. g/L	λ_{max}	V (cm ³)	pH.	C ₀	Abs ₀	Abs _e	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/g)	%TA
Yellow HF4GL	1,5	420	50	3	80	0,557	0,141	21,4	58,5	73,1
	1,5	420	50	3	100	0,659	0,186	27,9	72,0	72,0
	1,5	420	50	3	125	0,855	0,236	35,1	89,8	71,8
	1,5	420	50	3	150	1,129	0,301	44,4	105,5	70,3
	1,5	420	50	3	175	1,184	0,365	53,6	121,3	69,3
	1,5	420	50	3	200	1,443	0,453	66,3	133,6	66,8
	1,5	420	50	3	225	1,501	0,545	79,5	145,4	64,6
	1,5	420	50	3	250	1,569	0,635	92,5	157,4	62,9
Red HF6BN	1,5	550	50	3	80	0,654	0,243	30,7	49,2	61,6
	1,5	550	50	3	100	0,782	0,324	40,4	59,5	59,5
	1,5	550	50	3	125	1,02	0,431	53,2	71,7	57,4
	1,5	550	50	3	150	1,367	0,541	66,4	83,5	55,7
	1,5	550	50	3	175	1,44	0,657	80,3	94,6	54,1
	1,5	550	50	3	200	1,738	0,800	97,4	102,5	51,2
	1,5	550	50	3	225	1,807	0,943	114,5	110,4	49,0
	1,5	550	50	3	250	1,904	1,124	136,2	113,7	45,5
Turquoise Blue HFG	1,5	625	50	3	80	0,717	0,010	2,26	77,7	97,1
	1,5	625	50	3	100	0,847	0,021	3,87	96,1	96,1
	1,5	625	50	3	125	1,099	0,030	5,19	119,80	95,8
	1,5	625	50	3	150	1,467	0,049	7,98	142,0	94,6
	1,5	625	50	3	175	1,54	0,082	12,8	162,1	92,6
	1,5	625	50	3	200	1,854	0,112	17,2	182,7	91,3
	1,5	625	50	3	225	1,928	0,179	27,0	197,9	87,9
	1,5	625	50	3	250	2,033	0,256	38,3	211,6	84,6

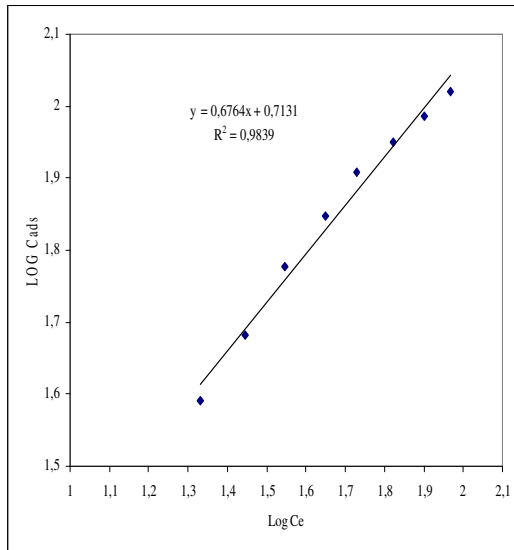
Lignin ile Yellow HF4GL Red HF6BN, Turquoise Blue HFG ve Blue R boyarmaddelerinin dörtlü karışımının $\lambda=420$ nm’de adsorpsiyon izotermi Şekil 4.62. adsorpsiyona ait Langmuir doğrusu Şekil 4.63, Freundlich doğrusu Şekil 4.64 ve Dubinin-Raduchkevich doğrusu ise Şekil 4.65’de verilmektedir.



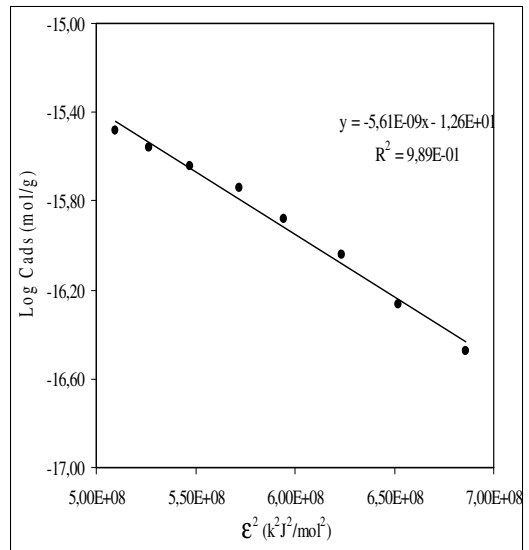
Şekil 4.62. Dörtlü karışımın adsorpsiyon izotermi($\lambda=420$)



Şekil 4.63. Dörtlü karışımın Langmuir doğrusu($\lambda=420$)



Şekil 4.64. Dörtlü karışımın Freundlich doğrusu($\lambda=420$)



Şekil 4.65. Dörtlü karışımın Dubinin-Raduchkevich doğrusu($\lambda=420$)

$\lambda=420$ nm'de

Şekil 4.63'de Langmuir doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,0032x + 0,2885$ denkleminde; $\lambda=420$ nm'de absorpsiyon değeri okunan Yellow HF4GL boyarmaddesinin molekül ağırlığı 834 g/mol olarak alınarak;

Sorpsiyon Kapasitesi, $Q = 1/0,0032/834 = 0,37470$ mol/g

Sorpsiyon sabiti $b = 1/(0,37470 \times 0,2885) = 9,25$ L/g olarak bulundu.

Şekil 4.64'de Freundlich doğrusunda elde ettiğimiz

$y=0,6764x + 0,7131$ denkleminde; $1/n$ ve C_m değerleri hesaplandı.

$\log C_m = 0,713$

Sorpsiyon kapasitesi, $C_m = 5,17 / 834 = 0,0062$ yani 6,2 mmol / g

Sorpsiyon yoğunluğu, $1/n = 1/0,6764 = 1,4784$ olarak bulundu.

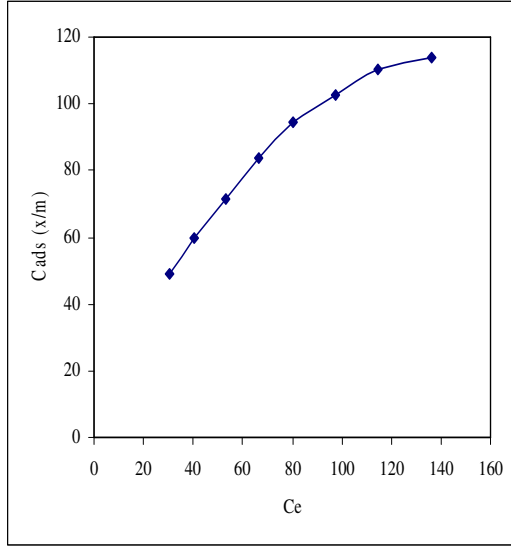
Şekil 4.65'de Dubinin-Raduchkevich doğrusunda elde ettiğimiz

$y=-5,61E-09x + 1,28E+01$ denkleminde β ve X_m değerleri hesaplandı.

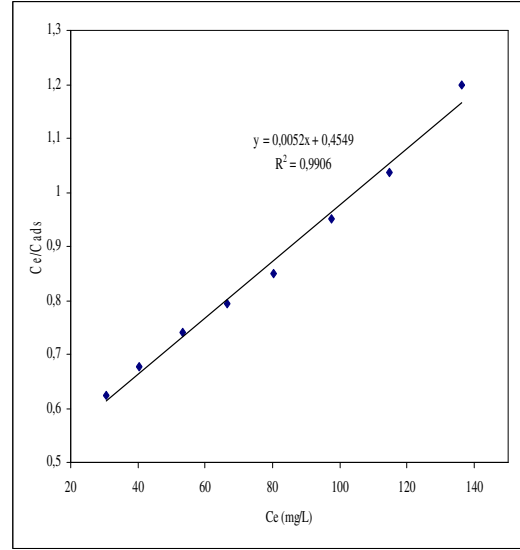
Adsorpsiyon enerjisi ;

$E = 1 / (2 \times -5,61E-09)^{1/2} = 9,440$ j/mol = 9,44 kJ/mol olarak bulundu.

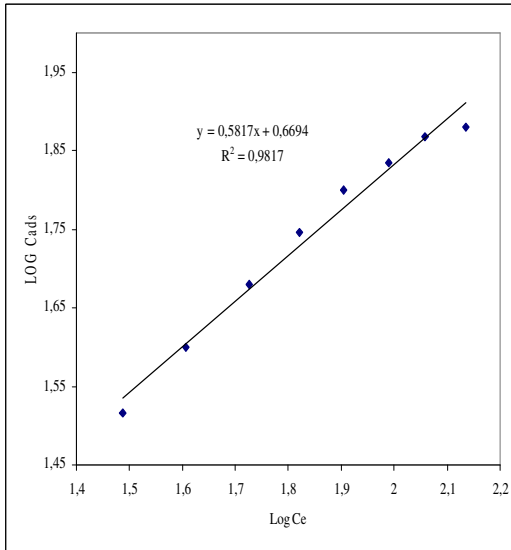
Lignin ile Yellow HF4GL Red HF6BN, Turquoise Blue HFG ve Blue R boyarmaddelerinin dörtlü karışımının $\lambda=550$ nm'de adsorpsiyon izotermi Şekil 4.66'da, adsorpsiyona ait Langmuir doğrusu Şekil 4.67'de, Freundlich doğrusu Şekil 4.68'de ve Dubinin-Raduchkevich doğrusu ise Şekil 4.69'de verilmektedir.



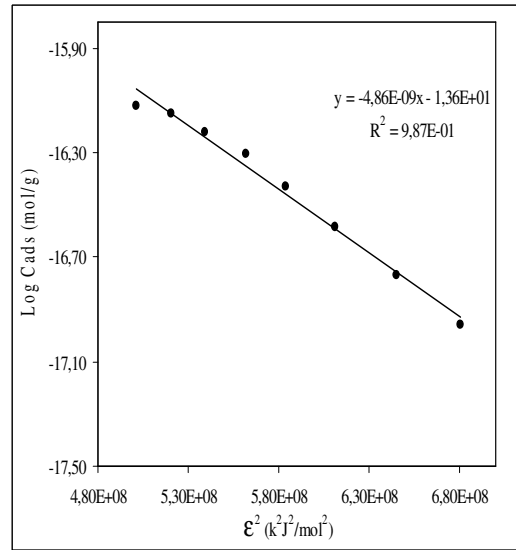
Şekil 4.66. Dörtlü karışımın adsorpsiyon izotermi($\lambda=550$)



Şekil 4.67. Dörtlü karışımın Langmuir doğrusu($\lambda=550$)



Şekil 4.68. Dörtlü karışımın Freundlich doğrusu ($\lambda=550$)



Şekil 4.69. Dörtlü karışımın Dubinin-Raduchkevich doğrusu($\lambda=550$)

$\lambda=550$ nm'de

Şekil 4.67'de Langmuir doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,0052x + 0,4549$ denkleminde; $\lambda=550$ nm'de absorbans değeri okunan Red HF6BN boyarmaddesinin molekül ağırlığı 1141 g/mol olarak alınarak;

Sorpsiyon Kapasitesi, $Q = 1/0,0052/1141 = 0,16854$ mol/g

Sorpsiyon sabiti $b = 1/(0,16854 \times 0,4549) = 13,04$ L/g olarak bulundu.

Şekil 4.68'de Freundlich doğrusunda elde ettiğimiz

$y=0,5817x + 0,6694$ denkleminde; $1/n$ ve C_m değerleri hesaplandı.

$\log C_m = 0,6694$

Sorpsiyon kapasitesi, $C_m = 4,67 / 1141 = 0,0041$ yani 4,1 mmol / g

Sorpsiyon yoğunluğu, $1/n = 1/0,5817 = 1,719$ olarak bulundu.

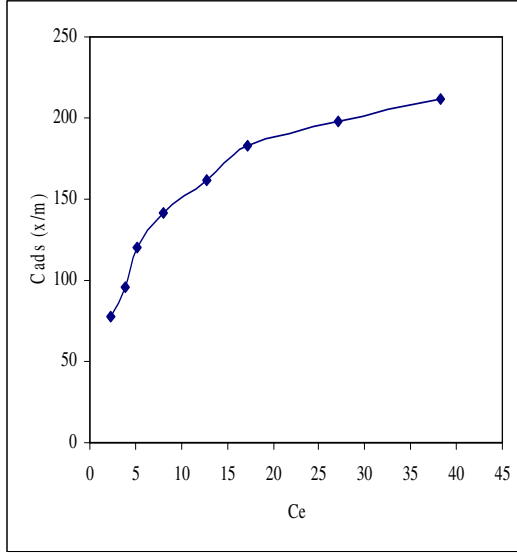
Şekil 4.69'de Dubinin-Raduchkevich doğrusunda elde ettiğimiz

$y=-4,86E-09x - 1,36E+01$ denkleminde β ve X_m değerleri hesaplandı.

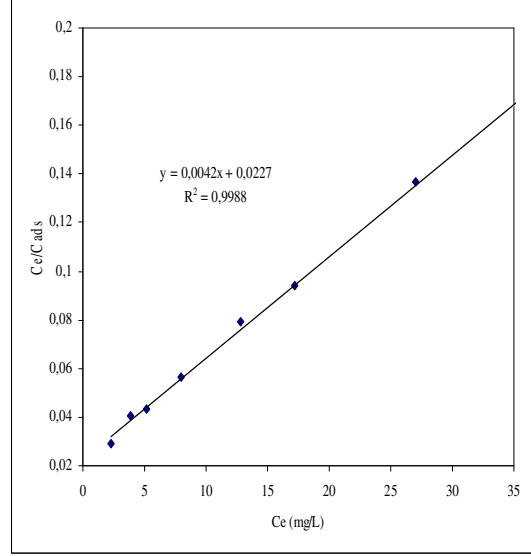
Adsorpsiyon enerjisi ;

$E = 1 / (2 \times -4,86E-09)^{1/2} = 10,143$ j/mol = 10,14 kJ/mol olarak bulundu.

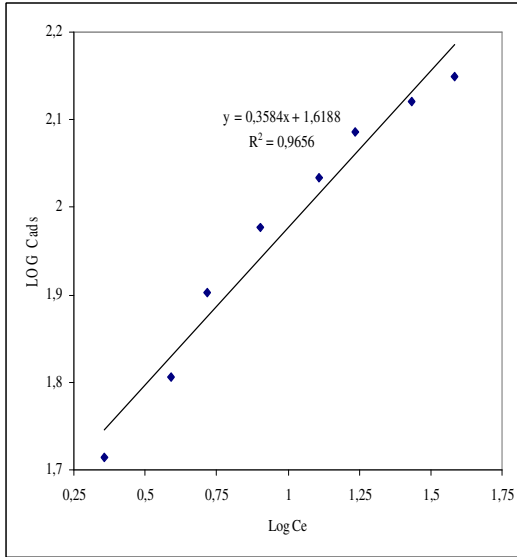
Lignin ile Yellow HF4GL Red HF6BN, Turquoise Blue HFG ve Blue R boyarmaddelerinin dörtlü karışımının $\lambda=625$ nm'de adsorpsiyon izotermi Şekil 4.70'de, adsorpsiyona ait Langmuir doğrusu Şekil 4.71'de, Freundlich doğrusu Şekil 4.72'de ve Dubinin-Raduchkevich doğrusu ise Şekil 4.73'de verilmektedir.



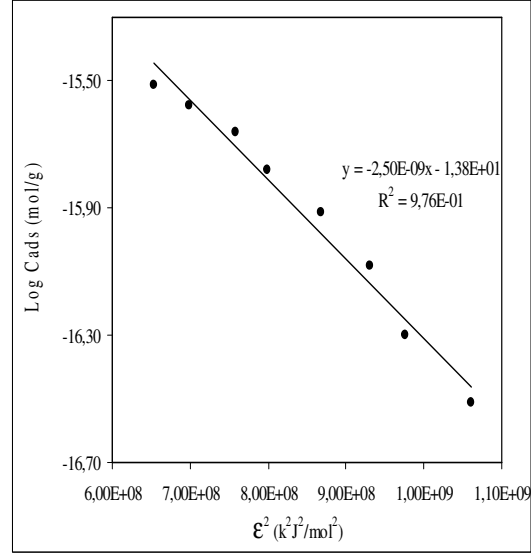
Şekil 4.70. Dörtlü karışımın adsorpsiyon izotermi($\lambda=625$)



Şekil 4.71. Dörtlü karışımın Langmuir doğrusu($\lambda=625$)



Şekil 4.72. Dörtlü karışımın Freundlich doğrusu($\lambda=625$)



Şekil 4.73. Dörtlü karışımın Dubinin Raduchkevich doğrusu($\lambda=625$)

$\lambda=625$ nm'de

Şekil 4.71'de Langmuir doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,0042x + 0,0227$ denkleminde; $\lambda= 625$ de absorbans değeri okunan Turquoise Blue HFG'nin molekül ağırlığı 1151 g/mol olarak alınarak;

Sorbsiyon Kapasitesi, $Q = 1/0,0042/1151 =0,206$ mol/g

Sorpsiyon sabiti $b= 1/(0,206 \times 0,0227) =213$ L/g olarak bulundu.

Şekil 4.72'de Freundlich doğrusunda elde ettiğimiz $y=0,3584x + 1,618$ denkleminde; $1/n$ ve C_m değerleri hesaplandı.

$\text{Log } C_m = 1,618$

Sorpsiyon kapasitesi, $C_m = 41,5/ 1151 = 0,036$ yani 36 mmol / g

Sorpsiyon yoğunluğu, $1/n = 1/0,3584 = 2,79$ olarak bulundu.

Şekil 4.73'de Dubinin-Raduchkevich doğrusunda elde ettiğimiz

$y=-2,50E-09x - 1,38E+01$ denkleminde β ve X_m değerleri hesaplandı.

Adsorpsiyon enerjisi ;

$E = 1 / (2x-2,50E-09)^{1/2} =14.143$ j/mol = 14,14 kJ/mol olarak bulundu.

Boyarmaddelerin derişimi çözelti içinde dörtte birdir. Örnek olarak 200 mg/L derişimde 50 mg/L her bir boyarmaddeden vardır. Yellow HF4GL için Tablo 4.3'de 50 mg/L için % adsorpsiyon değeri %70 dir. Tablo4.7'de bu değer % 67'dir. Tablo 4.4'de Red HF6BN için $\lambda= 520$ ve Tablo 4.6'de Blue R için $\lambda= 595$ olan dalga boyu dörütlü karışımında karışımıza Tablo 4.10'de $\lambda= 550$ olarak çıktığından sağlıklı bir sonuç yoktur.% adsorpsiyon değeri %67 dir. Burada bu değer % 66'dır.Yaklaşık her iki boyarmaddede aynı adsorpsiyon meydana gelmiştir. Turquoise Blue HFG için Tablo 4.5'de 50 mg/L için % adsorpsiyon değeri %82 dir. Tablo 4.11'de bu değer % 91'dir. Aynı dalga boyunda ölçülen Yellow HF4GL ve Turquoise Blue HFG nin adsorpsiyon yüzdeleri birbirine yakın çıkmıştır. Lignin ile karışım boyarmaddelerin adsorpsiyonunda her boya için hemen hemen aynı adsorpsiyon verimi elde edilmektedir.

V.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kağıt sanayinde atık olarak çıkan kraft likörü yani lignin ile 4 farklı tekstil boyarmaddesinin adsorpsiyon yetenekleri araştırılmış ve aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

a) Ligninin pH 2-4 aralığında çalışmada kullanılan reaktif boyarmaddeleri endüstriyel ölçekte tutabileceği, pH:5'in üzerinde adsorblama kabiliyetinin çok az olduğu,

b) Optimum pH değerlerinde lignin miktarının artışına paralel adsorpsiyon veriminin arttığı, boyarmaddenin yapısına göre 0,5 ile 2 g/L arasında kullanımlar ile başarılı sonuçlar alındığı,

c) Optimum lignin miktarlarında ve pH değerlerinde yapılan çalışmalarda 90 dakikaya kadar adsorpsiyonda artış gözlemlendiği ancak 90 dakikadan sonra dengeye geldiği, dolayısıyla optimum adsorpsiyon süresi olarak 90 dakika seçilebileceği,

d) Optimum lignin miktarlarında ve pH değerlerinde yapılan çalışmalarda maliyeti yüksek olduğu için tercih edilmeyen sıcaklık artışının adsorpsiyonu olumsuz etkilediği ve düşük sıcaklıklarda daha iyi verim elde edildiği (25⁰C) ,

e) Çalışılan Yellow HF4GL, Red HF6BN boyarmaddelerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin Raduchkevich izotermine daha iyi uyum gösterdiği, Turquoise Blue HFG ve Blue R boyarmaddelerinin ise sadece Langmuir izotermine iyi uyum gösterdiği,

g) Boyarmaddelerin tek başına ve ikili veya çoklu karışım halinde iken derişimleri aynı olduğu takdirde; adsorpsiyon verimlerinin ve izotermere uyumluluğunun aynı olduğu,

h) Tüm boyarmaddeler için hesaplanan adsorpsiyon enerjilerinin (10-15 kJ/mol aralığında) 8 kJ/mol değerinden büyük olmasının adsorpsiyonun daha çok kimyasal karakter gösterdiği,

i) Lignin ile adsoplanan reaktif boyarmaddelerden kimyasal yapısı vinilsülfon tipi olanların adsorpsiyon veriminin yüksek, monoklortriazin ve diğer tip boyarmaddelerin ise daha düşük olduğu, dolayısıyla her bir boyarmaddenin kimyasal yapısına göre adsorpsiyonda farklı bir davranış gösterdiği

j)Tekstil atık sularındaki benzer yapıya sahip olan reaktif boyarmaddelerin lignin ile başarıyla uzaklaştırılabileceği, hatta ligninin likör halinde de kullanılabileceği, atık sularda tuttuğu boyarmaddelerle bir anlamda boyandığı,

k)Bu alışma sonuçlarının endüstriyel ölçekte kullanılması durumunda bir endüstriyel atığın başka bir endüstriyel atığın gideriminde başarıyla kullanılabileceği, iki ayrı endüstri dalında ortaya çıkan iki atığın sebep olduğu önemli evre problemlerinin giderebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

VI. KAYNAKLAR

- Aksu, Z. ve Dönmez, G. 2003 Comparative Study on the Biosorption Characteristics of Some Yeasts Remazol Blue Reactive Dye. *Chemosphere*,50(8): 1075-1083.
- Aksu, Z. 2001. Biosorption of Reactive Dyes By Dried Activated Sludge:Equilibrium and Kinetic Modelling. *Biochemical Eng. J.*, 7: 79-84
- Aksu, Z. Tezer, S. 2005, Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochemistry* 40:1347-1361.
- Aksu, Z. Isoğlu, I.A. 2006, Use of Agricultural Waste Sugar Beet Pulp for the Removal of Gemazol Turquoise Blue-G Reactive Dye from Aqueous Solution, *J. of Hazardous Metarials*
- Al-Qodah, Z.(1998) “Adsorption of Methylene Blue with Diatomite”, *J. Env. Technol.*, 17(9).128-137.
- Alyüz, B. ve Sevil, V. (2005) Ağır Metal İçeren Atıksu Arıtımında Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, sayı:3
- Annadurai, G. Juang, R. S., Yen, P.S. and Lee, D.J., 2003. Use of Thermally Treated Waste Biological Sludge as Dye Absorbent.*Advances in Environmental Research*, 7(3): 739-744.
- Armağan, B. Özdemir, O., Turan, M., Çelik, M.S., (2002) “Decolorizing of Textile Industry Wastewaters Using Clinoptilolite”, *Appropriate Environmental and Solid Waste Management and Technologies for Developing Countries*, Cilt 3. Boğaziçi University Library Publication, İstanbul.
- Banergee, K. Cheremisinoff, P.N., and Cheng, L.S.(1997) “Adsorption Kinetics of O-Xylene by Fly Ash”, *Water Research*, 31, 249-261.
- Başer, İ. ve İnanıcı, M. 1990.Boyarmadde Kimyası., Marmara Üniversitesi Yayınları, I.Baskı, İstanbul, s.217
- Başbüyük, M. Yüceer, A. ve Yılmaz, T. (1998) Tekstil Atık Sularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler., *I.Atık Su Sempozyumu*, Kayseri, s.82-87.
- Başbüyük, M. and Forster, C.F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, 38: 1311-1316.
- Bousher, A. Shen, X. and Edyvean, R. G. J.(1997) “Removal of Colored Organic Matter by Adsorption onto Low-Cost Materials”, *Water Research*, 31 (8), 2084-2092.
- Büyükberber, M.N. (2003) Kağıt Arıtım Süreci., Arıtım Kimya San.ve Tic. A.Ş., <http://www.aksltd.com./egitimnotlari /kagituretimsureci>
- Cing, S. (2001) Tekstil Boyalarının Renginin Giderilminde Mikroorganizma Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Chu, H. C. and Chen, K. M., 2002a. Reuse of Activated Sludge Biomass: I.Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass. *Process Bio.*, 37: 595-

- Dakıky, M. Khamıs, M., Manassra, A. and Mereb, M. (2002) Selective Adsorption of Chromium(VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. *Advances in Environ. Res.*, 6:533-540.
- Dohanyos, M. Madera, V. Sedlacek, M. 1978. Removal of Organic Dyes by Activated Sludge. *Prog. Wat. Tech.*, 10(5,6): 559-575.
- Erdem, E. Çölgeçen, G. Donat, R.(2005) The removal of textile dyes by diatome earth. *Science Direct Journal of Colloid and Interface Science*.page 314-319
- Eren, E.Demiröz, K., Yiğit, N., Kitiş, M. ve Çınar Ö. (2007) Tekstil Boyar Maddelerin Arıtımını Gerçekleştiren Karışık Mikroorganizmaların Anaerobik Ve Aerobik Stabilitelerinin Belirlenmesi. *7.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*. İzmir s.358-365
- Froass, P.M. Jiang, J. and Ragauskas, A.J.(1996) ,Chemical Structure Of Residual Lignin From Kraft Pulp. *J.Wood Chem. Technol.* 16(4) 347- 365.
- Gellerstedt, G. and Lindfors, E.L., Lapiere, C. and Monties, B.(1984). Structural Changes In Lignin During Kraft Cooking. Part 2. Characterization By Acidolysis. *Svensk Papperstidning No:9, R61-R67*.
- Gellerstedt, G. and Lindfors, E.L.(1984) *Svensk Papperstidning No:15, R116*
- Gellerstedt G, And Lindfors E.L. (1984) Structural Changes In Lignin during Kraft Pulping. *Holzforschung* 38, 151-158.
- Gerdan, G. (2006) Bazı Dikloro-s-Triazin Reaktif Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, s25
- Gharaibeh, S.H. Abu El Shar, W.Y.; Al-Kafahi, M.M. (1998) “Removal of Selected Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Processed Solid Residue of Olive Mill Products”, *Water Research* , 32(2), 498-502.
- Gupta, M.P. and Bhattacharya, P.K.(1985) “Studies on Color Removal from Bleach Plant Effluent of a Kraft Pulp Mill” *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 35B. 23-32.
- Haimour, N. and Sayed, S.(1997) “The Adsorption Kinetics of Methylene Blue Dye on Jift. Dirsat”, *Natural and Eng. Sci.*, 24 (2), 215-224.
- Higuchi, T.(1998) The Discovery Of Lignin, In *Plant Biology*, Vol:II Editors, S.D.Kung, S.F. Yang, World Scientific Pub, Singapore, 233.
- Ho, Y.S. and Mckay, G. (1998). The Kinetics Of Sorption Of Basic Dyes From Aqueous Solution By *Sphagnum* Moss Peat. *Canadian Journal Of Chemical Engineering*, 76, 822-826.
- Hortling, B. , Ranua, M. and Sundquist, J.(1990). Investigation Of The Residual Lignin In Chemical Pulps. Part 1. Enzymatic Hydrolysis Of The Pulps And Fractionation of The Products. *Nordic Pulp And Paper Research J.No:1, 33-37*.
- Kanık, M.(1988) Pamuklu Mamüllerin Reaktif Boyarmaddeler İle Boyanmasında Kullanılan Yarı Kontinü Boyama Yöntemlerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- Kapdan, İ.K. ve Kargı, F.(1998). Atıksularda Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım İle Giderimi. *Tubitak Dergisi*, sayfa:161-169

- Kasaoka, S. Sakata, K., Tanaka, E., and Naitoh, R.(1984) “Design of Molecular-Sieve Carbons, Studies on The Adsorption of Various Dyes in The Liquid Phase”, Inter. Chem. Eng., 24. 734-742.
- Keskinkan, O. Göksu, M. Z. L., Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C. F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*). Process Biochem., 39(2): 179-183.
- Kipling J.(1965) Adsorption From Solutions On Non- Electrolytes, Academic Press London and New York, The Whitefriars Press Ltd. London.
- Kocaer, F.O. ve Alkan, U.(2002) Boyarmadde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Dergisi, 1: 47-55.
- Masel, R.L. (1996) Principles Of Adsorption And Reaction On Solid Surfaces, Wiley Series In Chemical Engineering, John Wiley& Sons Inc., 108-110, 235-252, Isbn 0-471-51185-4.
- McKay, G. El-Geundi, M. and Nassar, M.M.(1997) Equilibrium Studies For The Adsorption Of Dyes On Bagasse Pith, Adsorption Science And Technology, Vol.15, No.4, 251-270.
- Nassar, M.M., and Majdy, Y.H.(1997) “Removal of Different Basic Dyes From Aqueous Solutions by Adsorption on Palm-Fruit Bunch Particles”, Chem.Eng.J., 66 223-339.
- Netpradit, Thiravethan, P., Towpprayoon, S., 2004. Adsorption of Three Azo Reactive Dyes by Metal Hydroxide Sludge: Effect of Temperature, Ph and Electrolytes. Journal of Colloid and Interface Science, 270(2): 255-261.
- Nigam, P. MC Mullan, G., Banat, I. M. and Marchant, R., 1996. Decolourisation of Effluent from The Textile Industry by A Microbial Consortium. Biotechnology Letters, 18(1): 117-120.
- Nollet, H. Roels, M. Lutgen, P. Van der Meeren, P. and Verstraete, W.(2003) Removal of PCBs From Wastewater Using Fly Ash, Chemosphere,53:655-665.
- Özacar, M. ve Sengül, A., 2003. Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alutine From Aqueous Solutions. Journal of Hazardous Materials, 98: 211-224.
- Özdemir, Ö. ve Turan, M.(2007) Sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde tekstil atıksuyundan renk giderimi ve zeolit yatağın rejenerasyonu, itü dergisi, su kirlenmesi kontrolü Cilt:17, Sayı:3, 35-44
- Patterson, S. Murray, H.(1970) Clays, Industrial Minerals And Rocks, American Institute Of Mining, Metallurgical And Petroleum Engineering 185-200
- Reed, B. E., Cline, S.R., (1994), Retention And Release Of Lead By A Very Fine Sandy Loam. I. Isotherm Modeling, Separation Science And Technology Vol. 122, 1529-1551.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P. (2001) Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77,247-255.
- Robinson, T., Chadran, B., Nigam, P., 2002. Removal of Dyes From A Synthetic Textile Dye Effluent by Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw. Water Res., 36: 2824-2830.

- Sağlam, N. (1993) Atıksu Arıtma Sisteminin Kirlilik Parametreleri Yönünden İncelenmesi . H.Ü. Eğitim Fakültesi Dergisi. Sayı: 9 Sayfa: 301 -308
- Sawyer, C. N., Mccarty, P. L.(1978) Chemistry For Environmental Engineering. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.
- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkordi, K., Varadarajan, P. R., Subburaram C. V., 2006, Adsorption of Dissolved Reactive Red Dye from Aqueous Phase onto Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste, Bioresource Tech., 97: 1618-1625.
- Tünay, O. ve Kabdaşlı, I.(1996) I. Fiziksel Kimya, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168s.
- Uner, B. (2003) Kraft Hamurundan Kalıntı Ligninin İzole Edilmesi Ve Yapısı. S.D.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Seri: A, Sayı:2, Sayfa:83-100
- Yılmaz, T. Başbüyük M. Yüceer A. (1999) Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasına Alt Kategoriler Bazında Yaklaşılması. 1. Ulusal Çukurova Tekstil Kongresi Bildiriler Kitabı.
- Wang K., Furney, T.D., and Halway, M.C.(1995) “Modeling The HF Adsorption Process on Wood Chips in A Packed-Bed Reactor”, Chem.Eng.Sci., 50, 2883-2897.
- Wu, J. Eitman, M.A. and Law, S.E. (1998) “Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater” J. Environ. Engrg., 12(3), 272-277.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Akhisar/Manisa'da doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini Akhisar' da tamamladı. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümünden 1996 yılında mezun oldu.1997 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD.'da Tezsiz Yüksek Lisans Programına başladı. 2009 yılında Af Kanunundan yararlanarak Tezli Yüksek Lisans Programına kaydoldu. 2000 yılında başladığı Denizli Gökay Tekstil Firmasında Genel Müdür olarak görevini sürdürmektedir. Yabancı dili iyi seviyede İngilizcedir. Evli ve bir çocuk sahibidir