

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SABİT YATAKLI KOLONDA BOYA ADSORPSİYONU UYGULAMALARI VE
MODELLEME ÇALIŞMALARI

MUHAMMED ONAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ARALIK 2017

ONAY SAYFASI

Tezin Başlığı: Sabit Yataklı Kolonda Boya Adsorpsiyonu Uygulamaları ve Modelleme alışmaları

Tezi Hazırlayan: Muhammed ONAY

Sınav Tarihi: 29.12.2017

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Prof.Dr. A

İnönü Üniversitesi

Prof.Dr. B

İnönü Üniversitesi

Prof.Dr. C

İnönü Üniversitesi

Prof.Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘Sabit Yataklı Kolonda Boya Adsorpsiyonu Uygulamaları ve Modelleme Çalışmaları’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Muhammed ONAY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SABİT YATAKLI KOLONDA BOYA ADSORPSİYONU UYGULAMALARI VE MODELLEME ÇALIŞMALARI

Muhammed Onay

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

74 + xii sayfa

2017

Danışman: Doç.Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

Bu çalışmada termik santral atığı olan uçucu kül ve doğal zeolit kullanılarak sabit yataklı kolonda sulu çözeltiden malahit yeşili boyar maddesinin adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Konsantrasyon, akış hızı, adsorbent miktarı, adsorbent yüzdesi ve pH'nın adsorpsiyon ve desorpsiyon uygulamaları üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde Thomas, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmıştır. Ayrıca, sabit yataklı kolonun adsorpsiyon dinamikleri üzerine modelleme yapılırken model ile deneysel veriler arasındaki korelasyon yedi lineer olmayan hata fonksiyonu kullanılarak karşılaştırılmıştır. Adsorbentlerin karakterizasyonu için SEM, XRD, FT-IR ve boehm titrasyon yöntemlerine başvurulmuştur. Bulunan sonuçlar daha önce yapılan benzer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmış ve buna göre adsorpsiyon uygulamalarına yönelik önerilerde bulunulmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, sabit yataklı kolon, malahit yeşili, uçucu kül, zeolit.

ABSTRACT

M.S. Thesis

APPLICATIONS OF DYE ADSORPTION IN FIXED BED COLUMN AND MODELING STUDIES

Muhammed Onay

İnönü University

Graduate School of Naturel and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

74 + xii pages

2017

Supervisor: Assoc. Prof.Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

In this study, adsorption studies of aqueous solution of malachite green dye were made in fixed bed column using fly ash as a thermal power plant and natural zeolite. The effects of concentration, flow rate, adsorbent amount, adsorbent percentage and pH on adsorption and desorption applications were investigated. Thomas, Adams-Bohart and Yoon-Nelson models were used to evaluate the results obtained. In addition, the correlation between the model and the experimental data was compared using seven non-linear functions, while the adsorption dynamics of the fixed bed column were modeled. SEM, XRD, FT-IR and boehm titration methods were used for characterization of adsorbents. The results were compared with the results of previous studies and suggestions for adsorption applications were made accordingly.

KEYWORDS: Adsorption, fixed bed column, malachite green, fly ash, zeolite.

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın planlanmasında ve yürütülmesinde yardım, öneri ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR'e;

Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında çalışma imkânı sağlayan İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına;

Ayrıca tüm hayatım boyunca maddi manevi destekleri ile yanımda olan değerli AİLEM'e;

teşekkür ederim.

FYL-2017-618 No'lu proje kapsamında desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLOLAR LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Adsorpsiyon	3
2.1.1. Adsorpsiyon Türleri	4
2.1.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	4
2.1.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	5
2.1.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	5
2.1.2.1. Çözelti pH'sı	5
2.1.2.2. Sıcaklık	6
2.1.2.3. Adsorbentın Yüzey Alanı	6
2.1.2.4. Adsorbentın Gözenek Boyutu	6
2.1.2.5. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü	7
2.1.2.6. Adsorbatın Çözünürlüğü	7
2.1.2.7. Karıştırma Hızı	7
2.1.3. Adsorbent Maddeler ve Özellikleri	7
2.1.4. Adsorpsiyon İzotermi	9
2.1.4.1. Langmuir İzotermi	10
2.1.4.2. Freundlich İzotermi	11
2.1.4.3. BET İzotermi	12
2.1.4.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	13
2.1.4.5. Temkin İzotermi	13
2.1.4.6. Frumkin İzotermi	14
2.1.5. Sabit Yataklı Kolonda Adsorpsiyon	14
2.1.6. Sabit Yataklı Kolonda Modelleme Çalışmaları	18

2.1.6.1.	Adams–Bohart Modeli	19
2.1.6.2.	Thomas Modeli	20
2.1.6.3.	Yoon ve Nelson Modeli	20
2.1.6.4.	Wolborska Modeli	21
2.1.6.5.	Clark Modeli	22
2.1.7.	Kolon Modelleme Çalışmalarında Kullanılan Hata Fonksiyonları .	23
2.1.7.1.	Hata Karelerinin Toplamı	23
2.1.7.2.	Hibrit Fraksiyonel Hata Fonksiyonu	24
2.1.7.3.	Ortalama Göreceli Hata	24
2.1.7.4.	Mutlak Hataların Toplamı	24
2.1.7.5.	Marquardt'ın Standart Sapma Yüzdesi	25
2.1.7.6.	Doğrusal Olmayan X ² Testi	25
3.	LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	26
4.	MATERYAL VE YÖNTEM	30
4.1.	Materyal	30
4.1.1.	Kullanılan Boyar Maddeler	30
4.1.2.	Kullanılan Alet ve Düzenekler	31
4.2.	Yöntem	31
4.2.1.	Sürekli Sistem Adsorpsiyon Deney Düzeneği	31
4.2.2.	Adsorpsiyon Çalışmaları	32
4.2.3.	Boehm Titrasyonu	33
5.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	35
5.1.	Kullanılan Adsorbentlerin Yapı ve Yüzey Analizleri	35
5.1.1.	SEM Analiz Sonuçları	35
5.1.2.	FT-IR Analiz Sonuçları	37
5.1.3.	XRD Analiz Sonuçları	38
5.1.4.	Boehm Titrasyonu Sonuçları	40
5.2.	Adsorpsiyon Çalışmaları	41
5.2.1.	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi .	41
5.2.2.	Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	42
5.2.3.	Akış Hızının Adsorpsiyona Etkisi	42
5.2.4.	pH'nın Adsorpsiyona Etkisi	43
5.2.5.	Uçucu Kül-Zeolit Oranının Adsorpsiyona Etkisi	44
5.3.	Sabit Yatak Kolon Parametreleri	44

5.4.	Modelleme Çalışmaları	46
5.4.1.	Adams-Bohart Modelinin Uygulanması	46
5.4.1.1.	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	47
5.4.1.2.	Adsorbent Miktarının Etkisi	47
5.4.1.3.	Akış Hızının Etkisi	48
5.4.1.4.	pH'nın Etkisi	49
5.4.1.5.	Uçucu Kül-Zeolit Oranının Etkisi	50
5.4.2.	Thomas Modelinin Uygulanması	51
5.4.2.1.	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	51
5.4.2.2.	Adsorbent Miktarının Etkisi	52
5.4.2.3.	Akış Hızının Etkisi	52
5.4.2.4.	pH'nın Etkisi	53
5.4.2.5.	Uçucu Kül-Zeolit Oranının Etkisi	54
5.4.3.	Yoon-Nelson Modelinin Uygulanması	55
5.4.3.1.	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	56
5.4.3.2.	Adsorbent Miktarının Etkisi	56
5.4.3.3.	Akış Hızının Etkisi	57
5.4.3.4.	pH'nın Etkisi	58
5.4.3.5.	Uçucu Kül-Zeolit Oranının Etkisi	59
5.5.	Modelleme Çalışmaları İçin Hata Fonksiyonları	59
5.6.	Malahit Yeşili Desorpsiyonu ve Adsorbent Rejenerasyonu	62
5.6.1.	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Desorpsiyona Etkisi .	63
5.6.2.	Adsorbent Miktarının Desorpsiyona Etkisi	63
5.6.3.	Akış Hızının Desorpsiyona Etkisi	64
5.6.4.	pH'nın Desorpsiyona Etkisi	65
5.6.5.	Uçucu Kül-Zeolit Oranının Desorpsiyona Etkisi	65
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER	66
7.	KAYNAKLAR	68
8.	ÖZGEÇMİŞ	74

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Adsorpsiyon Olayının Evreleri	3
Şekil 2.2. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri	10
Şekil 2.3. Kırılma Eğrisi ile Kolon Kapasitesinin Belirlenmesi	15
Şekil 4.1. Malahit Yeşilinin Kimyasal Yapısı	30
Şekil 4.2. Sabit Yataklı Kolon Adsorpsiyon Çalışmaları İçin Deney Düzeneği	32
Şekil 5.1. Uçucu Külün SEM Görüntüsü	35
Şekil 5.2. Zeolitin SEM Görüntüsü	36
Şekil 5.3. Uçucu Kül-Zeolit Karışımının SEM Görüntüsü	36
Şekil 5.4. Uçucu Külün FT-IR analiz sonuçları	37
Şekil 5.5. Zeolitin FT-IR analiz sonuçları	38
Şekil 5.6. Uçucu kül-zeolit karışımının FT-IR analiz sonuçları	38
Şekil 5.7. Uçucu kül için XRD analiz sonuçları	39
Şekil 5.8. Zeolit için XRD analiz sonuçları	39
Şekil 5.9. Uçucu kül - zeolit karışımı için XRD analiz sonuçları	40
Şekil 5.2.1. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında kırılma eğrileri ($m = 5$ g, $V = 4$ ml/dak, $pH = 4$)	41
Şekil 5.2.2. Farklı adsorbent miktarlarında kırılma eğrileri ($C_0 = 75$ mg/L, $V = 4$ ml/dak, $pH = 4$)	42
Şekil 5.2.3. Farklı akış hızlarında kırılma eğrileri($C_0 = 75$ mg/L, $m = 5$ g, $pH = 4$)..	43
Şekil 5.2.4. Farklı pH değerlerinde kırılma eğrileri ($C_0 = 75$ mg/L, $m = 5$ g, $V = 4$ ml/dak)	43
Şekil 5.2.5. Uçucu kül-zeolit oranının kırılma eğrisine etkisi ($C_0 = 75$ mg/L, $m = 5$ g, $V = 4$ ml/dak)	44
Şekil 5.3.1. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Adams-Bohart modeli parametreleri ($m = 5$ g, $V = 4$ mL / dak, $pH = 4$)	47

Şekil 5.3.2. Farklı adsorbent miktarlarında Adams-Bohart modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $V = 4 \text{ mL / dak}$, $\text{pH} = 4$)	48
Şekil 5.3.3. Farklı akış hızlarında Adams-Bohart modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $\text{pH} = 4$)	49
Şekil 5.3.4. Farklı pH değerlerinde Adams-Bohart modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)	49
Şekil 5.3.5. Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Adams-Bohart modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)	50
Şekil 5.3.6. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Thomas modeli parametreleri ($m = 5 \text{ gr}$, $V = 4 \text{ mL / dak}$, $\text{pH} = 4$)	51
Şekil 5.3.7. Farklı adsorbent miktarlarında Thomas modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $V = 4 \text{ mL / dak}$, $\text{pH} = 4$)	52
Şekil 5.3.8. Farklı akış hızlarında Thomas modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $\text{pH} = 4$)	53
Şekil 5.3.9. Farklı pH değerlerinde Thomas modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)	54
Şekil 5.3.10. Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Thomas modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)	55
Şekil 5.3.11. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri ($m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL / dak}$, $\text{pH} = 4$)	56
Şekil 5.3.12. Farklı adsorbent miktarlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $V = 4 \text{ mL / dak}$, $\text{pH} = 4$)	57
Şekil 5.3.13. Farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $\text{pH} = 4$)	58
Şekil 5.3.14. Farklı pH değerlerinde Yoon-Nelson modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)	58
Şekil 5.3.15. Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)	59
Şekil 5.5.1. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının desorpsiyona etkisi ($m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$, $\text{pH} = 4$)	63
Şekil 5.5.2. Farklı adsorbent miktarlarının desorpsiyona etkisi ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$, $\text{pH} = 4$)	64

Şekil 5.5.3. Farklı akış hızlarının desorpsiyona etkisi ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $\text{pH}=4$)	64
Şekil 5.5.4. Farklı pH değerlerinin desorpsiyona etkisi ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)	65
Şekil 5.5.5. Uçucu kül-zeolit oranının desorpsiyona etkisi ($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)	65

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Adsorbentler için Boehm titrasyon sonuçları	41
Tablo 5.1. Sabit Yatak Kolon Parametreleri	46
Tablo 5.2. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Adams-Bohart model parametreleri	47
Tablo 5.3. Farklı adsorbent miktarlarında Adams-Bohart modeli parametreleri	48
Tablo 5.4. Farklı akış hızlarında Adams-Bohart modeli parametreleri	49
Tablo 5.5. Farklı pH değerlerinde Adams-Bohart modeli parametreleri	50
Tablo 5.6. Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Adams-Bohart model parametreleri	50
Tablo 5.7. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Thomas modeli parametreleri	51
Tablo 5.8. Farklı adsorbent miktarlarında Thomas modeli parametreleri	52
Tablo 5.9. Farklı akış hızlarında Thomas modeli parametreleri	53
Tablo 5.10. Farklı pH değerlerinde Thomas modeli parametreleri	54
Tablo 5.11. Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Thomas modeli parametreleri	55
Tablo 5.12. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri	56
Tablo 5.13. Farklı adsorbent miktarlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri	57
Tablo 5.14. Farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri	57
Tablo 5.15. Farklı pH değerlerinde Yoon-Nelson modeli parametreleri	58
Tablo 5.16. Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Yoon-Nelson model parametreleri	59
Tablo 5.17. Deneysel verilere uygulanan modellemeler için hata analizleri	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

MY	Malahit yeşili (boyar madde)
UK	Uçucu kül
C_0	Giriş (besleme) veya başlangıç MY konsantrasyonu (mg L^{-1})
C	Çıkış MY konsantrasyonu (mg L^{-1})
q_{total}	Adsorbe edilen toplam MY miktarı (mg g^{-1})
k_{AB}	Adams-Bohart modelinde kinetik sabit ($\text{L mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
k_{Th}	Thomas modelinde kinetik sabit ($\text{mL mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
k_{YN}	Yoon ve Nelson modelinde kinetik sabiti (L dk^{-1})
U_0	Yüzeysel hız (cm dk^{-1})
V_{eff}	Çıkış hacmi (ml)
q_{eq}	Maksimum kolon kapasitesi (mg g^{-1})
z	Kolon yüksekliği (cm)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınım Yöntemi
m	Adsorbent miktarı (g)
V	Akış hızı (ml/dak)

1.GİRİŞ

Son yıllarda su arıtım prosesleri, içme suyu rezervlerindeki yetersizlik yüzünden geniş bir araştırma alanı olarak kabul edilmektedir. Su kaynaklarına bırakılan boyar maddeler bu kirliliğin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Boyalar; tekstil, deri, kozmetik, kağıt, matbaa, plastik, ilaç ve gıda gibi birçok endüstriyel alanda çok miktarlarda kullanılırlar. Fabrika atıklarında boyalar önemli bir sorun teşkil eder. Renkli su atıklarının akarsulara boşaltılması sadece estetik görünümünü etkilemekle kalmaz, aynı zamanda güneş ışığının bu sulara etki etmesine engel olur ve bu nedenle fotosentez eylemini önemli derecede azaltır. Ayrıca renkli atıklar, mikrobik popülasyonlara karşı toksik etkiler gösteren kimyasal maddeler içerebilir ve canlılar için toksik ve kanserojen olabilirler. Genelde boyalar biyolojik olarak parçalanabilir. Ancak biyolojik arıtma işlemleri, boya gideriminde çok etkili değildir.

Malahit yeşili (MY) boyası, tekstil endüstrisinde deri, yün ve ipek boyamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca MY, mantar ilacı olarak ve antiseptik olarak balıkların parazitlerini ve hastalıklarını kontrol altında tutmak için yaygın olarak tercih edilmektedir. Malahit yeşilini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak zordur ayrıca önemli mikroorganizmalara toksik etki yaratmaktadır. MY düşük maliyeti, kolay erişilebilirliği ve reaktif etkinliği nedeniyle ve alternatif olarak yerine daha uygun bir ürün bulunmaması nedeniyle dünyanın pek çok yerinde kullanılmaktadır [1].

Tekstil atıklarından boya giderme yöntemleri; kimyasal oksidasyon, köpük flotasyonu, adsorpsiyon, koagülasyon, elektrodiyaliz şeklinde sıralanabilir. Bu yöntemlerin arasında, adsorpsiyon yönteminin listelenen diğer herhangi bir prosese göre daha iyi bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Çözünmüş boya bileşikleri adsorbentlerin yüzeyine rahat bir şekilde kendiliğinden tutunduğu için, boyalar adsorpsiyon işlemi ile etkili bir şekilde uzaklaştırılabilir. Adsorpsiyon, endüstriyel işlemlerde ayırma ya da saflaştırma için yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

Adsorpsiyon işleminde önemli parametrelerden biri kullanılan adsorban yani katıdır. Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorbent malzemedir ve renk gidermek için çok etkilidir, ancak rejenere edilememesi ve pahalı bir malzeme olması büyük bir dezavantaj yaratmaktadır. Aktif karbon haricinde kullanılan adsorbentler arasında tarımsal atıklar, uçucu kül ve killer bulunmaktadır. Uçucu kül, modern enerji santrallerinden büyük miktarlarda çıkan atık bir malzemedir. Beton ve tuğla üretiminde mineral katkısı olarak başarıyla kullanılmış olmasına rağmen, bazı ülkelerde hala boş arazilere saçılmış gereksiz uçucu küllerin bertaraf edilmemesi sorunlara neden olmaktadır. Endüstriyel atıksudan boya giderimi için adsorbent olarak uçucu kül kullanılması hem çevreye hem de ekonomiye faydalı olabilir. Uçucu küle ilave olarak doğal zeolitler, istenmeyen türleri uzaklaştırmak için iyon değiştirme özelliğinden dolayı kullanılmıştır.

Bu çalışmada, sürekli akış sisteminde sabit yataklı kolon ile genellikle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Malahit yeşili (MY) boyar maddesinin uçucu kül ve doğal zeolit kullanılarak ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, akış hızı, kullanılan adsorbent miktarı, pH değeri gibi önemli tasarım parametreleri laboratuvar ölçekli bir sabit yataklı kolon kullanılarak araştırılmıştır. Malahit yeşilinin adsorpsiyonu için ortaya çıkan kırılma eğrileri Adam's-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Ayrıca, sabit yataklı kolonun adsorpsiyon dinamikleri üzerine modelleme yapılırken model ile deneysel veriler arasındaki korelasyon yedi lineer olmayan hata fonksiyonu (Kararlılık katsayısı (R^2), Hataların karelerinin toplamı (ERRSQ), Hibrit fraksiyonel hata fonksiyonu (HYBRID), Ortalama göreceli hata (ARE), Mutlak hataların toplamı (EABS), Marquardt'ın standart sapma yüzdesi (MPSD), Doğrusal olmayan X^2 testi (X^2)) kullanılarak karşılaştırılmıştır. Son olarak, sabit yataklı kolonda adsorbent maddenin tekrar kullanılma olasılıklarını değerlendirmek ve boya iyonlarının geri kazanımı için desorpsiyon (rejenerasyon) işlemi gerçekleştirilmiştir.

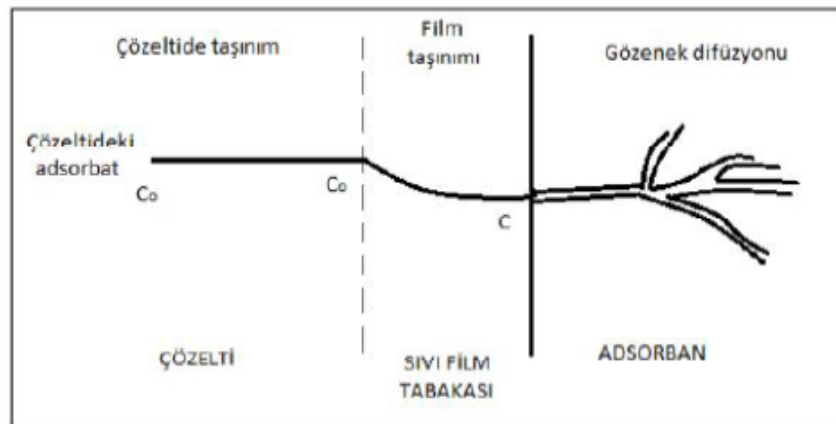
2.KURAMSAL TEMELLER

2.1.Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi ara yüzeylerde gerçekleşen ve iki fazı birbirinden ayıran bir tutunma olayıdır. Bu işlem sıvı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-katı ve gaz-katı fazları ara yüzeylerinde gerçekleşebilmektedir. Adsorpsiyon, fazlar arası yüzeyde molekülleri etkileyen dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşmesiyle dengelenmesidir [3].

En basit haliyle sıvı veya gaz fazda bulunan moleküllerin bir katı yüzeyine transferi ile gerçekleşen ayırma prosesine adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayında maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorbent veya adsorplayıcı, yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye adsorbat veya adsorplanan denir. Yüzeyde tutunan moleküllerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir [4,5].

Sıvı fazdaki adsorbatın katı adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu dört basamakta gerçekleşir. Adsorpsiyon işleminin ilk evresi ‘yığın difüzyonu’ olarak adlandırılır ve adsorbat moleküllerinin sıvı-katı ara yüzeyine doğru difüzyon şeklinde tanımlanır. İkinci evre film difüzyonudur ve bu evrede adsorbat molekülleri, sıvı-katı ara yüzeyindeki bölümden geçerek adsorbentın gözeneklerine doğru ilerler. Üçüncü evre gözenek difüzyonudur, adsorbatların kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınımı gerçekleşir. Son evre olan sorpsiyon basamağında ise taşınan adsorbat moleküllerinin uygun boyutlardaki gözeneklerde tutunması olayı gerçekleşir. Bu evreler Şekil 2.1 de gösterilmiştir [6,7].



Şekil 2.1 Adsorpsiyon Olayının Evreleri [6].

Adsorpsiyon olayını matematiksel olarak ifade edecek olursak, birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı esas alınabilir. Adsorbentin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda bu fonksiyon aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2.1.1)$$

q_e = Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 = Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözeltinin hacmi (L)

m = Adsorbentin ağırlığı (g)

Adsorpsiyon işleminde q_e değeri adsorbentin adsorplama kapasitesini ifade eder. Bu değerin büyük olması, adsorpsiyon işleminin daha yüksek verimle gerçekleştiği anlamına gelir.

2.1.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon prosesinde genellikle adsorplanan moleküllerin adsorbent yüzeyine bir çekim kuvveti söz konusudur. Bu çekim kuvveti fiziksel ve kimyasal kuvvetlere bağlıdır. Bu sebepten dolayı adsorpsiyon olayı adsorbent ile adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak ‘fiziksel’ ve ‘kimyasal’ olmak üzere ikiye ayrılır.

2.1.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbent yüzeyindeki aktif merkezler arasında herhangi bir elektron alışverişinin olmadığı sadece zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu bir adsorpsiyon türüdür. Adsorbent yüzeyinde serbest bir tabaka oluşturan adsorplanan moleküller, hareketli durumda kaldığı için proses tersinirdir. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilir [8].

Fiziksel adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşüktür ve adsorpsiyon verimi sıcaklık yükseldikçe azalır. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve tersinir (rejenere) olması sebebiyle fiziksel adsorpsiyon endüstriyel olarak tercih edilen bir prosestir [9].

2.1.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, aktif merkezlerde fiziksel adsorpsiyondaki Van der Waals kuvvetlerine nazaran daha kuvvetli olan iyonik veya kovalent bağlar ile bağlanma olur. Bu bağlanma sırasında adsorbent yüzeyinde tek bir tabaka (monolayer) oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal tepkimeler söz konusudur ve aktif merkezlerde moleküllerin kimyasal yapıları değiştiği için işlem tersinmezdir [10].

Kimyasal adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi yüksektir ve adsorpsiyon verimi sıcaklık yükseldikçe artar. Kimyasal adsorpsiyonda belirli bir aktivasyon enerjisini aşmak gerektiği için süreç fiziksel adsorpsiyona göre daha yavaştır.

2.1.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işlemini etkileyen birçok faktör vardır ancak bu bölümde özellikle boyar madde adsorpsiyonunu etkileyen faktörler ele alınmıştır. Çözelti pH'sı, sıcaklık, adsorbentin yüzey alanı, adsorbentin gözenek boyutu, adsorbatın molekül büyüklüğü, adsorbatın çözünürlüğü ve karıştırma hızı boyar madde adsorpsiyonunu etkileyen faktörlerdir.

2.1.2.1. Çözelti pH'sı

Moleküller belirli pH aralığında bir çözücüde çözünebilirken farklı pH değerlerinde çökebilirler. Bu yüzden adsorpsiyonu etkileyen en önemli etmenlerden biri pH'dır. Ortam pH'sı hem adsorbentin yapısını hem de adsorbatın iyonlaşmasını etkileyebilir. Adsorbent yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik özelliklerine göre fonksiyonel grupları etkiler. Örneğin, yüksek pH ortamında adsorbent yüzeyinde negatif yük sayısı artar ve bu yüzeyde pozitif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir. Düşük pH ortamında ise adsorbent yüzeyinde pozitif yük sayısı artar ve negatif yüklü bir adsorbat molekülünün

adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir. Ayrıca pH adsorbentın yüzey fonksiyonel gruplarını etkileyeceği için adsorbata olan ilgisini arttırarak ya da azaltarak adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir [11,12].

2.1.2.2. Sıcaklık

Adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi, meydana gelen reaksiyonların endotermik (ortamdan ısı alınan) veya ekzotermik (ortama ısı verilen) olmalarına göre incelenebilir. Endotermik adsorpsiyon proseslerinde sıcaklık arttıkça adsorbentın adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyon proseslerinde adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır [12].

2.1.2.3. Adsorbentın Yüzey Alanı

Spesifik yüzey alanı yüksek adsorbentlerde temas alanı daha fazla olacağı için adsorplama kapasitesi yüksektir. Gerekli şartlar sağlandığı zaman, yüksek yüzey alanına sahip bir adsorbent daha fazla adsorbat molekülünü yüzeyinde tutacağı için adsorpsiyon kapasitesi yüksek olacaktır [3].

2.1.2.4. Adsorbentın Gözenek Boyutu

Adsorbentın gözenek yapısı denilince gözeneklerin boyut dağılımı, adsorbentın toplam hacmi içerisindeki oranı ve gözeneklerin büyüklüğü anlaşılmaktadır. IUPAC tarafından adsorbentler gözenek çaplarına göre mikro, mezo ve makro olmak üzere üç sınıfa ayrılmıştır. Buna göre gözenek çapı 0,8-2 nm arasında olan adsorbentler mikro gözenekli, 2-50 nm arasında olan adsorbentler mezo gözenekli, 50 nm nin üzerindeki ise makro gözenekli olarak sınıflandırılmıştır. Adsorbent yüzeyinde mikro porların sayısının fazla olması yüzey alanını arttırmaktadır. Makro porların sayısının fazla olması ise büyük adsorbat moleküllerinin tutulmasını sağlamaktadır [13].

Ayrıca belirli bir miktar adsorbent daha küçük parçalar şeklinde kullanıldığında birim adsorbent yüzeyinde tutacağı molekül sayısı artacaktır. Bu yüzden adsorbentler toz, pelet ve granüler yapıda ticari olarak kullanılmaktadır.

2.1.2.5. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü

Eğer adsorpsiyon hızı gözenek difüzyon evresi ile kontrol ediliyorsa ve adsorbat moleküllerinin boyutu küçük ise adsorpsiyon reaksiyonu genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü yüksek olan adsorbat moleküllerinin aktif merkezlerdeki gözeneklere ulaşma ihtimali düşüktür. Bu yüzden molekül büyüklüğünün azalması adsorpsiyon hızını artırmaktadır [3].

2.1.2.6. Adsorbatın Çözünürlüğü

Boyar madde adsorpsiyonunda olduğu gibi sıvı fazda adsorpsiyon düşünüldüğünde, adsorpsiyon olayı sadece adsorbat moleküllerine bağlı değildir, aynı zamanda adsorbatın kimyasal yapısını ortaya koyduğu için çözünürlüğü de son derece önemlidir. Lundelius'un teorisine göre çözünen ile çözücü arasındaki bağ ne kadar kuvvetli olursa yani adsorplanacak madde hidrofilik yapıda olursa, adsorpsiyonda o derece zayıf olur. Çünkü bu güçlü bağlar nedeniyle adsorbat moleküllerinin çözüldükten ayrılması zorlaşır ve moleküller adsorbent yüzeyine tutunamazlar [3].

2.1.2.7. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızının kütle aktarım teorileri ile adsorpsiyon evreleri üzerine etkisi vardır. Eğer karıştırma hızı düşük ise adsorbent yüzeyinde sıvı film tabakası kalın olur ve hızı sınırlandıran faktör film difüzyonu olmaktadır. Çok aşırı olmamak kaydıyla daha yüksek karıştırma hızlarında sıvı film tabakası incelik ve hızı sınırlandıran basamak gözenek difüzyonuna doğru kayar. Optimum karıştırma hızını aşmamak kaydıyla genellikle karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon hızı artacaktır. Karıştırma hızı kesikli sistemlerde daha büyük önem arz eder [13].

2.1.3. Adsorbent Maddeler ve Özellikleri

Bir katı maddenin endüstride adsorbent olarak kullanılabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bunlar;

- Yüksek ve etkili yüzey alanına sahip olması,
- Elde edilme yöntemlerinin kolaylığı,
- Tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olması,
- Toksik etkisinin olmaması,
- İnert olması yani; bulunduğu ortamda kimyasal reaksiyona girmemesi,

- Adsorplama kapasitesinin yüksek olması,
- Ekonomik olmasıdır.

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbentler hammaddelerine ve elde edilmiş yöntemlerine göre;

- Tarımsal atık kökenli adsorbentler (meyve kabuk ve çekirdekleri)
- Biyolojik kökenli adsorbentler (meyve çekirdekleri ve odundan yola çıkılarak sentezlenen aktif karbon)
- Doğal adsorbentler (kil, zeolit vb.)
- Endüstriyel atıklar (uçucu kül)

şeklinde sınıflandırılabilir [14].

Uçucu kül (UK), kömürle çalışan elektrik santrallerinden üretilen önemli bir katı atıktır. Dünyada yıllık uçucu kül üretimi 600 Mt olarak tahmin edilmektedir. Günümüzde uçucu kül genellikle çöp sahalarına boşaltılarak boşa harcanmaktadır. Yol yapımında, çimento üretiminde ve zeolit sentezinde uçucu külün bazı türleri yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, uçucu külün geri dönüşümü hala yeterli değildir ve yeni dönüşüm yöntemleri araştırılmalıdır.

Enerji santrali uçucu külünün ana bileşenleri silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3) ve demir oksitler (Fe_2O_3) olup, ayrıca farklı oranlarda karbon, kalsiyum, magnezyum ve sülfür ihtiva etmektedir. Kömür yanması için iki genel uçucu kül sınıfı kabul edilmektedir. Birinci tür normal olarak antrasit, bitümlü veya alt-bitümlü kömürlerden üretilen ve ağırlıkça % 7'den daha az CaO içeren F sınıfıdır. Diğer tür olan C sınıfı ise normal olarak linyit kömürlerinden üretilir ve daha fazla kireç içerir (ağırlıkça % 5-30). Genel olarak uçucu kül hidrofilik bir yüzey ve gözenekli yapıya sahiptir [15].

Doğal zeolitler, kation değişimi, moleküler eleme, kataliz ve sorpsiyon gibi değerli fizikokimyasal özelliklere sahip gözenekli bir yapıda hidratlanmış alüminasilikat mineralleridir. Zeolit in adsorbent olarak seçilmesinin nedeni nispeten ideal yüzey alanı ve son derece yüksek ve seçici iyon değişim kapasitesine sahip olmasıdır. Doğal bir zeolit minerali, üç boyutlu bir kristal yapısına sahiptir ve tipik birim hücre formülü şu şekilde verilir; $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ yada $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3 [(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$.

2.1.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbent ile dengedeki adsorplanan madde miktarını sabit sıcaklıkta, çözelti denge konsantrasyonuna (sıvı fazda) ya da basıncına (gaz fazda) bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. Çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu C_e ile adsorbent birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak tanınır. Adsorbent tarafından tutulan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi bir adsorbent yüzey alanı ve gözenek yapısını anlama açısından yardımcı olabilir fakat adsorpsiyon hızı hakkında bilgi vermez [17,18].

Adsorpsiyon izoterm tipleri Şekil 2.2 de verilmektedir. Daha çok gaz faz adsorpsiyon için geçerli olan bu izoterm tiplerinden bazıları sıvı faz çözeltiden adsorpsiyonlar için de geçerlidir. İzoterm tipleri ile adsorpsiyonun türü ve mekanizmasının yanı sıra yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında da fikir sahibi olunabilir [19]. Bu adsorpsiyon izotermi;

1.Tip: Bu tip izoterm tek tabakalı yani monomoleküler kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Grafikteki doğrunun eğimi katının gözenek yapısına göre değişebilir.

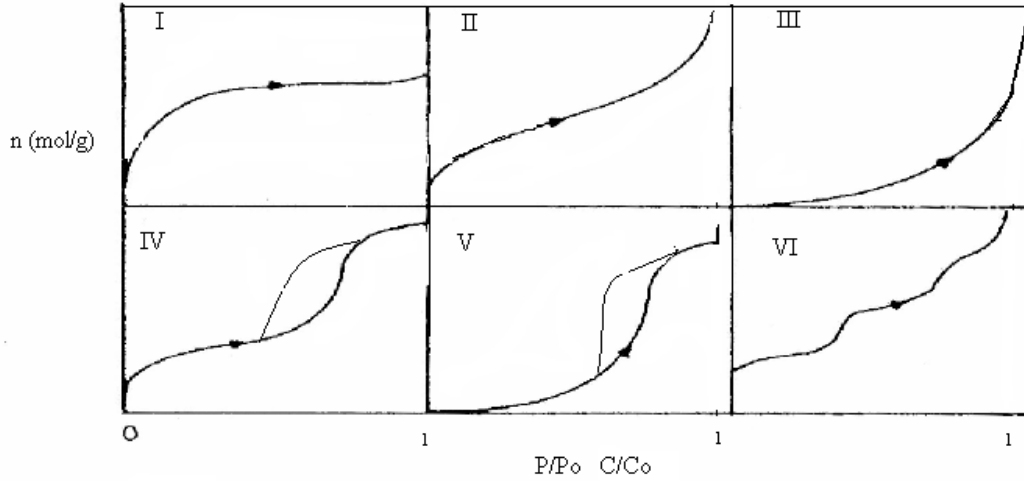
2. Tip: Bu izoterm tipinde başlangıçta tek tabakalı adsorpsiyon yerini çok tabakalı adsorpsiyona bırakır. Bu tip, gözenekli olmayan ya da gözenek şekilleri farklı olan katılardaki fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır.

3. Tip: Bu izoterm tipinde adsorpsiyon kapasitesi çok düşük olan katıların adsorpsiyon davranışı söz konusudur. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu tip için geçerlidir.

4.Tip: Genellikle mikro ve mezogözenekler içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izoterm tipinde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu durumda gözlenir.

5.Tip: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü düşük olan mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6.Tip: Mikro gözenekler ile birlikte farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır [21-23].



Şekil 2.2 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri [20]

Adsorpsiyon mekanizmasını belirleyebilmek için, deneysel olarak elde edilen verilerin farklı izoterm denklemleri ile olan ilişkisi incelenerek en uygun izoterm modeli belirlenmektedir. Bu amaç ile bilim adamları birçok izoterm modeli geliştirmişlerdir. Bu modellerden bazıları; Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Brauner-Emmet-Teller (BET), Toth, Sips ve Redlich-Peterson şeklinde sıralanabilir. Adsorplanan ve adsorbent maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon prosesi için bu eşitliklerden bir ya da birkaçı daha uygun olabilir [21,24]. Bazı önemli izoterm modelleri kısaca aşağıda açıklanmıştır.

2.1.4.1. Langmuir İzotermi

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için izoterm denklemi türetilmiştir [25]. Bu izoterm denklemi ayrıca tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Bu izoterm denklemi bazı varsayımlara dayandırılarak geliştirilmiştir.

-Adsorpsiyon yüzeyde tek tabaka halinde gerçekleşir.

-Aktif merkezler eşdeğerdir, homojendir. Yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel seviyede düzdür.

-Adsorpsiyon entalpisi yüzey tutunmasından bağımsızdır.

-Belirli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin boş ya da dolu olmasından bağımsızdır [26].

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.1.2)$$

q_e = Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Q_0 =Yüzeyin tek tabaka olarak kaplanabilmesi için gerekli miktar (mg/g).

b = Langmuir sabiti (L/mg).

C_e =Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L).

Bu denklemin lineer ifadesi şu şekildedir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2.1.3)$$

C_e/q_e değerine karşılık C_e değeri grafiğe geçirilerek Q_0 ve b değerleri bulunur. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L sabiti hesaplanır [27].

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (2.1.4)$$

C_0 = Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

R_L sabitinin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir. $R_L > 1$ elverişli olmadığı durumdur. $R_L = 1$ lineer olduğu durumu gösterir.

2.1.4.2. Freundlich İzotermi

Langmuir izoterm modeli geliştirilirken, adsorbatların tek tabakaya bağlandığı ve tüm aktif merkezlerin adsorbatlara karşı eşit ilgiye sahip oldukları gibi kabuller yapılırken, Freundlich izoterm modelinde bu kabullere yer verilmemiştir. Ancak, bunların dışında Langmuir modeli için yapılan diğer tüm kabuller Freundlich

modeli için de geçerlidir. Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur [3,21].

Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich (1880-1941) tarafından geliştirilen denklem şu şekildedir;

$$q_e = k_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.1.5)$$

Denklemde k_f ve n değerleri her sıcaklık için birer sabittir. Denklem her iki tarafının logaritması alınıp grafik üzerinden ifade edilebilir;

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (2.1.6)$$

$\ln C_e$ ye karşılık $\ln q_e$ grafiğe geçirildiğinde eğimden n ve kesim noktasından k_f değeri bulunabilir [28].

2.1.4.3. BET İzotermi

Brunauer ve arkadaşları tarafından düz yüzeylerde sınırsız sayıda tabakalarda adsorpsiyon için 1938 yılında türetilmiştir. Bu teoride adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim söz konusu değildir ve yüzey enerjisi açısından homojendir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET izoterm denklemi şu şekildedir;

$$\frac{p/p_0}{n(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2.1.7)$$

Burada; p/p_0 = Bağıl denge basıncı, n_m = Tek tabaka kapasitesi (mg/g), C = Adsorplama gücüne bağlı bir sabiti ifade etmektedir.

Ayrıca BET izotermi bağıl denge basıncı p/p_0 yerine c/c_0 alınarak çözümlenerek adsorpsiyon için de kullanılabilir. Grafikten bulunan n_m tek tabaka kapasitesi yardımıyla yüzey alanı;

$$A = n_m L a_M \quad (2.1.8)$$

Burada; L = Avagadro sayısı, a_M = Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan (m^2) olarak verilmektedir [26,29].

2.1.4.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

D-R izotermi adsorbentin gözenek yapısıyla ilgilidir ve adsorbat molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değeri adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir. Bu değer 8 kJ mol^{-1} ve daha büyük bir değere sahipse adsorpsiyonun kimyasal olarak meydana geldiği söylenebilir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi şu şekildedir;

$$q_e = q_m \exp(-K' \varepsilon^2) \quad (2.1.9)$$

ε : $RT \ln(1+1/C_e)$ değerine karşılık gelen Polonyi potansiyeli,

q_e : adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar (mg/g),

q_m : tek tabaka kapasitesi (mg/g),

K' : adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mol^2/J^2),

R : evrensel gaz sabiti (J/mol K) ve T ise mutlak sıcaklıktır [30].

2.1.4.5. Temkin İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısı ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimler hakkında bilgi verir ve adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir [31]. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda gösterilmiştir;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (2.1.10)$$

Bu denklem lineer formda yazılırsa;

$$q_e = A_1 \ln K_T + A_1 \ln C_e \quad (2.1.11)$$

Burada $A_1 = RT/b$, R evrensel gaz sabiti (J/mol K), T mutlak sıcaklık (K), A_1 adsorpsiyon ısısına ilişkin bir sabit ve K_T denge bağlanma sabitidir (L/mg).

2.1.4.6. Frumkin İzotermi

Frumkin adsorpsiyon izotermi prosesin uygunluğunu ve kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmemesini açıklayabilir. Ayrıca adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzey kaplama karakteristiğini inceler [32,33]. Frumkin izoterm denklemi şu şekilde ifade edilir;

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = k C_e \quad (2.1.12)$$

θ , adsorbent yüzeyinin adsorbat molekülleri ile kaplanmış kesri ($\theta = q_e/q_m$), q_e denge anında adsorplanan miktar (mg/g), q_m tek tabaka kapasitesi (mg/g). Frumkin izoterminin doğrusal şekli ise şöyledir;

$$\ln \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{1}{C_e} \right] = \ln k + 2a\theta \quad (2.1.13)$$

2.1.5. Sabit Yataklı Kolonda Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi uygulama şekline göre kesikli ve sürekli sistem olarak ikiye ayrılır. Kesikli reaktörlerin laboratuvar çalışmalarında kullanımı kolaydır, ancak endüstriyel uygulamalar için daha az kullanışlıdır. Sabit yataklı kolonlar basit kullanımı nedeniyle birçok kimyasal endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır [34]. Sürekli sistem sabit yataklı kolonlar, periyodik olarak işletilen fabrikalarda adsorpsiyon ya da desorpsiyon uygulamalarında etkili bir prosestir. Çünkü giriş akımındaki boyar madde konsantrasyonları değişkenlik gösterebilir. Ayrıca sürekli sistemde adsorbent kapasitesinin kullanımı daha verimli gerçekleşir ve atık adsorbent kesikli sisteme göre daha kalitelidir [35].

Kolon çalışmalarındaki ana amaç; önceden belirlenen çıkış boyar madde konsantrasyonuna ulaşıncaya kadar, büyük adsorpsiyon kolonlarındaki servis zamanını veya verilen kolon yüksekliğinde adsorpsiyon yatağının kapasitesini tahmin edebilmektedir [37]. Yapılan kolon çalışmalarında, adsorpsiyon proseslerini giriş akış hızı, besleme çözeltisi konsantrasyonu, yatak yüksekliği gibi deneysel değişkenlerin nasıl etkilediği araştırılmaktadır [38].

Sabit yataklı kolonların performansı kırılma eğrisi (*breakthrough curve*) kavramı ile ifade edilir. Kırılmanın görünümü için geçen süre ve kırılma eğrisinin

şekli adsorpsiyon kolonunun dinamik davranışını ve işleyişini belirlemek için çok önemli bir özelliktir. Hacim eksenini boyunca kırılma eğrisinin genel şekli, akış hızı ve besleme konsantrasyonuna yani kolon kapasitesine bağlıdır [36].

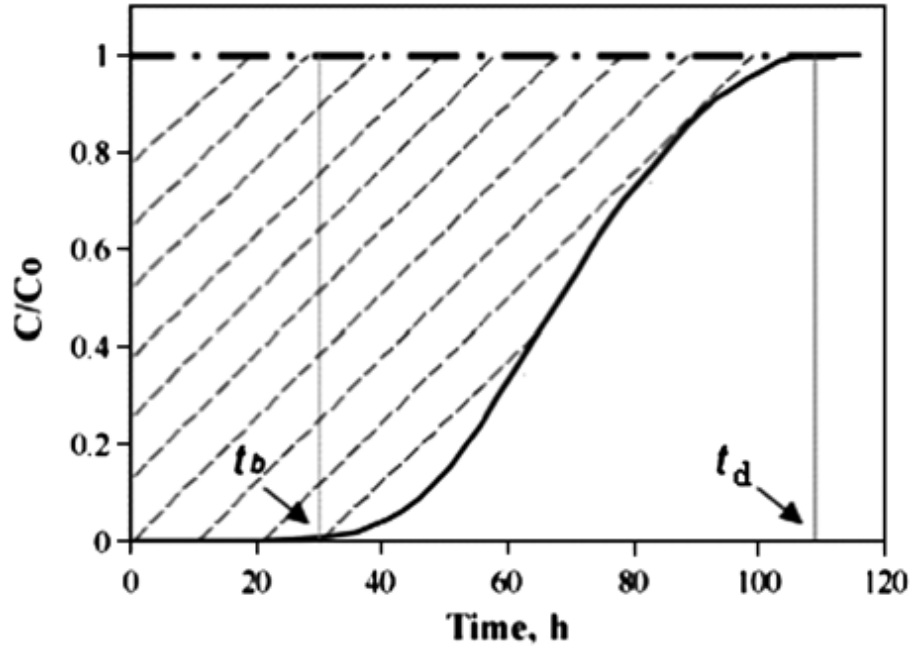
Şekil 2.3 de görüldüğü gibi kırılma eğrisi ile kolon kapasitesi bulunabilir. Burada toplam gölgeli alan şu şekilde hesaplanır [39];

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.1.14)$$

Burada t_t (s) toplam kapasiteye eşdeğer zamandır, C_0 ve C (mg L^{-1}) sırasıyla giriş ve çıkış akımındaki adsorbat konsantrasyonudur. Yatağın kırılma noktası süresine kadar kullanılabilir yatak kapasitesi, t_b çizgili alan;

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.1.15)$$

Burada t_u kullanılabilir kapasiteye eşdeğer zamandır. t_u değeri genellikle t_b değerine çok yakındır.



Şekil 2.3 Kırılma Eğrisi ile Kolon Kapasitesinin Belirlenmesi [39]

Toplam yatak uzunluğu H_T (cm) kullanılarak, kırılma noktasına kadar kullanılan yatak uzunluğu H_B (cm) şöyle hesaplanabilir;

$$H_B = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad (2.1.16)$$

Kullanılmayan yatak uzunluğu H_{UNB} , toplam yatak uzunluğunun kullanılmayan kısmıdır [39];

$$H_{UNB} = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) H_T \quad (2.1.17)$$

Kırılma eğrisi, verilen yatak yüksekliği için, çıkış hacmi veya zamanın fonksiyonu olarak C (çıkış konsantrasyonu)/ C_o (giriş konsantrasyonu) değişimi olarak tanımlanır. Çıkış hacmi (V_{eff}) şu şekilde hesaplanır;

$$V_{eff} = Q t_{toplama} \quad (2.1.18)$$

Burada Q ve $t_{toplama}$ sırasıyla, hacimsel akış hızı ($ml\ dk^{-1}$) ve toplam akış süresidir (Kolon tam tükeninceye kadar geçen zaman (dk)). Kırılma eğrisinin altındaki alan toplam adsorbe edilen adsorbent miktarını yani maksimum kolon kapasitesini bulmak için kullanılır. Belirli bir akış hızı ve besleme konsantrasyonu için toplam adsorplanan madde miktarı ($q_{toplama}$; mg) şu şekilde hesaplanır;

$$q_{toplama} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{toplama}} C_{ad} dt \quad (2.1.19)$$

$$q_{toplama} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{toplama}} (C_o - C) dt \quad (2.1.20)$$

Kolona gönderilen toplam adsorbat miktarı ($m_{toplama}$) şu şekilde hesaplanır;

$$m_{toplama} = \frac{C_o Q t_{toplama}}{1000} \quad (2.1.21)$$

Akış hacmine göre boyar maddenin toplam giderim yüzdesi (kolon performansı), toplam adsorplanan adsorbat miktarı ($q_{toplama}$) ile kolona gönderilen toplam adsorbat miktarının ($m_{toplama}$) oranlanması ile bulunabilir;

$$\text{Toplam adsorpsiyon \%} = \frac{q_{\text{toplam}}}{m_{\text{toplam}}} \times 100 \quad (2.1.22)$$

Adsorpsiyon denge çalışmaları, sistem koşullarında bir birim kirletici kütlesini gidermek için gerekli miktarı ya da adsorbent kapasitesi hakkında bilgi verir. Kesikli sistemlerdeki adsorpsiyon verilerinden elde edilen adsorpsiyon izotermi kolon dengesini temsil edemediğinden, kolon deneylerinden elde edilen deney verileri izoterm modellerine uymak için kullanılmalıdır [35].

Dengede kolondan uzaklaştırılan boyar madde miktarı (q_{eq}) (veya kolonun maksimum kapasitesi), toplam akış süresi sonunda gram adsorbent başına (X) toplam adsorplanan adsorbat miktarı (q_{toplam}) oranı ile bulunur.

$$q_{eq} = \frac{q_{\text{toplam}}}{X} \quad (2.1.23)$$

Kolonda dengedeki adsorbe olmayan adsorbat konsantrasyonu (C_{eq}) (mg/L) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir;

$$C_{eq} = \frac{m_{\text{toplam}} - q_{\text{toplam}}}{V_{eff}} \times 1000 \quad (2.1.24)$$

Bir sabit yataklı kolonun performansının değerlendirilmesinde genellikle kırılma noktası ve yatak hacminin sayısı (BV) kullanılır. Kırılma noktası, genellikle kolonun çıkış konsantrasyonunun, giriş konsantrasyonun yaklaşık % 3-5'ine ulaştığı nokta olarak tanımlanır [40,41].

Yatak hacmi sayısı (BV) şu şekilde tanımlanır;

$$BV = \frac{\text{Adsorbe Edilen Çözelti Hacmi}}{\text{Adsorbent Yatağının Hacmi}} \text{ ya da } \frac{\text{İşlem Süresi}}{EBRT} \quad (2.1.25)$$

Burada EBRT, boş yatak kalma (temas) süresidir ve sıvının boş kolonu doldurması için geçen süredir. Adsorpsiyon mekanizmasının modellenmesi için kullanılan iki ana model parametresi boş yatak kalma süresi (EBCT) ve adsorbent kullanım hızıdır. Bu iki parametre endüstride adsorpsiyon sisteminin yatırım ve işletme maliyetlerini belirler [42-44].

Adsorbent kullanım hızı (AKH) (*exhaustion rate*), kırılma noktasında adsorbe edilen sıvının birim hacmi başına kullanılan adsorbent kütlesidir;

$$AKH (g/L) = \frac{\text{Kolondaki Adsorbentin Kütlesi}}{\text{Kırılma Noktasında Adsorplanan Hacim}} \quad (2.1.26)$$

2.1.6. Sabit Yataklı Kolonda Modelleme Çalışmaları

Bir kolon adsorpsiyon prosesinin başarıyla tasarlanması için konsantrasyon-zaman profilinin veya kırılma eğrisinin tahmin edilmesi gerekmektedir. Ancak sabit bir yataklı sistemde adsorpsiyonun dinamik davranışını doğru bir şekilde tanımlamak için bir model geliştirilmesi oldukça zordur. Çünkü adsorbat molekülleri farklı konsantrasyonlarda yatağın içine beslendiği için proses kararlı durumda olmaz. Sabit yataklı sistemlerde temel taşınım eşitlikleri katı-sıvı arasındaki materyal balansına bağlıdır. Bu denklemler genelde aşağıdaki gibi yazılır [35];

$$\varepsilon \frac{\partial C_a}{\partial t} + U_o \left(\frac{\partial C_a}{\partial Z} \right) + (1 - \varepsilon) \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = E \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial Z^2} \right) \quad (2.1.27)$$

Burada ε ; yatak boşluk kesri, C_a ; çözültideki adsorbat konsantrasyonu (mg/L), Z , kolon uzunluğu (cm), q ; t sürede adsorbentteki adsorbat konsantrasyonu, U_o ; yüzeysel hız (cm dak⁻¹) ve E ; dispersiyon katsayısı (cm² dak⁻¹).

İkinci önemli eşitlik ise adsorbe edilen maddenin kütle dengesidir;

$$(1 - \varepsilon) \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = r \quad (2.1.28)$$

Burada r (mg l⁻¹ dak⁻¹), adsorpsiyona neden olan mekanizmaya bağlıdır. Bu mekanizma, yığın (*bulk*) çözültiden adsorbentin yüzeyine kütle transferi ile kontrol edilebilir. Ayrıca adsorpsiyon hızı, adsorbent içindeki difüzyon ve reaksiyon ile kontrol edilebilir. Dolayısıyla, sabit yatak için verilen bu aktarım denklemlerine adsorpsiyon hızının matematiksel tanımlaması eklenmelidir [45].

Sistemin modellenmesi için türetilen tüm bu denklemler, diferansiyeldir ve genellikle çözülmesi için karmaşık sayısal yöntemler gerektirir. Bu denklemlerin

sayısal çözümleri zor değildir ancak genellikle deneysel verilere uyum göstermezler. Sabit yataklı kolonun dinamik davranışını tahmin etmek için çeşitli basit matematiksel modeller geliştirilmiştir. Bu modellerden bazıları; Adams–Bohart modeli, Thomas modeli, Yoon ve Nelson modeli, Wolborska modeli ve Clark modelidir.

2.1.6.1. Adams–Bohart Modeli

Akışkan bir sistemde C/C_0 ve t arasındaki ilişkiyi tanımlayan temel denklemler, Adams ve Bohart (1920) tarafından mangal kömürü üzerine klorun adsorpsiyonu için geliştirilmiştir. Aslında Adams-Bohart bu çalışmayı gaz-kömür adsorpsiyon sistemi için yapmış olsa da, genel olarak diğer sistemlere de başarıyla uygulanabilmektedir. Bu modelde adsorpsiyon hızı, hem adsorbentın artık kapasitesi hem de adsorbat konsantrasyonu ile orantılı olduğu varsayımına dayanmaktadır. Bu model kırılma eğrisinin başlangıç kısmını tanımlamak için kullanılır [46]. Kütle transfer hızı aşağıdaki eşitliklere uymaktadır;

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_{AB} q C_a \quad (2.1.29)$$

$$\frac{\partial C_a}{\partial Z} = -\frac{k_{AB}}{U_0} q C_a \quad (2.1.30)$$

Bu diferansiyel denklemlerin çözümü için bazı varsayımlar yapılmıştır. Konsantrasyon düşük kabul edilmiştir. Örneğin, çıkış konsantrasyonu $C < 0.15C_0$ şeklinde kabul edilmiştir. Ayrıca $t \rightarrow \infty$ için $q \rightarrow N_0$ kabulü yapılmıştır. Burada N_0 ; doygunluk konsantrasyonudur (mg L^{-1}) ve k_{AB} ; hız sabitidir ($\text{L mg}^{-1} \text{ dak}^{-1}$). Bu diferansiyel eşitlik sistemi çözüldüğünde aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{U_0} \quad (2.1.31)$$

Bu denklem kullanılarak belirli bir yatak yüksekliğinde ve akış hızında t ye karşı $\ln C/C_0$ grafiğinden kolonun karakteristik parametreleri belirlenebilir [47].

2.1.6.2. Thomas Modeli

Bir kolon adsorpsiyon prosesinin başarıyla tasarlanması için konsantrasyon-zaman profilinin veya kırılma eğrisinin tahmin edilmesi gerekir. Ayrıca adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin de tasarım için bilinmesi gerekir. Thomas modeli bu amaç için kullanılır ve genel eşitlik şu şekildedir;

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q} (q_o X - C_o V_{eff})\right)} \quad (2.1.32)$$

Burada k_{Th} ; Thomas hız sabitidir ($\text{ml dak}^{-1} \text{mg}^{-1}$), q_o ; Çözünen maddenin maksimum katı-faz konsantrasyonudur (mg g^{-1}). Bu denklem lineerleştirilirse;

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_o X}{Q} - \frac{k_{Th} C_o}{Q} V_{eff} \quad (2.1.33)$$

Kinetik katsayısı k_{Th} ve yatağın adsorpsiyon kapasitesi q_o , belirli bir akış hızında t'ye karşı $\ln[(C_o / C) - 1]$ 'nin grafiğinden belirlenebilir.

Thomas modeli, Langmuir adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiği ve eksenel dağılmanın olmadığı ikinci mertebe tersinir tepkime reaksiyon kinetiğine uyduğu varsayımı ile türetilmiştir. Thomas modeli, sabit bir ayırma faktörünün olduğunu varsayar ancak olumlu veya olumsuz tüm izotermlere uygulanabilir. Thomas modelinin olumsuz yanlarından biri, türevinin ikinci dereceden reaksiyon kinetiklerine dayanmasıdır. Adsorpsiyon genellikle kimyasal reaksiyon kinetiği ile sınırlanmaz, ancak çoğu kez fazlar arası kütle transferi ile kontrol edilir. Bu kararsızlık modelleme çalışmalarında bazen hatalara sebep olmaktadır [48].

2.1.6.3. Yoon ve Nelson Modeli

Yoon ve Nelson (1984) aktif kömür üzerinde çalışarak nispeten basit bir model geliştirmişlerdir. Bu model, her bir adsorbat molekülünde adsorpsiyon sistemindeki azalan hızın, adsorbentteki adsorbat adsorpsiyonu olasılığı ve adsorbent üzerindeki adsorbat atılım olasılığı ile orantılı olduğu varsayımına dayanmaktadır. Yoon ve Nelson modeli diğer modellerden daha az karmaşıktır ayrıca adsorbatın

özellikleri, adsorbent türü ve adsorpsiyon yatağının fiziksel özellikleri ile ilgili ayrıntılı veri gerektirmez [49].

Tek bileşenli bir sisteme ilişkin Yoon ve Nelson denklemi aşağıdaki gibi ifade edilmiştir;

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = k_{YN} t - \tau k_{YN} \quad (2.1.34)$$

Burada k_{YN} ; hız sabitidir (dk^{-1}), τ : % 50 adsorbat atılımı için gereken süredir (dk), t ; adsorbatın kolondan kırılma zamanıdır (dk).

Tek bileşenli sistemlerde, teorik kırılma eğrisinin hesaplanması için adsorbatın τ ve k_{YN} parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu değerler mevcut deney verilerinden elde edilebilir. Bu eşitlikte t 'ye karşı $\ln C/(C_0 - C)$ grafiğe geçirilerek k_{YN} ve τ değerleri bulunur. Eğer bu model deneysel verilerle uyuyorsa, τk_{YN} 'nin kesim noktası ve k_{YN} 'nin eğimi düz bir çizgiyle grafikte görünecektir [50].

2.1.6.4. Wolborska Modeli

Wolborska modeli, düşük konsantrasyon kırılma eğrisi aralığında kütle transfer denklemlerini kullanarak adsorpsiyon dinamiğini tanımlamak için kullanılır. Sabit yatakta adsorpsiyonda kütle transferi aşağıdaki şekilde ifade edilir [51];

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} + U_o \left(\frac{\partial C_a}{\partial Z} \right) + \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial Z^2} \right) \quad (2.1.35)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -v \left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right) = \beta_a (C_a - C_s) \quad (2.1.36)$$

Burada C_s ; katı / sıvı arayüzeydeki adsorbat konsantrasyonudur ($mg L^{-1}$), D ; eksenel difüzyon katsayısı ($cm^2 dk^{-1}$), v ; transfer hızı ($cm dk^{-1}$) ve β_a ; dış kütle transferinin kinetik katsayısıdır (dk^{-1}). Wolborska bazı varsayımlar yaparak bu eşitliği ifade etmiştir. Bu varsayımlar şunlardır; $C_s \ll C_a$, $v \ll U_o$. Eksenel difüzyon ihmal edilebilir, $D \rightarrow 0$ ve $t \rightarrow 0$. Eşitlik çözümü;

$$\ln \frac{C}{C_o} = \frac{\beta_a C_o}{N_o} t - \frac{\beta_a Z}{U_o} \quad (2.1.37)$$

$$\beta_a = \frac{U_o^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_o D}{U_o^2}} - 1 \right) \quad (2.1.38)$$

Burada β_o , ihmal edilen eksenel dağılma katsayısı (D) ile birlikte dış kütle transfer katsayısıdır. Wolborska, kısa yataklarda ve çözeltinin yatağa doğru yüksek hızla aktığı durumlarda eksenel difüzyonun önemsiz ve $\beta_a = \beta_o$ olduğunu gözlemlemiştir [51].

Eğer k_{AB} katsayısı β_a/N_o değerine eşit ise Wolborska çözümünün ifadesi, Adams-Bohart modeline eşdeğerdir. Böylece, $\ln C/C_o$ 'ın t'ye karşı çizimi de Adams-Bohart modeli hakkında bilgi verecektir [52].

2.1.6.5. Clark Modeli

Clark 1987 yılında kırılma eğrisinin bir benzerini tanımlamıştır. Bu model Freundlich eşitliği ve kütle transfer kavramının bileşimiyle türetilmiştir;

$$U_o \frac{dC_a}{dZ} = K(C_a - C_{eq}) \quad (2.1.39)$$

Burada K, kütle transfer katsayısıdır (dk^{-1}). Bu eşitliğin çözümünden kısaca aşağıdaki genel ifade elde edilebilir;

$$\frac{C}{C_o} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (2.1.40)$$

Burada n, Freundlich sabitidir. A ve r değerleri, Eşitlik 2.1.40 kullanılarak doğrusal olmayan regresyon analizi ile bulunabilir. Denklemdaki C/C_o ve t arasındaki ilişkiye göre kırılma eğrisi tahmin edilebilir [53].

2.1.7. Kolon Modelleme Çalışmalarında Kullanılan Hata Fonksiyonları

Regresyon analizi, aralarında sebep-sonuç ilişkisi bulunan iki veya daha fazla değişken arasındaki ilişkiyi belirlemek ve bu ilişkiyi kullanarak o konu ile ilgili tahminler ya da kestirimler yapabilmek amacıyla yapılır. Bir tek bağımsız değişkenin kullanıldığı regresyon tek değişkenli regresyon analizi, birden fazla bağımsız değişkenin kullanıldığı regresyon analizi de çok değişkenli regresyon analizi olarak adlandırılır.

Lineer regresyon analizi, adsorbatların dağılım miktarını belirleyen ve adsorpsiyon sistemlerindeki ilişkileri tanımlayan en uygun araçlardan birisidir. Ayrıca adsorpsiyon sistemlerinin matematiksel olarak analiz edilmesine olanak tanır. Doğrusal olmayan optimizasyon, kolon modelleme parametre değerlerini belirleme yöntemi sağlar, ancak modellemede hesaplanan değerlerin deney sonuçlarına uyumunu değerlendirmek için bir hata fonksiyonu analizi gereklidir [54].

Kararlılık katsayısı (R^2), çoğu çalışmada ideal adsorpsiyon modelini tahmin etmek için belki de en yaygın kullanılan hata fonksiyonudur. En uygun model, genel olarak kararlılık katsayısının değerine göre seçilir. Bu değer bire ne kadar yakınsa deneysel verilerle hesaplanan değerlerin birbirine çok yakın olduğu söylenebilir.

Deneysel verilerin değerlendirilmesi için kararlılık katsayısının yanı sıra bazı istatistiksel yöntemler de kullanılmaktadır. Sabit yataklı kolonun modellenmesi için bu çalışmada kullanılan hata fonksiyonları şunlardır; Hata karelerinin toplamı, Hibrit fraksiyonel hata fonksiyonu, Ortalama göreceli hata, Mutlak hataların toplamı, Marquardt'ın standart sapma yüzdesi, Doğrusal olmayan X^2 testi.

2.1.7.1. Hata Karelerinin Toplamı

Hata karelerinin toplamı ya da diğer adıyla toplam kareler metodu, en yaygın kullanılan hata fonksiyonudur ve modellerden hesaplanan verilerle deney verileri arasındaki farkın karelerinin toplamı olarak tanımlanır [55]. Şöyle ifade edilir;

$$\sum_{i=1}^n (q_{e,hes} - q_{e,ölç})_i^2 \quad (2.1.41)$$

Burada $q_{e,hes}$, adsorbe edilen fazın teorik konsantrasyonlarıdır ve kolon modelleme metotları kullanılarak hesaplanmıştır. $q_{e,ölç}$ ise adsorbe edilen fazın deneysel olarak ölçülen konsantrasyonlarıdır.

2.1.7.2. Hibrit Fraksiyonel Hata Fonksiyonu

Bu hata fonksiyonu, Hataların Kareleri Toplamı fonksiyonunun düşük konsantrasyonlarda kullanımını sağlayabilmek için geliştirilmiştir ve şu şekilde ifade edilmiştir [56].

$$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,ölç} - q_{e,hes})^2}{q_{e,ölç}} \right]_i \quad (2.1.42)$$

Burada n, veri sayısını p ise model denklemlerinin parametrelerinin sayısını ifade eder.

2.1.7.3. Ortalama Göreceli Hata

Ortalama göreceli hata fonksiyonu, tüm konsantrasyon aralığı boyunca kısmi hata dağılımını en aza indirmek için geliştirilmiştir ve şu şekilde ifade edilmiştir [57];

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,ölç} - q_{e,hes})}{q_{e,ölç}} \right]_i \quad (2.1.43)$$

2.1.7.4. Mutlak Hataların Toplamı

Mutlak hataların toplamı, Hataların kareleri toplamı metoduna benzer ve deneysel veriler ile modellerden hesaplanarak elde edilen veriler arasındaki farkın toplamı olarak tanımlanmaktadır;

$$\sum_{i=1}^n |q_{e,hes} - q_{e,ölç}|_i \quad (2.1.44)$$

Bu hata fonksiyonunu kullanarak belirlenen model parametreleri, hataların büyüklüğü arttıkça daha iyi bir uyum sağlayacaktır [58].

2.1.7.5. Marquardt'ın Standart Sapma Yüzdesi

Marquardt geliştirdiği bu hata fonksiyonunu, deneysel denge verilerini göstermek için çeşitli izoterm modellerinin doğruluğunu ve uygunluğunu test etmek için kapsamlı bir şekilde kullanmıştır. Biraz geometrik ortalama hata dağılımına benzemekle birlikte, sistemdeki serbestlik derecelerinin sayısıyla birleştirilerek modifiye edilmiştir [59]. Şu şekilde ifade edilmiştir;

$$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,\text{ölç}} - q_{e,\text{hes}})}{q_{e,\text{ölç}}} \right]^2} \quad (2.1.45)$$

2.1.7.6. Doğrusal Olmayan X² Testi

Doğrusal olmayan X² testi, sadece deneysel veriler ile modellerden hesaplanarak elde edilen veriler arasındaki farkların karelerinin toplamıdır. Ayrıca her kareli fark, modellerden hesaplanarak deneysel verilere bölünmüştür. Eğer deneysel veriler ve modellerden gelen veriler birbirlerine yakın değerler ise x² küçük bir sayı olacaktır. Bu nedenle, en küçük x² değerini veren model, en uygun model olarak kabul edilir [60]. İfade şu şekildedir;

$$\sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,\text{ölç}} - q_{e,\text{hes}})^2}{q_{e,\text{ölç}}} \quad (2.1.46)$$

Ayrıca sabit yatak modellerinin tanımlanmasında diğer bir yaklaşım olarak ε ifadesi kullanılmıştır. N deney sayısını ifade etmektedir [60].

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(\frac{C}{C_0})_{\text{den.}} - (\frac{C}{C_0})_{\text{teo.}}}{(\frac{C}{C_0})_{\text{den.}}} \right]}{N} 100 \quad (2.1.47)$$

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Markovska ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada, sulu çözültiden bazik boyaların granüler aktifleştirilmiş karbon ve doğal zeolitle adsorpsiyonu sabit yataklı bir kolon kullanılarak incelenmiştir. Yatak yüksekliği, hacimsel akış hızı ve boya konsantrasyonu gibi proses değişkenlerinin etkileri araştırılmıştır. Doğal zeolit ile yüklü kolonun performansları, aktif karbon ile doldurulmuş kolonun performanslarıyla karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, her iki adsorbentin de boyaları etkin bir şekilde uzaklaştırdığını göstermiştir. Ayrıca akış hızı ve başlangıç konsantrasyonu değişimi etkisinin boş yatak kalma süresi (EBCT) modeli ile tahmin edebildiğini göstermiştir [61].

G. McKay ve ark. (1994) tarafından yapılan çalışmada, kesikli ve sürekli sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarının tasarım prosedürleri, kitin (organik madde) üzerinde dört boya maddesi için araştırılmıştır. Yatak yüksekliği, boya akış hızı ve kitin parçacık boyutu gibi proses değişkenlerinin etkileri belirlenmiş ve bu etkiler basitleştirilmiş bir tasarım modeline dahil edilmiştir. Bazı boyaların çok daha büyük bir boya molekülüne sahip olması ve kitin parçacıklarının iç gözenek yapısına nüfuz etmemesi nedeniyle, kitin bu boyalarda daha az adsorplama kapasitesi sergilemiştir [62].

Lopez-Cervantes ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, sabit yataklı bir kolondaki sürekli adsorpsiyon çalışması, tekstil boyası sulu çözültiden Direct Blue 71'in uzaklaştırılması için kitosan-glutaraldehit biyosorbenti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Biyosorbent, karides kabuklarından hazırlanmış ve taramalı elektron mikroskopisi, X-ışını kırınımı ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Yatak yüksekliği, giriş boya konsantrasyonu ve besleme akış hızının kolon performansına etkileri analiz edilmiştir. Kırılma eğrisi, Adams-Bohart, Thomas ve boş yatak kalma süresi (EBCT) matematiksel modelleri kullanılarak analiz edilmiştir [63].

Kumar Basu ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, tipik bir tekstil boyası direct blue 86'nın adsorpsiyonu sabit yataklı bir kolonda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için bir karbon-alumina kompozit adsorbent geliştirilmiştir. Langmuir izotermine göre tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 500,16 mg/g olarak hesaplanmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbat akışı hızı ve adsorban yatak

yüksekliği gibi çeşitli parametrelerin etkileri de araştırılmıştır. Deneysel kırılma eğrisi verilerinin Bohart Adams, Yoon-Nelson ve Clark modellerine uyduğu görölmüştür [64].

Shadeera Rouf ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, tehlikeli azo boya Brilliant Black BN adsorpsiyonu sabit yataklı kolonda incelenmiştir. Adsorbent olarak kitosan kullanılmıştır. Çalışmada giriş debisi, yatak yüksekliği ve başlangıç boya konsantrasyonunun kırılma eğrisine etkisi incelenmiştir. Düşük akış hızı, daha yüksek yatak derinliği ve daha düşük başlangıç boya konsantrasyonunda adsorpsiyonun veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Sabit yataklı kolon Thomas modeli, Adams-Bohart modeli ve Yoon-Nelson modeli kullanılarak modellenmiştir. Deneysel verilerin teorik sonuçlarla iyi bir uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir [65].

Yagub ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltiden metilen mavisi (MB) boyası üzerinde am kozalaklı biyokütlenin etkinliği, sabit yataklı bir adsorpsiyon kolonu ile test edilmiştir. Akış hızı, başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu ve dolgulu yatak yüksekliği gibi çeşitli çalışma parametrelerinin adsorpsiyon kolonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak akış hızı düştükçe kırılmanın gerçekleşme süresinin arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon, başlangıçtaki boya konsantrasyonunun artmasıyla artmış ve en yüksek başlangıç boya konsantrasyonu ile en yüksek adsorpsiyon yüzdesi elde edilmiştir [66].

Thiravetyan ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada, kaba büyüklükteki metal hidroksit çamuru (150-300 mm) reaktif boya giderimi için sabit yataklı kolonda adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon hacminin boş yatak kalma süresindeki (EBCT) artıştan dolayı yatak derinliğinin artması veya akış hızının azalması ile arttığı gözlemlenmiştir [67].

Kittinya ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, sabit yataklı bir adsorpsiyon kolonunda sulu özeltiden Reaktif Kırmızı 2 (RR2) boyasının uzaklaştırılmasında zeolit-polianilin nanokompozitin (ZPC) performansı araştırılmıştır. Bu çalışmada; kolon yüksekliği, yatak yüksekliği, akış hızı ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi değerlendirilmiştir. Adsorplanan ıkış akımının konsantrasyon-zaman profili, kırılma eğrisi ile ifade edilmiştir. Yatak performansının daha düşük akış hızında, daha düşük başlangıç

konsantrasyonunda ve daha yüksek yatak yüksekliğinde arttığı gözlemlenmiştir. Bu adsorpsiyon sisteminde partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı adım olduğu ve düşük akış hızlarında kolon performansının etkinliğinin önemli ölçüde artabileceği belirlenmiştir [68].

Chowdhury ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltiden metilen mavisinin (MB) adsorpsiyonu için düşük maliyetli bir adsorban olarak kauçuk yaprak tozunun (RLP) potansiyelinin araştırılması için kesikli ve sabit yataklı kolon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde, adsorpsiyon işleminin pH ve sıcaklık üzerine bağımlılığı incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi, Langmuir izotermi ile iyi bir uyum göstermiştir ve kinetik çalışmalarda, adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeli izlediği ortaya çıkmıştır. Sabit yatak adsorpsiyonunda, RLP ile kolon performansının, yüksek korelasyon katsayılı Thomas modeli kullanılarak tahmin edilebileceği ifade edilmiştir [69].

Nidheesh ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, sabit yatak kolon sisteminde alt (*bottom*) kül ile Kristal Viyole (CV) boyasının adsorpsiyonu incelenmiştir. Atık sudan boyaların uzaklaştırma verimi, akış hızı, başlangıç boya konsantrasyonu ve yatak derinliği ile değiştiği gözlemlenmiştir. Kırılma eğrisinin, yatak yüksekliğinin artması ile azaldığı gözlemlenmiştir. Kırılma zamanı ve adsorbent kullanım hızının boya konsantrasyonu ve akış hızları arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Alt külün adsorpsiyon kapasitesinin, akış hızı ve boya konsantrasyonuyla ters orantılı olduğu ifade edilmiştir [70].

Singh ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, atık sudan malahit yeşili boyasını uzaklaştırmak için asit ile aktive edilmiş talaşın adsorpsiyon kapasitesi sabit yataklı bir kolonda incelenmiştir. Boya giderme verimliliğinin, akış hızı, başlangıç boya konsantrasyonu ve yatak derinliğine bağlı olduğu belirtilmiştir. Thomas Model tarafından elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin, malahit yeşili boyasını gidermek için mevcut olan çeşitli adsorbentler arasında nispeten daha iyi olduğu belirlenmiştir. Adams-Bohart modelinden elde edilen yatak adsorplama kapasitesi (N_0), 671,88 - 722 mg / L aralığındadır. Yoon-Nelson modeli ile kırılma eğrisi tahmini yapılmıştır [71].

Tarawou ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, su sümbülünden üretilen aktif karbonun, sabit yataklı akış kolonu içerisinde sulu çözeltiden metilen

mavisi boyasının adsorplama yeteneği araştırılmıştır. Bu çalışmada, yatak ykseklėđi arttıka % 100 adsorplama sağlaması için geçen süre gözlemlenmiştir. Yatak ykseklėđi ile birlikte zaman değişmesine rağmen, kritik konsantrasyon, maksimum atık konsantrasyonu ve boyanın tamamen adsorplanma süresinin aynı kaldığı belirlenmiştir [72].

Ahmad ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, bambu esaslı aktif karbon (BMAC) zerine Disperse Orange 30 (DO30) boyasının sabit yataklı kolonda adsorpsiyonu incelenmiştir. Sabit yataklı adsorpsiyon sisteminin, düşük DO30 giriş konsantrasyonu, daha düşük besleme akışı hızı ve daha yüksek aktif karbon yatağı ykseklėđi ile daha iyi performans gösterdiği bulunmuştur. DO30 içeren atık su için sürekli sabit yataklı kolon arıtma sistemi tasarımıının, Thomas modeli kullanarak başarılabilineceği belirlenmiştir [73].

Dutta ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltiden fuşsin asidin (asidik boya) adsorpsiyonu için karbon-alumina kompozit bir adsorbent kullanmışlardır. Kolon çalışmasında, yatak ykseklėđi, başlangıç konsantrasyonu ve akış hızı gibi farklı parametrelerin etkileri araştırılmış ve başlangıç konsantrasyonu ve yatak ykseklėđinin adsorpsiyonda önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur. Deneysel kırılma eğrisi verileri Bohart-Adams, Yoon-Nelson ve Clark modellerine uydurulmuş ve Yoon-Nelson modelinin kolon verilerine daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur [74].

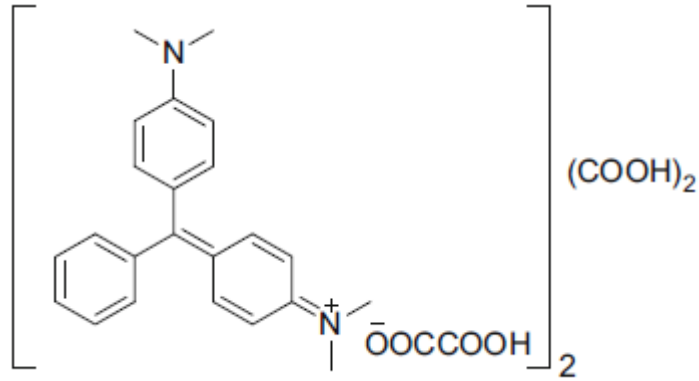
Mohamed Sulyman (2014) tarafından yapılan çalışmada, kristal menekşe (CV) boyası ile düşük maliyetli ve evsel atık ürünü olan kullanılmış çay yaprakları (STL), sabit yataklı bir kolon içinde kırılma noktası ve tükenme sürelerini tahmin etmek için adsorpsiyon deneyine tabi tutulmuştur. Elde edilen verilere göre, CV'nin giderilmesi STL ile mümkündür ve boyanın, sırasıyla 30 mg / l boya konsantrasyonu, 20 cm yatak ykseklėđi ve 5 ml / dak akış hızında optimize edildiğinde, yaklaşık 7 dakikalık kırılma noktasına kadar çok etkili olduğu belirlenmiştir [75].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan Boyar Maddeler

Malahit yeşili (MY), yeşil kristal toz olarak görülen ve trifenilmetan kategorisine ait suda çözünebilen katyonik bir boyadır. Kimyasal formülü $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$, molekül ağırlığı 927.03 g/mol'dür. Renk indeks numarası 42000, maksimum dalga boyu 618 nm'dir. Malahit yeşilinin moleküler yapısı Şekil 4.1 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Malahit Yeşilinin Kimyasal Yapısı [76]

Malahit yeşili pamuk, kâğıt, ipek, yün, deri ürünleri ve akrilik bazlı ürünlerin boyanmasında kullanılmaktadır. İnsanlar için antiseptik ve mantar öldürücü ürünlerde kullanılmaktadır. Ayrıca su ürünleri yetiştiriciliği ve ticari balık kuluçka sanayinde antiparaziter, antibakteriyel ve antifungal olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda gıda renklendirici, gıda katkı maddesi ve tıbbi dezenfektan olarak da kullanılmaktadır.

Malahit yeşilinin insan sağlığına ve çevre kirliliğine ciddi olumsuz etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Bunlardan bazıları şöyledir; yutulması halinde sinir sistemi, beyin ve karaciğerde hasara sebep olabilir, göz yanıkları, hızlı nefes alma, aşırı terleme ve vücudun farklı yerlerinde kansere sebep olabilir. Ayrıca hidrosferdeki

varlığının ışığın geçişini engelleyerek fotosentezi azalttığı ve doğal yaşamı olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir [76].

Deneyleerde kullanılan malahit yeşili, %99 saflığa sahip olup Merck firmasından temin edilmiştir ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan boya çözeltisi için kullanılmıştır. Saf su kullanılarak 1000 mg/L olacak şekilde stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deneyleerde kullanılan farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltisi, stok çözeltinin uygun miktarda saf su ile seyreltilmesiyle elde edilmiştir.

4.1.2. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Çalışmalarda kullanılan zeolit, Malatya ilinin Hekimhan ilçesinden temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan uçucu kül, Kahramanmaraş ilinin Afşin ve Elbistan ilçeleri arasında kurulmuş olan Afşin-Elbistan Termik Santralinden temin edilmiştir.

Numunelerin hazırlanması için İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan laboratuvar tipi havan kullanılmıştır. Numune miktarlarının ölçümünde Denver Instruments marka analitik hassas terazi kullanılmıştır. pH ölçümlerinde Hanna Instruments H1221 Calibration Check Microprocessor pH metre kullanılmıştır. Konsantrasyon ölçümleri için Shimadzu marka 2100 S model UV spektrofotometresi kullanılmıştır.

Numunelerin yapı ve yüzey analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde (İBTAM) gerçekleştirilmiştir. XRD analizi için Rigaku Geigerflex marka D/MaxB model cihaz, FT-IR analizi için Mattson firmasına ait 1000 FT-IR Spektrofotometre model cihaz, SEM analizi için LECO CHNS-932 model cihaz kullanılmıştır.

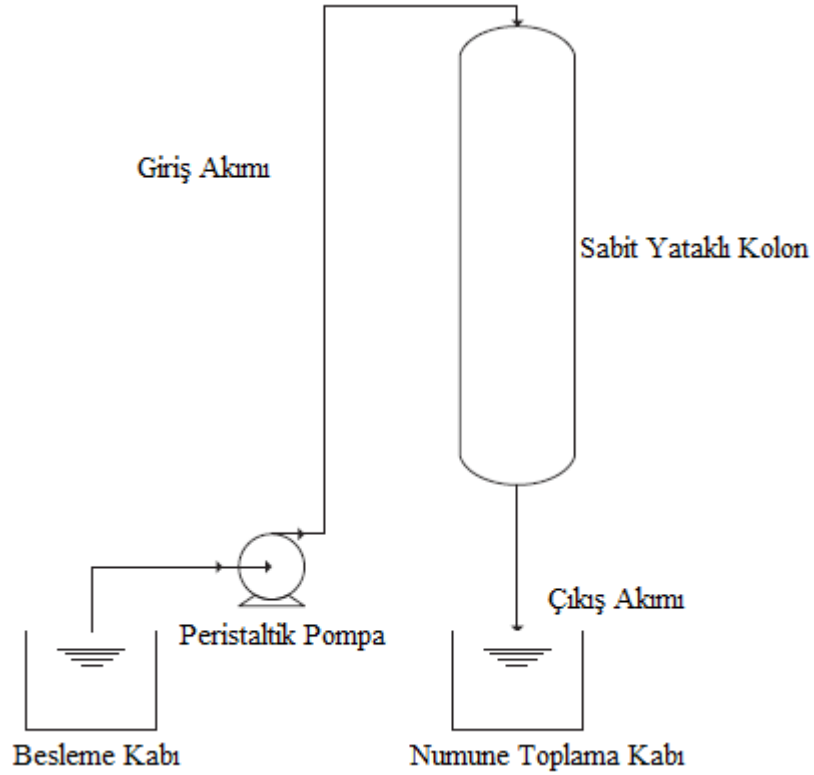
4.2. Yöntem

4.2.1. Sürekli Sistem Adsorpsiyon Deney Düzenegi

Uçucu kül ve zeolit ile MY boya gideriminin dinamik davranışını değerlendirmek için, sürekli sistem sabit yataklı kolonda adsorpsiyon deneyleri, 3 cm

iç çaplı, 55 cm yüksekliğinde bir sabit yataklı ve filtreli cam kolonda yürütülmüştür. Kolon çalışması için kullanılan deney düzeneğinin şeması Şekil 4.2 de gösterilmiştir.

Çıkış akımından sıvı akışı başladığı an başlangıç ($t=0$) anı olarak kabul edilmiştir. Başlangıç anından itibaren çıkış akımından düzenli aralıklarla numune alınarak UV spektrofotometresi ile 617nm dalga boyunda konsantrasyon ölçümü gerçekleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında (25°C) gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık olarak %90-95 doygunluk oranında deneyler sonlandırılmıştır.



Şekil 4.2 Sabit Yataklı Kolon Adsorpsiyon Çalışmaları İçin Deney Düzeneği

4.2.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

Sabit yataklı kolonda uçucu kül ve zeolit ile malahit yeşilinin boyar madde adsorpsiyon ve desorpsiyonu incelenmiştir. Bu kapsamda; başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi, adsorbent miktarının (kolon yüksekliği) etkisi, akış hızının etkisi, boyar maddenin pH'sının etkisi ve uçucu kül-zeolit oranının adsorpsiyon ve desorpsiyona olan etkileri incelenmiştir.

Sabit yataklı kolonun performansı, kırılma eğrisi kavramı ile açıklanmaktadır. Kolon proses tasarımının özelliklerini belirlemek ve kırılma eğrisini tahmin

edebilmek için deneysel verilere, Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri uygulanmıştır. Ayrıca bu model eşitliklerinin deneysel değerlerle uyumunu irdelemek için hata fonksiyonları kullanılmıştır.

- *Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi*; Deneysel 50, 75 ve 100 mg/L olmak üzere üç farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Akış hızı 4 ml/dak, pH değeri 4 ve adsorbent olarak 5 g uçucu kül değerleri sabit tutularak başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.
- *Adsorbent miktarının etkisi*; Deneysel 5, 7.5 ve 10 g olmak üzere üç farklı adsorbent miktarı ile gerçekleştirilmiştir. Akış hızı 4 ml/dak, pH değeri 4 ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu 75 mg/L değerleri sabit tutularak adsorbent miktarının etkisi incelenmiştir.
- *Akış hızının etkisi*; Deneysel 2 ve 4 ml/dak olmak üzere iki farklı akış hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorbent miktarı 5 g uçucu kül, pH değeri 4 ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu 75 mg/L olacak şekilde değerler sabit tutularak akış hızının etkisi incelenmiştir.
- *Boyar maddenin pH'sının etkisi*; Deneysel 2, 4 ve 6 olmak üzere üç farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Akış hızı 4 ml/dak, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 75 mg/L ve adsorbent miktarı 5 g olacak şekilde değerler sabit tutularak pH değerinin etkisi incelenmiştir.
- *Uçucu kül – zeolit oranının etkisi*; Adsorbent tipinin etkisi incelenmek amacıyla uçucu kül farklı oranlarda zeolit ile karıştırılarak yeni bir kompozit adsorbent oluşturulmuştur. %100 uçucu kül, %75 uçucu kül - %25zeolit ve %50 uçucu kül - %50 zeolit olacak şekilde üç farklı adsorbent toplam 5 g olacak şekilde kullanılmıştır. Akış hızı 4 ml/dak, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 75 mg/L ve pH 4 olacak şekilde değerler sabit tutularak adsorbent tipinin etkisi incelenmiştir.

4.2.3. Boehm Titrasyonu

Adsorpsiyon işleminde gerek mekanizmanın açıklanmasında gerekse kapasite açısından gözenekliliğin yanı sıra kullanılan adsorbentin fonksiyonel grup içeriği de büyük bir önem taşımaktadır. Fonksiyonel grupların nitel incelenmesi genellikle FTIR ile yapılırken kantitatif olarak incelenmesi Boehm titrasyonu veya

elektrokimyasal yöntemler ile yapılabilmektedir. Boehm titrasyonu basit bir yöntem olduğu için yaygın bir kullanıma sahiptir.

Boehm titrasyonu ile numune içerisindeki laktonik, fenolik ve karboksilik grupların miktarları belirlenebilir. 1 g adsorbent 50 ml 0.1 N sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl), sodyum karbonat (Na₂CO₃) ve sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltileri ile 350 devir/dak karıştırma hızında ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Süzülen örnekler 0.1 N HCl ve NaOH ile geri titrasyon yapılarak fonksiyonel gruplar kantitatif olarak belirlenmiştir.

Boehm titrasyonu fonksiyonel gruplar aşağıdaki eşitlik ile belirlenebilir;

$$SAFG = \frac{(0.08 \times f \times (T_b - T) \times 2,5)}{W} \quad (4.2.1)$$

SAFG: Yüzey asit fonksiyonel gruplar (mmol/g), Tb: Hazırlanan çözelti miktarları (mL), T: Farklı çözeltilerde geri titrasyon ile harcanan miktar (mL), W: Adsorban miktarı (g) [77].

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

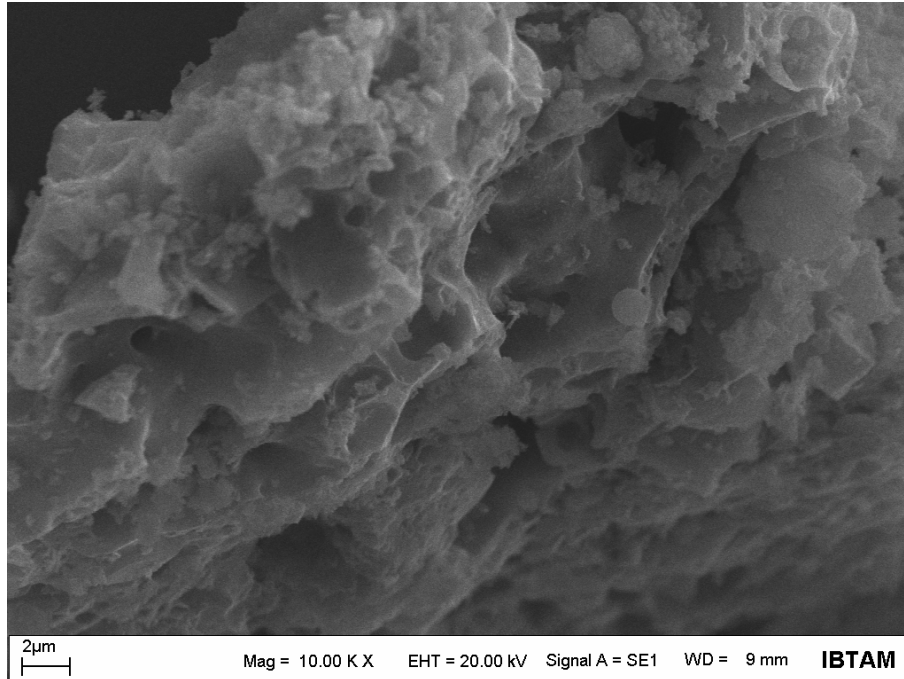
5.1. Kullanılan Adsorbentlerin Yapı ve Yüzey Analizleri

Deney çalışmaları kapsamında kullanılan adsorbentlerin SEM, FT-IR ve XRD analizleri yapılmıştır. Analizler uçucu kül, zeolit ve uçucu kül-zeolit karışımı olmak üzere üç farklı şekilde incelenmiştir.

5.1.1. SEM Analiz Sonuçları

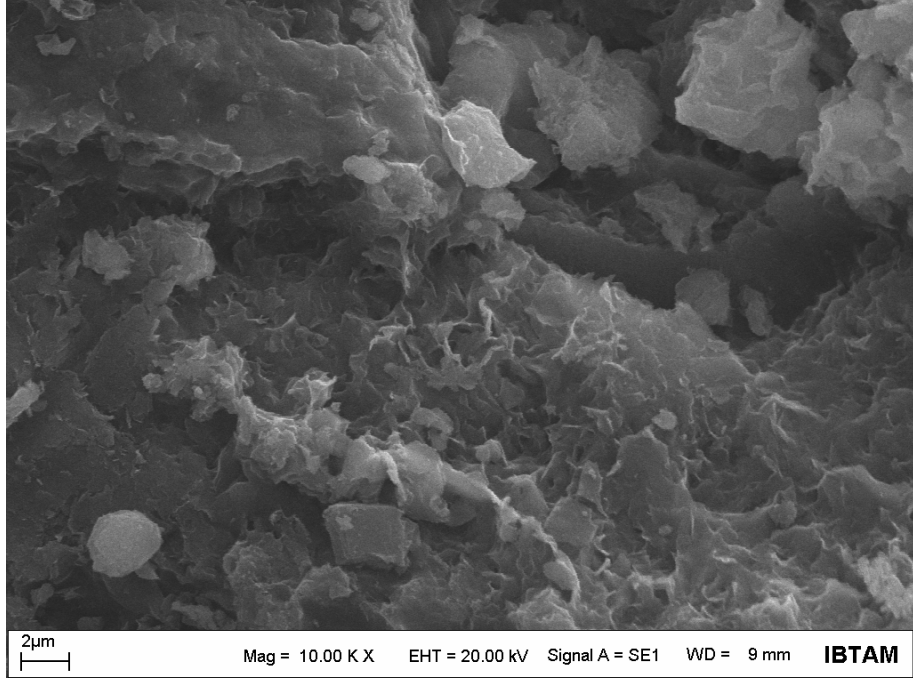
Yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinmek için taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışını enerji dağılım spektrometresi ile 20 kV hızlandırılmış voltajda gerçekleştirilmiştir. Tarama işleminden önce, tüm örnekler kurutulmuştur ve analize hazır hale getirilmiştir.

Uçucu küle ait SEM görüntüsü Şekil 5.1’de verilmektedir. Şekil incelendiğinde uçucu külün yüzeyinde bağlayıcı matrisleri oluşturacak iğnemi yapılar gözlenmektedir. Yumuşak küresel kül parçacıkları yapı içerisinde yer almaktadır [78]. Mezogözenekli yapı uçucu külün adsorpsiyon çalışmalarında kullanılabilirliğinin göstergesidir.

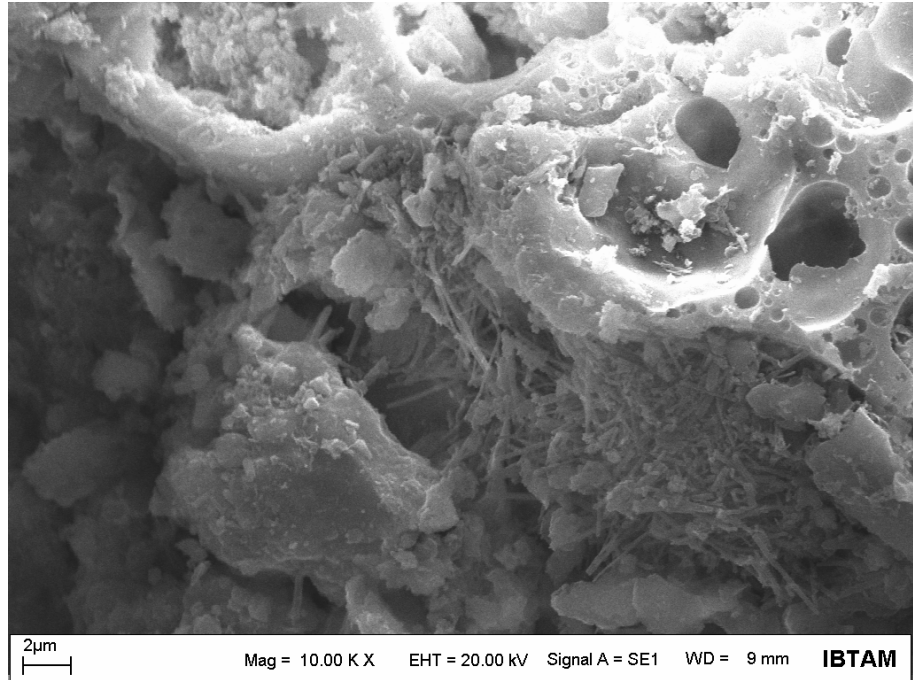


Şekil 5.1 Uçucu Külün SEM Görüntüsü

Zeolitin SEM görüntüsü Şekil 5.2’de verilmektedir. Gözeneklilik uçucu küle kıyasla daha azdır. Benzer kristaller birleşerek büyümelere ve kümelenmelere sebep olmuştur. Ayrıca tabakalı yapılaşma dikkat çekmektedir.



Şekil 5.2 Zeolitin SEM Görüntüsü

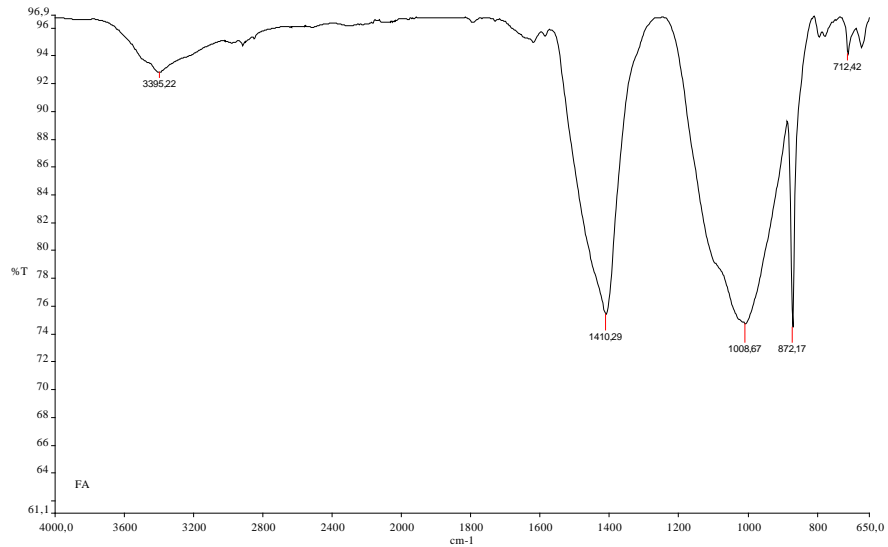


Şekil 5.3 Uçucu Kül-Zeolit Karışımının SEM Görüntüsü

Uçucu kül ve zeolit karışımının SEM görüntüsü Şekil 5.3'de verilmektedir. Uçucu küldeki iğnemi yapılarla zeolit taneciklerinin tutunması ile ikincil gruplar ortaya çıkmaktadır. Uçucu kül üzerinde yer alan mezogözenekler ufak zeolit parçacıkları ile dolmuştur. Ayrıca yapı içerisindeki homojenlik kaybolmuştur.

5.1.2. FT-IR Analiz Sonuçları

Adsorbentlerin adsorplama özellikleri yalnızca gözenekli yapısı ile değil, aynı zamanda kimyasal bileşimiyle ilgilidir. FT-IR analizi ile adsorbentte ihtiva eden fonksiyonel gruplar, belirli dalga boylarında pik yaptıkları için belirlenebilir. Böylece adsorbentin kimyasal yapısı hakkında bilgi edinmiş olunulabilir. SEM analizinde olduğu gibi üç farklı türün FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir.

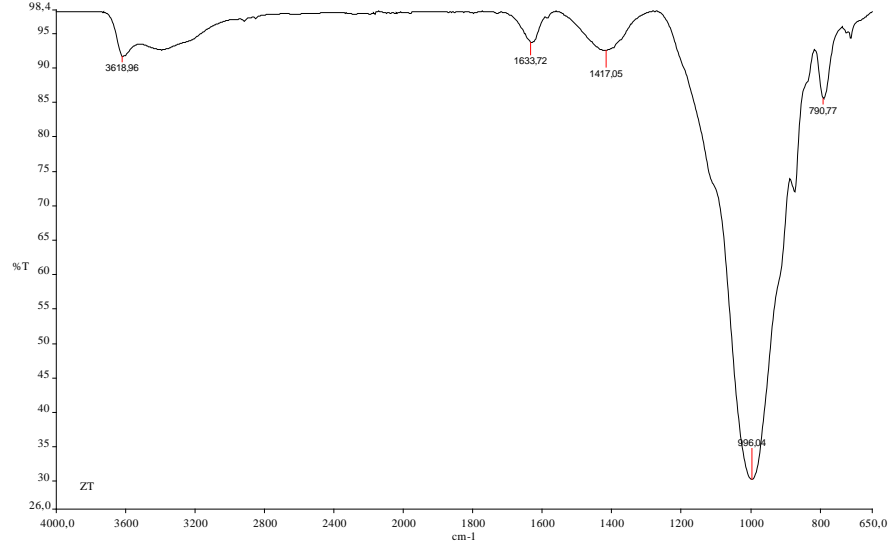


Şekil 5.4 Uçucu külün FT-IR analiz sonuçları

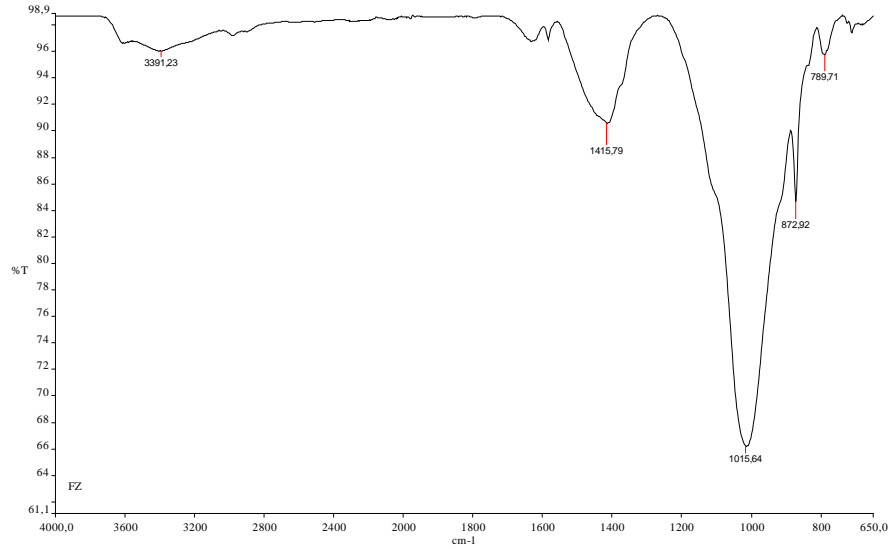
Uçucu külün FT-IR analiz sonuçları Şekil 5.4'de, zeolitın FT-IR analiz sonuçları Şekil 5.5'de ve Uçucu kül ve zeolit karışımının FT-IR analiz sonuçları Şekil 5.6'da verilmektedir.

Şekil 5.4. incelendiğinde 3400 cm^{-1} dolaylarındaki geniş pik, karbonun O-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1000 cm^{-1} civarında meydana gelen pik, C-O gerilme titreşimi ile açıklanabilir. Yaklaşık 1400 cm^{-1} ile yaklaşık 1600 cm^{-1} 'deki pikler, -CH₂- gruplarının asimetric ve simetric germe titreşimlerinden

kaynaklanmaktadır. Şekil 5.5'de zeolite ait olan FT-IR spektrumunda 1600 cm^{-1} civarındaki pik C-H grubuna aittir. 966 cm^{-1} deki band Si-O varlığını göstermektedir [79]. Ayrıca 900 cm^{-1} civarındaki pikler yapı içerisindeki $-\text{OH}$ gruplarına aittir. Zeolit ve uçucu külün karışımı sonucu elde edilen örnekte uçucu küle ait 1400 cm^{-1} civarındaki pik şiddetini kaybetmektedir.



Şekil 5.5 Zeolitin FT-IR analiz sonuçları

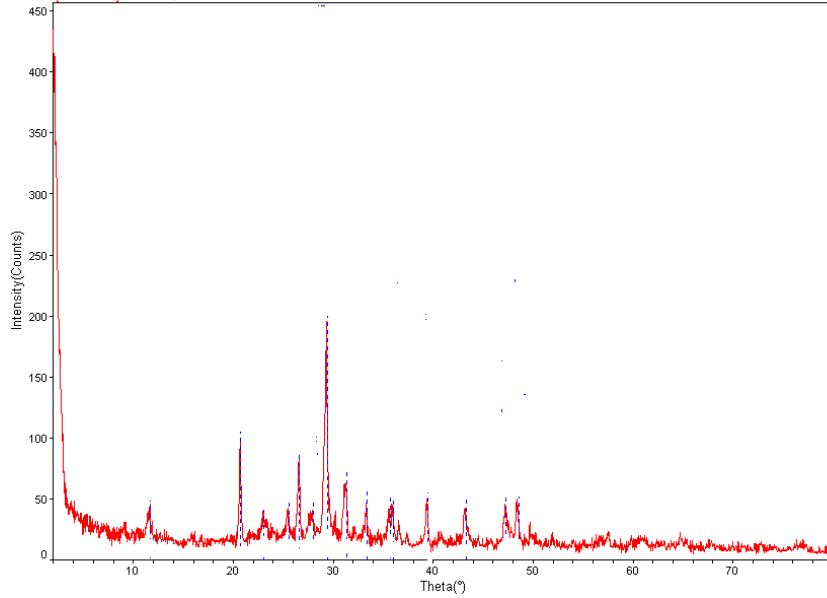


Şekil 5.6 Uçucu kül-zeolit karışımının FT-IR analiz sonuçları

5.1.3. XRD Analiz Sonuçları

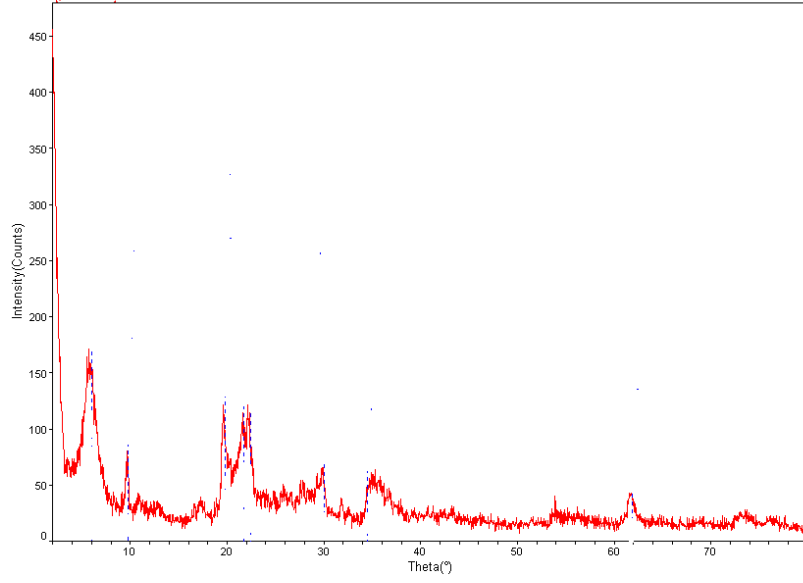
X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her numunenin kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir numune için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o numuneyi tanımlar. Bu analiz sonucunda numunenin amorf, kristalin ya da yarı kristalin formlarından hangisinde olduğu belirlenebilmektedir.

Uçucu kül için XRD analiz sonuçları Şekil 5.7'de gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde, uçucu kül içindeki kalsit, illit ve quartza ait kristal fazlar gözlenmektedir. Quartza ait pik 28° civarında en fazla çıkmaktadır. Kalsit ve illite ait pikler ise aynı miktarda XRD difraktografında görülmektedir [80].



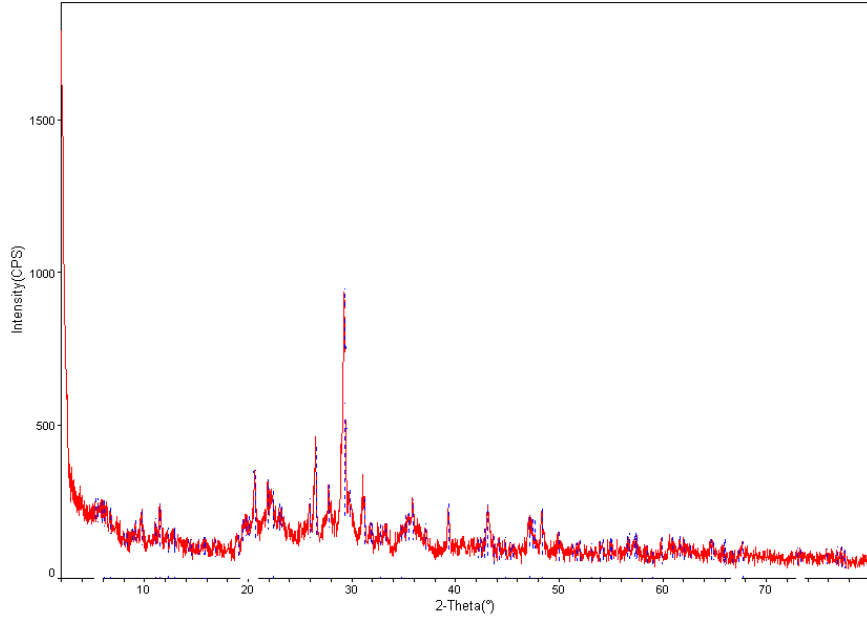
Şekil 5.7 Uçucu kül için XRD analiz sonuçları

Zeolit için XRD analiz sonuçları Şekil 5.8'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde kristal yapıdaki zeolit dikkat çekmektedir. Yapı içerisindeki bu kristallik klinoptilolit, mordenit ve quartzdan kaynaklanmaktadır [81]. SEM analizinden alınan görüntülerde bu kristalliği doğrular niteliktedir.



Şekil 5.8 Zeolit için XRD analiz sonuçları

Uçucu kül ve zeolit karışımının XRD difraktogramı Şekil 5.9'da verilmektedir. Şekil incelendiğinde, uçucu külün zeolite göre kristalliğinin daha etkin olduğu ve quartz piklerinin şiddetinin hala devam ettiği görülmektedir.



Şekil 5.9 Uçucu kül - zeolit karışımı için XRD analiz sonuçları

5.1.4. Boehm Titrasyonu Sonuçları

Karbonlu materyallerin organik yapısal fonksiyonlarının kantitatif belirlenmesinde en çok kullanılan metotlardan biri Boehm titrasyonudur. Sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na₂CO₃) ve sodyum bikarbonat (NaHCO₃) bileşikleri ile çeşitli yüzey fonksiyonel gruplar birbirinden ayırt edilebilirler. Yapı içerisindeki karboksilik gruplar NaHCO₃ etkileşimi ile, laktonik gruplar Na₂CO₃ etkileşimi ile, fenolik gruplar ise NaOH etkileşimi ile kantitatif olarak belirlenebilir.

Tablo 4.1 de uçucu kül ve zeolit için titrasyon sonuçları gösterilmektedir. Tablo incelendiğinde uçucu kül için karboksilik grupların diğer gruplara göre daha çok miktarda bulunduğu görülmektedir. Bu durum uçucu külün FT-IR grafiğinde 1000-1400 cm⁻¹ aralığındaki kuvvetli pikin varlığı ile desteklenmektedir. Zeolit için ise asidik grupların diğer gruplara göre daha fazla bulunduğu görülmektedir. Zeolit içindeki bu asidik gruplar Al, Si yapılarının zeolit içinde göstermiş olduğu farklı bileşiklerden kaynaklanmaktadır.

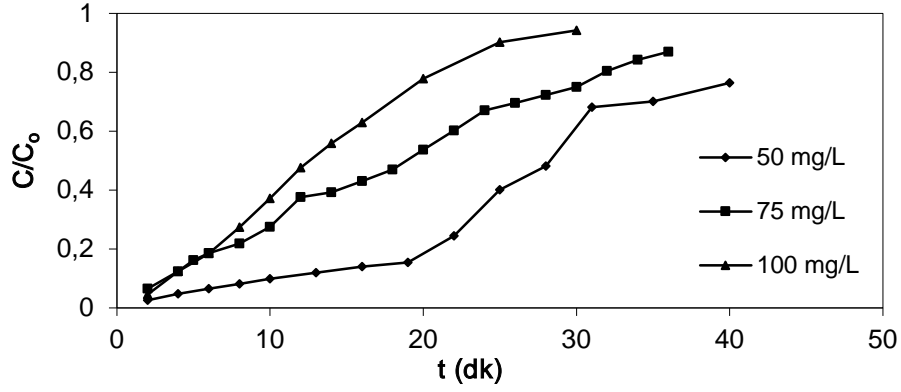
Tablo 3.1 Adsorbentler için Boehm titrasyon sonuçları

Adsorbent	Karboksilik (mmol/g)	Laktonik (mmol/g)	Fenolik (mmol/g)	Asidik grup (mmol/g)
Uçucu kül	5	0,5	1,5	1,4
Zeolit	1,1	1,08	0,57	2,6

5.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

5.2.1. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

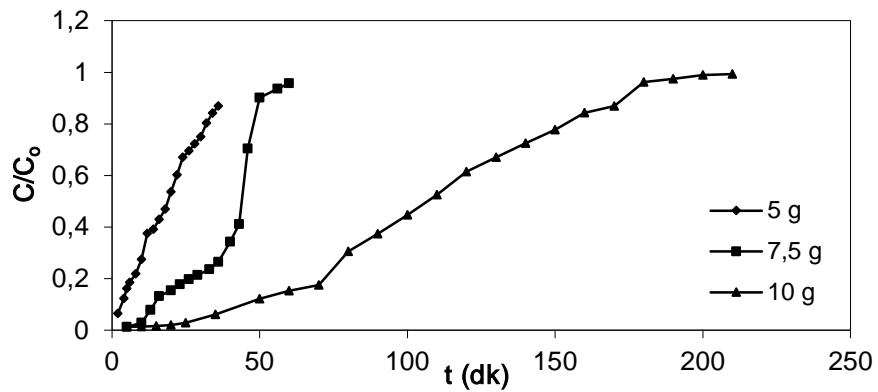
5 g uçucu kül kullanılarak, 4 mL/dakika akış hızı ve pH 4'de üç farklı MY konsantrasyonu (50, 75, 100 mg / L) ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2.1 e göre, başlangıç boyar madde konsantrasyonu azaldıkça kırılma zamanı artmıştır. Giriş konsantrasyonu azaldıkça, daha yüksek bir hacimde çözeltinin işlenebildiğini gösteren uzun bir kırılma eğrisi elde edilmiştir. Giriş boya konsantrasyonu arttıkça daha keskin kırılma eğrileri elde edilmiştir. Bu durum adsorbentin gözenek yapısı ile ilgilidir. Yapı içerisindeki mezogözenekler düşük konsantrasyonlarda daha geç dolarken, bu zaman konsantrasyon arttıkça düşüş göstermiştir.



Şekil 5.2.1 Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında kırılma eğrileri
($m = 5$ g, $V = 4$ ml / dak, $pH = 4$)

5.2.2. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

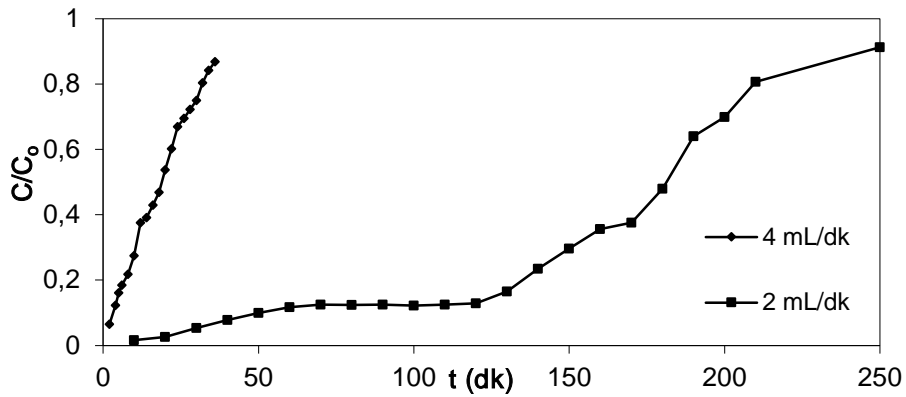
Sırasıyla 5, 7.5 ve 10 g olmak üzere üç farklı adsorbent miktarı, 75 mg / L boyar madde konsantrasyonunda, pH değeri 4'de ve 4 ml/dakika akış hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2.2'den, adsorbent miktarı (yatak yüksekliği) arttıkça, MY'nin uçucu kül ile temas için daha fazla zamana sahip olduğu görülmüş ve bu da MY'nin daha yüksek bir boya uzaklaştırma verimi ile sonuçlanmıştır. Adsorbent miktarının artmasıyla kırılma eğrisinin eğimi azalmıştır buda kütle transfer bölgesinin genişlemesine neden olmaktadır.



Şekil 5.2.2 Farklı adsorbent miktarlarında kırılma eğrileri
($C_0 = 75$ mg / L, $V = 4$ ml / dak, $pH = 4$)

5.2.3. Akış Hızının Adsorpsiyona Etkisi

Akış hızı (2 ve 4 ml / dakika) deneylerinin etkisi, 5 g adsorbent miktarı, 75 mg / L ve pH 4'de incelenmiştir. Şekil 5.2.3 incelendiğinde, akış hızı arttıkça kırılma daha hızlı gerçekleşmiştir. Doygunluğa ulaşılan geçiş süresi, akış hızındaki azalma ile önemli ölçüde artmıştır. Düşük akış hızında MY, adsorbent ile temas halinde olmak için daha fazla zaman geçirmiştir ve bundan dolayı kolondaki MY moleküllerinin daha fazla adsorplanmasına neden olmuştur. MY adsorpsiyonu hızlı bir işlem olmasına rağmen, yüksek akış hızlarında kolondaki boyaların yetersiz kalması nedeniyle difüzyon etkileri daha düşük olmaktadır.

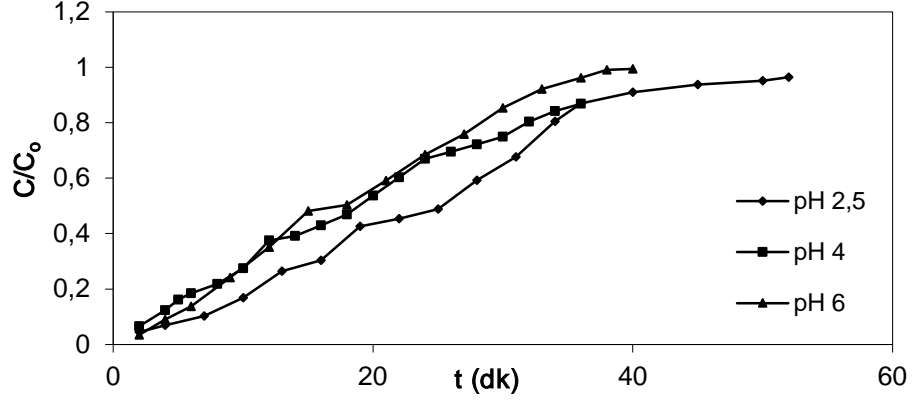


Şekil 5.2.3 Farklı akış hızlarında kırılma eğrileri

($C_0 = 75$ mg / L, $m = 5$ g, pH = 4)

5.2.4. pH'nın Adsorpsiyona Etkisi

5 g uçucu kül kullanılarak, 4 mL / dakika akış hızı ve 75 mg / L boyar madde konsantrasyonunda üç farklı pH değerlerinde (2,5, 4 ve 6) deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2.4'e göre, boyar madde pH'sı arttıkça kırılma zamanı azalmıştır. pH azaldıkça, daha yüksek bir hacimde çözeltinin işlenebildiğini gösteren uzun bir kırılma eğrisi elde edilmiştir. pH arttıkça daha keskin kırılma eğrileri elde edilmiştir.

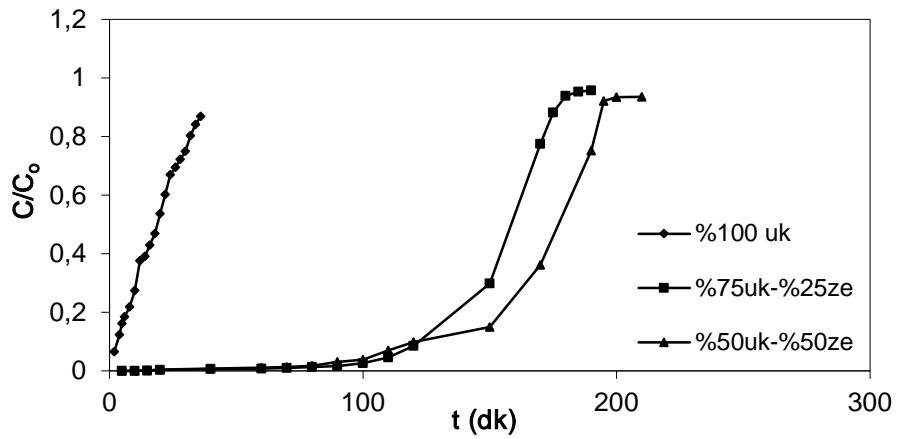


Şekil 5.2.4 Farklı pH değerlerinde kırılma eğrileri

($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)

5.2.5. Uçucu Kül-Zeolit Oranının Adsorpsiyona Etkisi

Zeolitin uçucu kül ile MY adsorpsiyonuna etkisini incelemek için toplamda 5 g adsorbent olmak üzere üç (%100 uçucu kül, %75 uçucu kül-%25 zeolit ve %50 uçucu kül-%50 zeolit) farklı tip adsorbent kullanılmıştır. Şekil 5.2.5'den, zeolit oranı arttıkça kırılma daha yavaş gerçekleşmiştir. Doygunluğa ulaşılan geçiş süresi, zeolit oranındaki artma ile önemli ölçüde arttığı gözlemlenmektedir. Zeolit oranı arttıkça MY, adsorbent ile temas halinde olmak için daha fazla zaman geçirmiştir ve bundan dolayı kolondaki MY moleküllerinin daha fazla adsorplanmasına neden olmuştur.



Şekil 5.2.5 Uçucu kül-zeolit oranının kırılma eğrisine etkisi

($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)

5.3. Sabit Yatak Kolon Parametreleri

Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorbent miktarı, akış hızı, pH ve uçucu kül-zeolit oranının sabit yatak kolon sabitleri Tablo 5.1 de verilmektedir. Tablo 5.1 incelendiğinde artan boya konsantrasyonu ile kolonda kalma süresi (t) azalmaktadır. Yaklaşık olarak adsorbentin tamamıyla dolduğu ve çıkış boya konsantrasyonunun giriş boya konsantrasyonunun %20'sine ulaştığı zaman olarak alınan kırılma zamanları (t_b), 50 mg/L'de 18 dk, 75 mg/L'de 9 dk ve 100 mg/L'de 5 dk olarak belirlenmiştir. Artan konsantrasyonla kırılma noktalarında düşüş görülmüştür. Kullanılmayan yatak uzunluğu (H_{UNB}) artan konsantrasyon ile artmaktadır. Bu durumun yüksek konsantrasyonlarda kolon sisteminin bir dezavantaja dönüştüğü söylenebilir. Artan konsantrasyonla adsorplanan madde miktarı (q_e) değerinde artış görülmektedir. Adsorbentin kullanım hızı %20 olarak en fazla 100 mg/L konsantrasyon değerinde belirlenmiştir.

Kolon parametreleri adsorbent miktarına göre incelendiğinde artan adsorbent miktarı ile toplam kalma zamanında (t_t) artış görülmektedir. Kırılma noktaları 9, 33 ve 70 dk olarak 5, 7.5 ve 10 gram adsorbent miktarları için belirlenmiştir. Adsorbent kullanım hızı 5 gram ve 7.5 gramlık kullanımlarda yakın değerler vermiştir.

Akış hızı ile sabit yataklı kolonda adsorpsiyon çalışmaları için; 2 ml/dk'lık akışlarda daha yüksek kalma zamanı, daha yüksek kırılma noktası ve daha yüksek EBRT değerleri belirlenmiştir. Adsorbent kullanım hızı 4 ml/dk'lık akışta daha yüksek hesaplanmıştır.

Sabit yatak kolonlarda uçucu kül kullanılarak malahit yeşili adsorpsiyonu için pH değerlerinin önemli derecede bir etkisi olmamaktadır. Kırılma noktaları, kalma zamanları, maksimum adsorplama kapasiteleri ve adsorbent kullanım hızları yakın sonuçları vermektedir.

Uçucu kül ile zeolit oranı değiştikçe sabit yatak kolon parametrelerinde farklı değişimler göstermektedir. Sadece uçucu külün kullanıldığı çalışmalarda daha uygun sonuçlar elde edilmiştir. Zeolit miktarı arttıkça kalma zamanı, kırılma noktası ve yatak hacmi sayısı (BV) değerlerinde artış göstermiştir.

Tablo 5.1 Sabit Yatak Kolon Parametreleri

KOLON PARAMETRELERİ									
	t_d (dk)	t_t (dk)	t_b (dk)	H_B (cm)	H_{UNB} (cm)	q_e (mg/g)	EBRT	BV	AKH (%)
(mg/L)	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi								
50	32	29	18	1,24	0,76	10,25	1,69	18,93	15,62
75	35	25	9	0,72	1,28	15,42	1,69	20,71	14,28
100	25	15	5	0,66	1,34	20,08	1,69	14,79	20
(g)	Adsorbent Miktarının Etkisi								
5	35	25	9	0,72	1,28	15,42	1,69	20,71	14,28
7,5	50	43	33	2,30	0,7	10,32	1,69	29,58	15
10	150	115	70	2,43	1,57	7,56	1,69	88,75	6,66
(ml/dk)	Akış Hızının Etkisi								
2	210	170	120	1,41	0,59	16,17	3,38	62,13	2,38
4	35	25	9	0,72	1,28	15,42	1,69	20,71	14,28
	pH Değerinin Etkisi								
2,5	42	26	7	0,54	1,46	14,66	1,69	24,85	11,9
4	35	25	9	0,72	1,28	15,42	1,69	20,71	14,28
6	38	24	4	0,33	1,67	17,31	1,69	22,48	13,16
(%uk)	Uçucu Kül-Zeolit Oranının Etkisi								
100	35	25	9	0,72	1,28	15,42	1,69	20,71	14,28
75	185	160	100	1,375	0,825	18,32	1,69	109,46	2,7
50	200	170	120	1,76	0,74	19,48	1,69	118,34	2,5

5.4. Modelleme Çalışmaları

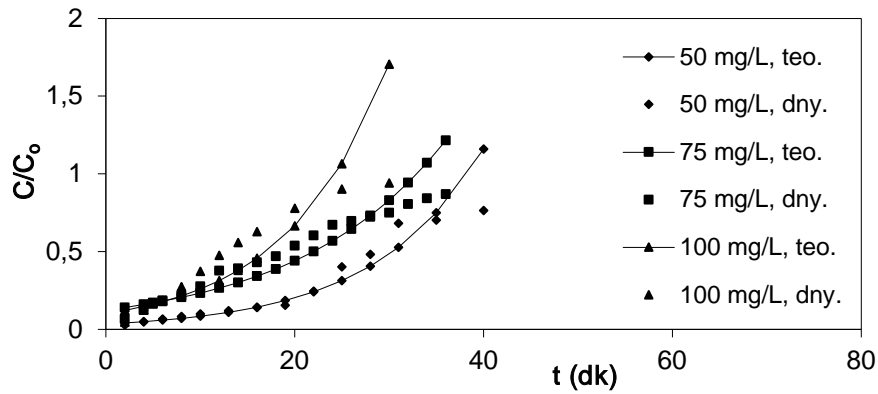
Sabit yataklı kolon davranışını tanımlamak ve endüstriyel uygulamalar için ölçeklendirmek amacıyla Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kolondaki deneysel verilere uyarlanmıştır.

5.4.1. Adams-Bohart Modelinin Uygulanması

Adam-Bohart modeli deneysel verilere başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorbent miktarı, akış hızı ve farklı pH değerlerine göre uygulanmıştır. No ve K_{AB} 'nin Adams-Bohart model parametrelerini belirlemek için her bir veri grubunda doğrusal olmayan regresyon analizi kullanılmıştır.

5.4.1.1. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

MY konsantrasyonu 50 mg / L'den 100 mg / L'ye yükseltildiğinde K_{AB} ve N_0 değerleri Tablo 5.2'de gösterilmiştir. Deneysel verilerle tahmin edilen veriler Şekil 5.3.1'de gösterilmiştir. Tablo 5.2 incelendiğinde Adams-Bohart modelinin düşük konsantrasyonlarda daha yüksek bir korelasyon katsayısına sahip olduğu görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça korelasyon katsayısı azalmaktadır.



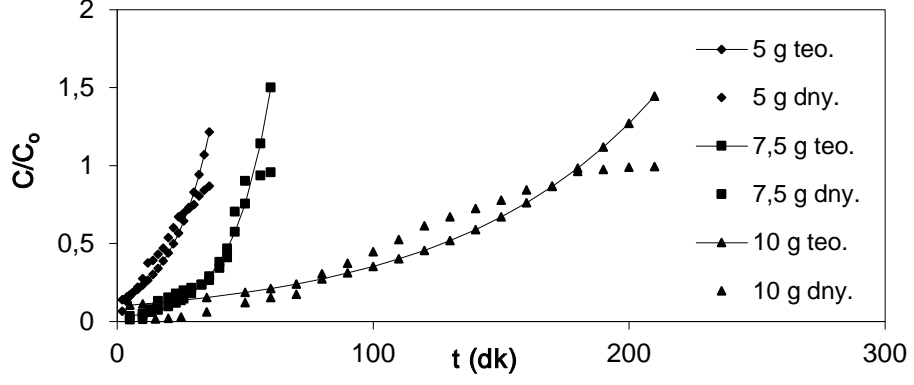
Şekil 5.3.1 Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Adams-Bohart modeli parametreleri ($m = 5$ g, $V = 4$ mL / dak, $pH = 4$)

Tablo 5.2 Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Adams-Bohart modeli parametreleri

Konsantrasyon (mg/L)	K_{AB} (mL/dak.mg)	N_0 (g/L)	ϵ (%)
50	0.0876	3356.0	17.98
75	0.0635	2091.50	21.967
100	0.0942	2293.10	14.517

5.4.1.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

Adams-Bohart modelinin adsorbent miktarına bağlı olarak incelenmesi Şekil 5.3.2'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde deneysel ve teorik değerlerin miktar arttıkça birbirlerine daha yakın eğriler verdiği görülmektedir.



Şekil 5.3.2 Farklı adsorbent miktarlarında Adams-Bohart modeli parametreleri

($C_0=75$ mg / L, $V = 4$ mL / dak, pH = 4)

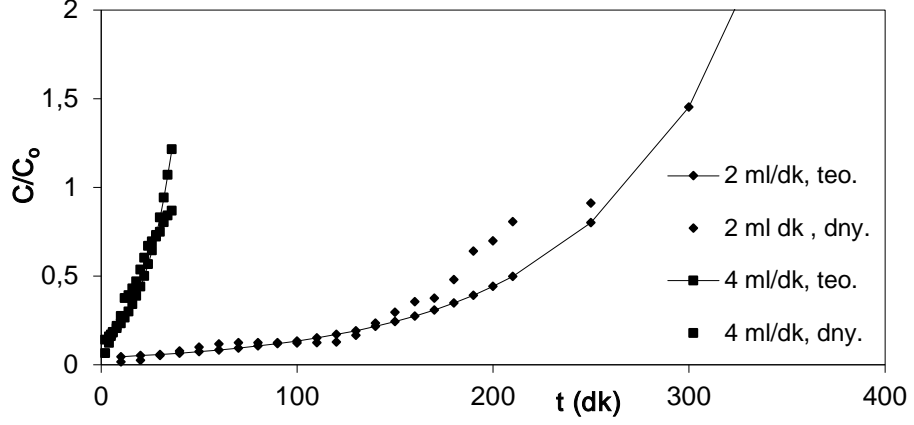
Tablo 5.3’de 7,5 g adsorbent kullanıldığında daha yüksek K_{AB} ve N_0 değerleri elde edildiği görülmektedir.

Tablo 5.3 Farklı adsorbent miktarlarında Adams-Bohart modeli parametreleri

Adsorbent miktarı (gr)	K_{AB} (mL/dak.mg)	N_0 (g/L)	ε (%)
5	0.0635	2091.5	21.967
7.5	0.0685	3704.6	36.52
10	0.0128	2320.5	49.896

5.4.1.3. Akış Hızının Etkisi

Şekil 5.3.3’de farklı akış hızlarında elde edilen sonuçların Adams-Bohart teorik modeli ve deneysel değerler ile karşılaştırılması verilmiştir. Şekil incelendiğinde deneysel veriler ile Adams-Bohart modelinin uyumu yüksek akış hızlarında daha iyi olmaktadır. Tablo 5.4’de verilen Adams-Bohart sabitleri ise artan akış hızı ile daha düşük değerler göstermektedir.



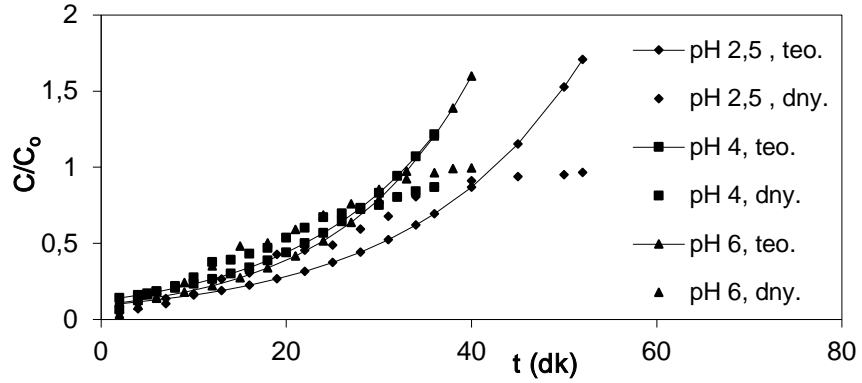
Şekil 5.3.3 Farklı akış hızlarında Adams-Bohart modeli parametreleri
($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $\text{pH} = 4$)

Tablo 5.4 Farklı akış hızlarında Adams-Bohart modeli parametreleri

Akış hızı (mL/dak)	K_{AB} (mL/dak.mg)	N_0 (g/L)	ϵ (%)
2	0.0119	3196.0	38.179
4	0.0635	2091.50	21.967

5.4.1.4. pH'nın Etkisi

pH değişimine bağlı olarak Adams-Bohart modelinin deneysel verilerle uyumu Şekil 5.3.4'de verilmektedir. pH değeri yükseldikçe daha iyi bir uyum gözlenmiştir. Tablo 5.5 incelendiğinde K_{AB} değeri artan pH değeri ile artış göstermektedir.



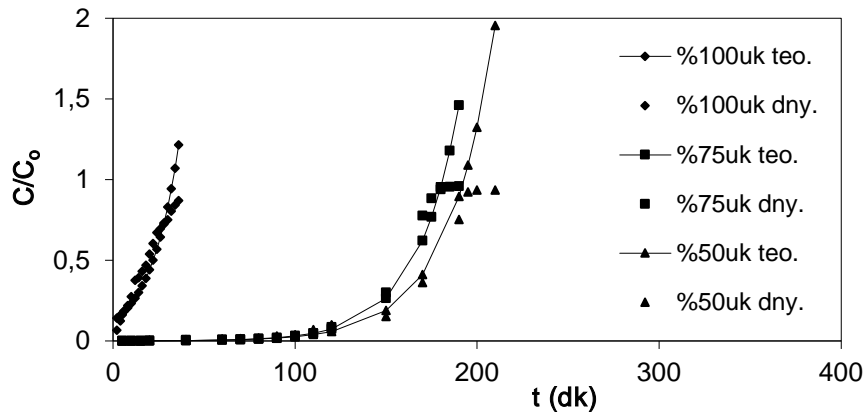
Şekil 5.3.4 Farklı pH değerlerinde Adams-Bohart modeli parametreleri
($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)

Tablo 5.5 Farklı pH değerlerinde Adams-Bohart modeli parametreleri

pH değeri	K_{AB} (mL/dak.mg)	No (g/L)	ε (%)
2.5	0.0563	2392.4	37.27
4	0.0635	2091.50	21.967
6	0.0707	2359.3	40.729

5.4.1.5. Uçucu Kül-Zeolit Oranının Etkisi

Kullanılan adsorbentteki uçucu kül miktarının azalmasına bağlı olarak elde edilen grafikler Şekil 5.3.5’de verilmektedir. Şekil incelendiğinde sadece uçucu kül ile yapılan çalışmalarda daha iyi bir uyum görülmektedir. Zeolitın uçucu kül içerisindeki boşlukları doldurmasına bağlı olarak zeolit yapıya eklendiğinde adsorpsiyon performansında düşüş görülmektedir. Adams-Bohart sabitleri Tablo 5.6’da verilmektedir. Tablo incelendiğinde en yüksek reaksiyon hızı 0.0635 mL/dk.mg ile uçucu külün kullanıldığı deneylerde elde edilmiştir.

**Şekil 5.3.5** Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Adams-Bohart modeli parametreleri

$$(C_0 = 75 \text{ mg / L, } m = 5 \text{ g, } V = 4 \text{ ml / dak})$$

Tablo 5.6 Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Adams-Bohart modeli parametreleri

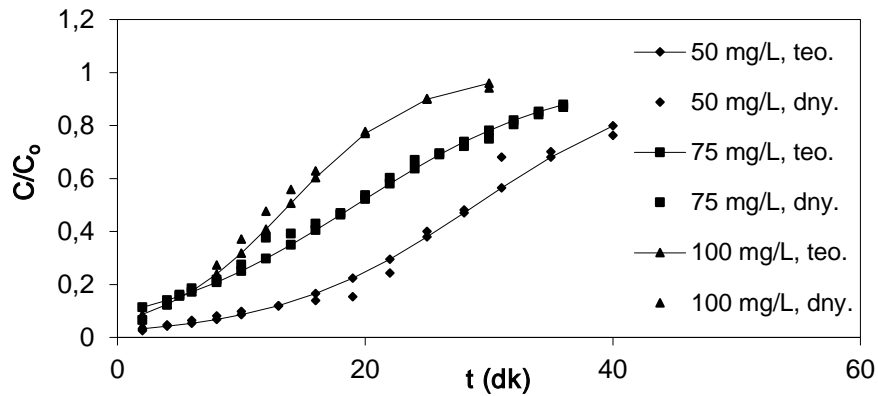
Adsorbent Oranı (%)	K_{AB} (mL/dak.mg)	No (g/L)	ε (%)
% 100 uk	0.0635	2091.50	21.967
% 75 uk	0.0428	7753.60	43.295
% 50 uk	0.0391	7520.30	56.331

5.4.2. Thomas Modelinin Uygulanması

Adsorpsiyon deneylerindeki farklı parametrelerin etkilerine Thomas modeli uygulanmıştır. Belirlenen katsayılar ve R^2 doğrusal olmayan regresyon analizi kullanılarak elde edilmiştir.

5.4.2.1. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Boya konsantrasyonu değişimi ile elde edilen sonuçların Thomas modeli ve deneysel veriler ile karşılaştırılması Şekil 5.3.6'da verilmektedir. Şekil incelendiğinde genel olarak konsantrasyon değişimi ile teorik ve deneysel verilerde uyum bulunmaktadır. Bu uyum 75 mg/L konsantrasyonda daha iyi gözlenmektedir. Thomas model sabitleri ve ϵ (%) değerleri Tablo 5.7'de verilmektedir. Artan konsantrasyonla birlikte adsorplama kapasitesi q_0 (mg/g)'da artmaktadır. R^2 değerleri her üç konsantrasyon değeri için yüksek çıkmıştır.



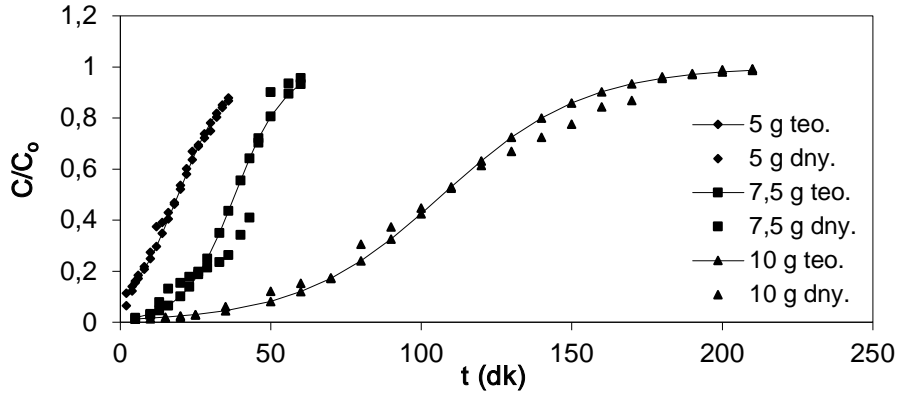
Şekil 5.3.6 Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Thomas modeli parametreleri ($m = 5$ g, $V = 4$ mL / dak, $pH = 4$)

Tablo 5.7 Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Thomas modeli parametreleri

Konsantrasyon (mg/L)	q_0 (mg/g)	K_{Th} (mL/ mg.dak)	ϵ (%)
50	26.0995	0.0313	14.596
75	32.114	0.0296	9.215
100	41.453	0.0493	14.517

5.4.2.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

Thomas modeli ve deneysel değerlerin karşılaştırılması Şekil 5.3.7'de adsorbent miktarına bağlı olarak verilmektedir. Genel olarak teorik ve deneysel değerler uyum göstermektedir. Thomas model sabitlerinin yer aldığı Tablo 5.8 incelendiğinde artan adsorbent miktarıyla birlikte adsorplama kapasitesi q_0 (mg/g) değeri de artış göstermektedir.



Şekil 5.3.7 Farklı adsorbent miktarlarında Thomas modeli parametreleri

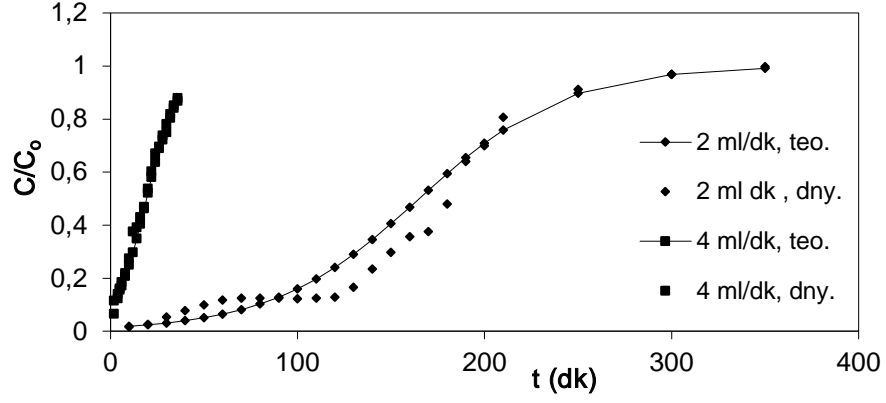
($C_0 = 75$ mg / L, $V = 4$ mL / dak, pH = 4)

Tablo 5.8 Farklı adsorbent miktarlarında Thomas modeli parametreleri

Adsorbent miktarı (gr)	q_0 (mg/g)	K_{Th} (mL/ mg.dak)	ε (%)
5	22.114	0.0296	9.215
7,5	27.44	0.0302	30.25
10	30.79	0.0096	10.214

5.4.2.3. Akış Hızının Etkisi

2 mL/dk ve 4 mL/dk akış hızlarında yapılan deneylerin Thomas modeli ile karşılaştırılması Şekil 5.3.8'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde akış hızının deneysel değerler ile teorik değerlerin uyumu açısından bir farklılık yaratmadığı gözlenmektedir. Bu durum Tablo 5.9'da verilen korelasyon katsayısının yüksek değerleri ile de desteklenmektedir.



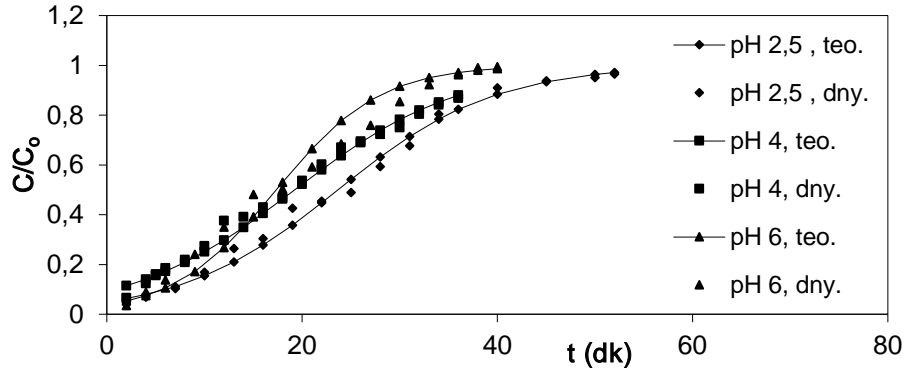
Şekil 5.3.8 Farklı akış hızlarında Thomas modeli parametreleri
($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $\text{pH} = 4$)

Tablo 5.9 Farklı akış hızlarında Thomas modeli parametreleri

Akış hızı (mL/dak)	q_0 (mg/g)	K_{Th} (mL/ mg.dak)	ϵ (%)
2	38.651	0.0127	29.506
4	22.114	0.0296	9.215

5.4.2.4. pH'nın Etkisi

Farklı pH değerinde teorik ve deneysel verilerin karşılaştırılması Şekil 5.3.9'da verilmektedir. Grafik incelendiğinde boyanın doğal pH değeri olan 4'de çalışıldığında teorik değerler ile deneysel değerler daha fazla uyum içinde bulunmuştur. Yapı içerisindeki fonksiyonel grupların pH ile değişimine bağlı olarak düşük veya yüksek pH değerlerinde sapmalar ortaya çıkmıştır. pH ile yapılan çalışmaya ait Thomas modeli sabitleri Tablo 5.10 da verilmektedir.



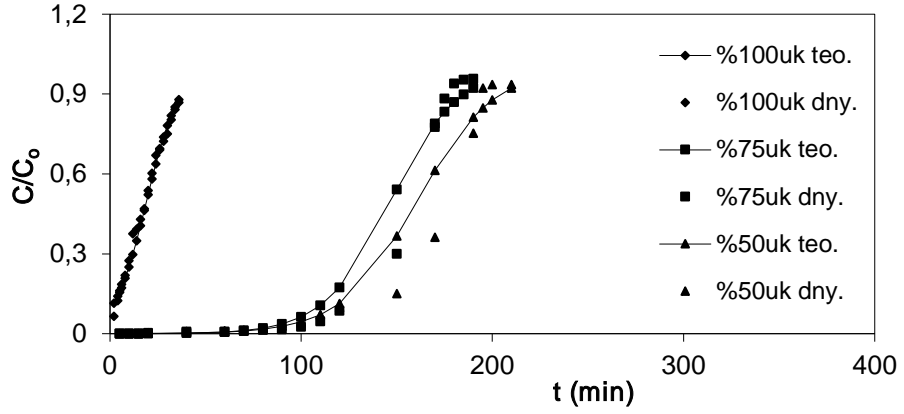
Şekil 5.3.9 Farklı pH değerlerinde Thomas modeli parametreleri
($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)

Tablo 5.10 Farklı pH değerlerinde Thomas modeli parametreleri

pH değeri	q_0 (mg/g)	K_{Th} (mL/ mg.dak)	ϵ (%)
2.5	19.765	0.0311	9.165
4	22.114	0.0296	9.215
6	24.343	0.0472	14.81

5.4.2.5. Uçucu Kül-Zeolit Oranının Etkisi

Thomas modeli ile adsorbentteki uçucu kül oranının değişimi Şekil 5.3.10'da verilmektedir. Şekil incelendiğinde sadece uçucu külün kullanıldığı deneylerde, teorik değerler ile deneysel değerler arasında net bir uyum bulunmaktadır. Tablo 5.11'de Thomas model parametreleri incelendiğinde en büyük reaksiyon hız sabiti 0.0296 mL/mg.dk ile sadece uçucu külün kullanıldığı sabit yatakta elde edilmiştir. Yüksek korelasyon katsayısı da bu durumu desteklemektedir.



Şekil 5.3.10 Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Thomas modeli parametreleri
($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)

Tablo 5.11 Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Thomas modeli parametreleri

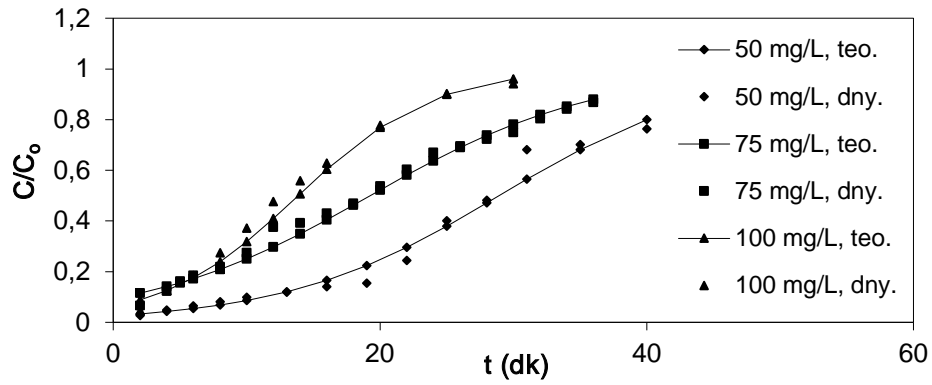
Adsorbent Oranı (%)	q_0 (mg/g)	K_{Th} (mL/ mg.dak)	ε (%)
% 100 uk	22.114	0.0296	9.215
% 75 uk	84.736	0.0144	57.11
% 50 uk	81.086	0.0126	30.115

5.4.3. Yoon-Nelson Modelinin Uygulanması

Yoon-Nelson modeli farklı adsorbent miktarı, MY başlangıç konsantrasyonu, pH ve akış hızı deneysel verilere uygulanmıştır. Yoon-Nelson model parametrelerini belirlemek için her veri setinde doğrusal olmayan regresyon analizi kullanılmıştır ve τ ve K_{YN} değerleri hesaplanmıştır. Belirlenen katsayılar ve R^2 doğrusal olmayan regresyon analizi kullanılarak elde edilmiştir.

5.4.3.1. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Deneyel veriler ile Yoon-Nelson modelinin uygulanması ile elde edilen verilerin grafiği Şekil 5.3.11’de gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde değişen konsantrasyonlarda teorik ve deneysel değerlerin uyumu oldukça düzenli çıkmıştır. Tablo 5.12’de verilen R^2 değerleri incelendiğinde yüksek bir korelasyon katsayısı elde edilmektedir.



Şekil 5.3.11 Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri (m = 5 g, V = 4 mL / dak, pH = 4)

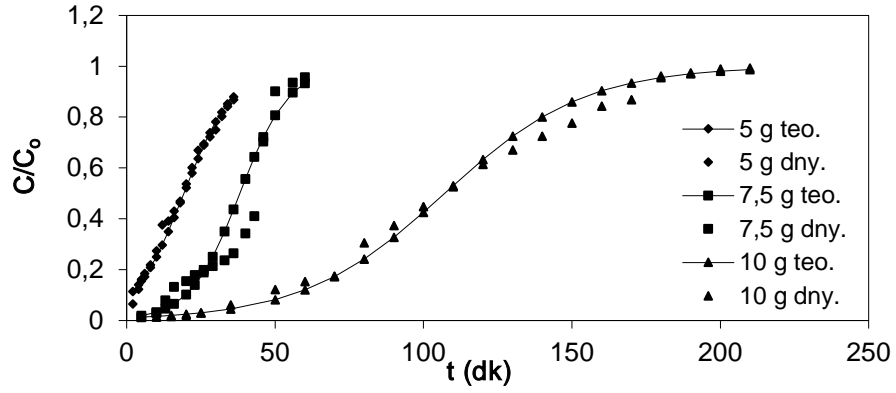
Tablo 5.12 Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri

Konsantrasyon (mg/L)	τ (dak)	K_{YN} (1/dak)	ϵ (%)
50	361.99	0.1251	13.572
75	228.33	0.1186	5.531
100	273.4	0.1971	5.353

5.4.3.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

5, 7.5 ve 10 gram uçucu kül kullanılarak deneyel ve Yoon-Nelson modeli verilerinin karşılaştırılması Şekil 5.3.12’de verilmektedir. 5 gram uçucu kül kullanıldığında teorik ve deneyel değerler daha iyi bir uyum sergilemektedir. Tablo 5.13’de Yoon-Nelson model parametreleri verilmektedir. Tablo incelendiğinde 5 g ve 10 g kullanılan deneylerde korelasyon katsayıları oldukça yüksek çıkmıştır. Fakat

5 g kullanıldığında reaksiyon hız sabiti değeri 0,1186 (1/dk) olarak belirlenmiştir. Bu değer 10 g'a göre daha yüksek olduğu için 5 g ile yapılan çalışmalar daha uygundur.



Şekil 5.3.12 Farklı adsorbent miktarlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri
($C_0=75$ mg / L, $V = 4$ mL / dak, pH = 4)

Tablo 5.13 Farklı adsorbent miktarlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri

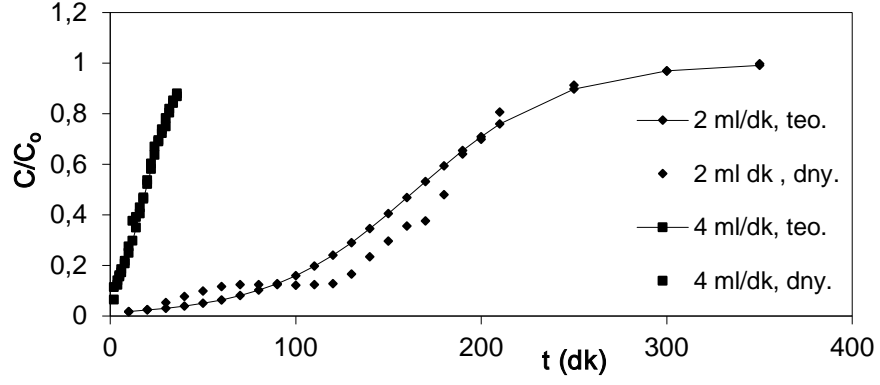
Adsorbent miktarı (gr)	τ (dak)	K_{YN} (1/dak)	ε (%)
5	228.33	0.1186	5.531
7.5	359.81	0.1206	28.982
10	453.16	0.0423	9.668

5.4.3.3. Akış Hızının Etkisi

Akış hızının etkisi Şekil 5.3.13'de verilmektedir. Diğer teorik modellerde olduğu gibi Yoon-Nelson modelinde de her iki akış hızının deneysel değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. 4 ml/dk'lık akış hızında daha yüksek korelasyon katsayısı ve daha yüksek reaksiyon hız sabiti hesaplanırken kalma zamanı da daha düşük çıkmıştır. (Tablo 5.14)

Tablo 5.14 Farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri

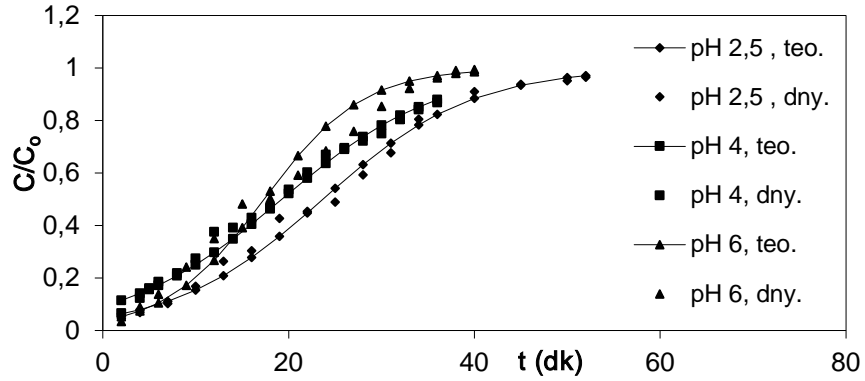
Akış hızı (mL/dak)	τ (dak)	K_{YN} (1/dak)	ε (%)
2	420.82	0.0255	30.641
4	228.33	0.1186	5.531



Şekil 5.3.13 Farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri
($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $\text{pH} = 4$)

5.4.3.4. pH'nın Etkisi

Değişen pH değerleri ile karşılaştırma Yoon-Nelson modeli için Şekil 5.3.14'de ve parametre değerleride Tablo 5.15'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde doğal pH değerinde çalışmanın daha uygun sonuçlar verdiği görülmektedir.



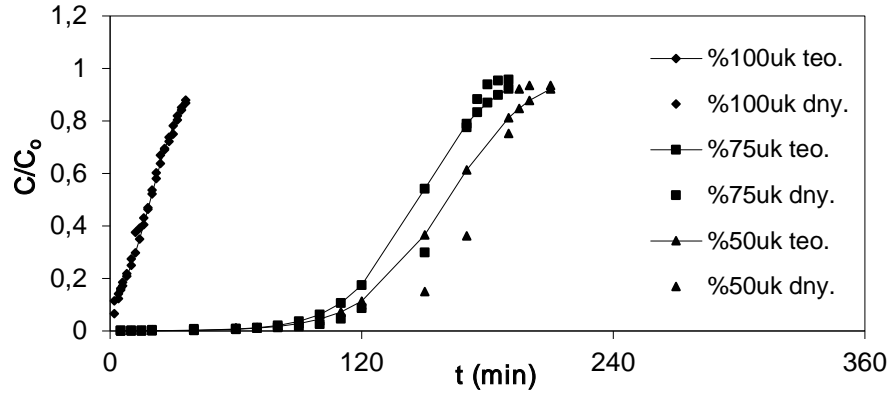
Şekil 5.3.14 Farklı pH değerlerinde Yoon-Nelson modeli parametreleri
($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)

Tablo 5.15 Farklı pH değerlerinde Yoon-Nelson modeli parametreleri

pH değeri	τ (dak)	K_{YN} (1/dak)	ε (%)
2.5	295.04	0.1246	7.201
4	228.33	0.1186	5.531
6	327.25	0.1886	12.116

5.4.3.5. Uçucu Kül-Zeolit Oranının Etkisi

Uçucu kül – zeolit oranının deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırılması Şekil 5.3.15’de verilmektedir. Şekil incelendiğinde sadece uçucu külde daha uygun sonuçlar elde edilmiştir. Model parametre değerleri Tablo 5.16’da uçucu kül için daha uygun değerler göstermektedir.



Şekil 5.3.15 Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri

($C_0=75$ mg / L, $m = 5$ g, $V = 4$ ml / dak)

Tablo 5.16 Farklı uçucu kül-zeolit oranlarında Yoon-Nelson modeli parametreleri

Adsorbent Oranı (%)	τ (dak)	K_{YN} (1/dak)	ε (%)
% 100 uk	228.33	0.1186	5.531
% 75 uk	847.36	0.0583	52.386
% 50 uk	810.86	0.0542	33.426

5.5. Modelleme Çalışmaları İçin Hata Fonksiyonları

Son yıllarda lineer regresyon, adsorpsiyon sistemlerini matematiksel olarak analiz ederek adsorbatların dağılımını sayısal olarak ifade eden en uygun ilişkiyi tanımlayan en uygun araçlardan biridir. Doğrusal olmayan optimizasyon model parametre değerlerini belirleme yöntemi sağlar, ancak yine de modellerin deney sonuçlarına uyumunu değerlendirmek için bir hata fonksiyonu değerlendirmesini gerektirir.

Doğrusallaştırma modellerinin aksine doğrusal olmayan regresyon, genellikle yakınsaklık kriterlerine dayalı olarak hata dağılımını minimize etmeyi veya maksimum dağılımını (deney verileri ile öngörülen modeller arasında) kapsar.

Bu çalışmada, yedi doğrusal olmayan hata fonksiyonu (Kararlılık katsayısı (R^2), Hataların karelerinin toplamı (ERRSQ), Hibrit fraksiyonel hata fonksiyonu (HYBRID), Ortalama göreceli hata (ARE), Mutlak hataların toplamı (EABS), Marquardt'ın standart sapma yüzdesi (MPSD), Doğrusal olmayan X^2 testi (X^2)) Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri için deneysel verilere uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.17 ile verilmektedir.

Tablo 5.17 Deneysel verilere uygulanan modellemeler için hata analizleri

HATA ANALİZLERİ								
	MODEL	R^2	ERRSQ	HYBRID	ARE	EABS	MPSD	X^2
Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi								
50 mg/L	Ad-Boh	0,956	0,198	2,905	2,490	0,128	5,745	0,295
	Thomas	0,973	0,024	2,749	2,356	0,018	5,979	0,080
	Yo-Nels	0,974	0,019	2,453	2,014	0,014	3,125	0,145
75 mg/L	Ad-Boh	0,869	0,274	4,302	3,849	0,134	48,904	0,477
	Thomas	0,977	0,015	1,521	1,361	0,127	16,311	0,070
	Yo-Nels	0,984	0,013	1,113	1,056	0,089	11,236	0,069
100 mg/L	Ad-Boh	0,769	0,732	13,970	11,430	0,216	46,030	1,009
	Thomas	0,971	0,014	4,282	3,504	0,188	11,049	0,069
	Yo-Nels	0,981	0,013	3,865	2,726	0,144	9,112	0,056

Adsorbent Miktarının Etkisi								
5 gr	Ad-Boh	0,869	0,274	4,302	3,849	0,134	48,904	0,477
	Thomas	0,977	0,015	1,521	1,361	0,127	16,311	0,070
	Yo-Nels	0,984	0,013	1,113	1,056	0,089	11,236	0,069
7,5 gr	Ad-Boh	0,881	0,394	11,044	9,663	0,357	33,721	0,559
	Thomas	0,921	0,164	10,225	8,946	0,435	27,645	0,527
	Yo-Nels	0,918	0,139	0,812	6,761	0,182	19,456	0,470

10 gr	Ad-Boh	0,867	0,437	13,011	11,566	0,227	27,860	0,713
	Thomas	0,983	0,033	0,908	0,807	0,121	9,968	0,078
	Yo-Nels	0,953	0,029	0,812	0,765	0,102	8,456	0,070
Akış Hızının Etkisi								
2 ml/dk	Ad-Boh	0,859	3,192	11,465	10,510	0,893	55,766	3,465
	Thomas	0,946	0,121	9,141	8,379	0,682	42,769	0,564
	Yo-Nels	0,964	0,112	6,453	6,243	0,240	31,445	0,380
4 ml/dk	Ad-Boh	0,869	0,274	4,302	3,849	0,134	48,904	0,477
	Thomas	0,977	0,015	1,521	1,361	0,127	16,311	0,070
	Yo-Nels	0,984	0,013	1,113	1,056	0,089	11,236	0,069
pH Değerinin Etkisi								
2,5	Ad-Boh	0,835	1,117	9,423	8,314	0,388	25,949	1,407
	Thomas	0,986	0,018	1,477	1,304	0,082	3,701	0,049
	Yo-Nels	0,981	0,016	1,234	1,154	0,064	2,135	0,035
4	Ad-Boh	0,869	0,274	4,302	3,849	0,134	48,904	0,477
	Thomas	0,977	0,015	1,521	1,361	0,127	16,311	0,070
	Yo-Nels	0,984	0,013	1,113	1,056	0,089	11,236	0,069
6	Ad-Boh	0,799	0,759	13,587	11,776	0,313	41,290	1,092
	Thomas	0,955	0,051	0,351	0,304	0,104	7,271	0,119
	Yo-Nels	0,954	0,046	0,598	0,784	0,254	6,445	0,097
Uçucu kül – Zeolit Oranının Etkisi								
%100 ük	Ad-Boh	0,869	0,274	4,302	3,849	0,134	48,904	0,477
	Thomas	0,977	0,015	1,521	1,361	0,127	16,311	0,070
	Yo-Nels	0,984	0,013	1,113	1,056	0,089	11,236	0,069
%75 ük	Ad-Boh	0,962	0,342	2,773	2,446	0,425	11,292	0,376
	Thomas	0,956	0,083	28,494	25,142	0,251	53,919	0,466
	Yo-Nels	0,969	0,123	21,248	14,543	0,296	47,486	0,453
%50 ük	Ad-Boh	0,889	1,242	5,833	5,147	1,684	26,967	1,393
	Thomas	0,932	0,122	0,458	0,404	0,383	25,125	0,513
	Yo-Nels	0,938	0,243	0,395	0,546	0,376	17,512	0,224

Tablo 5.17 başlangıç boyar madde konsantrasyonu dikkate alınarak incelendiğinde bütün hata fonksiyonlarında Yoon-Nelson modeline uyum görülmektedir. Korelasyon katsayısına (R^2) göre en yüksek değerler Yoon-Nelson modelinde bulunmuştur. ERRSQ, HYBRID, ARE, EABS, MPSD ve X^2 hata fonksiyonları dikkate alındığında değişen konsantrasyonlara rağmen hata değerleri Yoon-Nelson modelinde daha az hesaplanmıştır.

5, 7.5 ve 10 gram uçucu külün kullanılması ile yapılan deneylerde elde edilen verilerin Yoon-Nelson modeline uygulanması ile korelasyon katsayılarının yüksek çıktığı ve diğer hata fonksiyon değerlerinin minimum miktarının Yoon-Nelson modelinde elde edildiği Tablo 5.17’de görülmektedir. Bu durum Yoon-Nelson modelini diğer iki modelle (Adams-Bohart ve Thomas) karşılaştırdığımızda daha az karmaşık olması ve adsorbatın fiziksel özelliklerinin adsorpsiyon olayında etkin olmadığını belirtmesinden kaynaklanmaktadır.

2 ve 4 ml/dk’lık akış hızlarının korelasyon katsayısı ve hata fonksiyon değerleri incelendiğinde konsantrasyon ve miktarda olduğu gibi Yoon-Nelson modelinde uyum gözlenmektedir.

pH ile değişimde ise düşük pH değerlerinde Thomas modeli de Yoon-Nelson modeli gibi yüksek korelasyon katsayısı ve daha küçük hata değerleri göstermiştir.

5.6. Malahit Yeşili Desorpsiyonu ve Adsorbent Rejenerasyonu

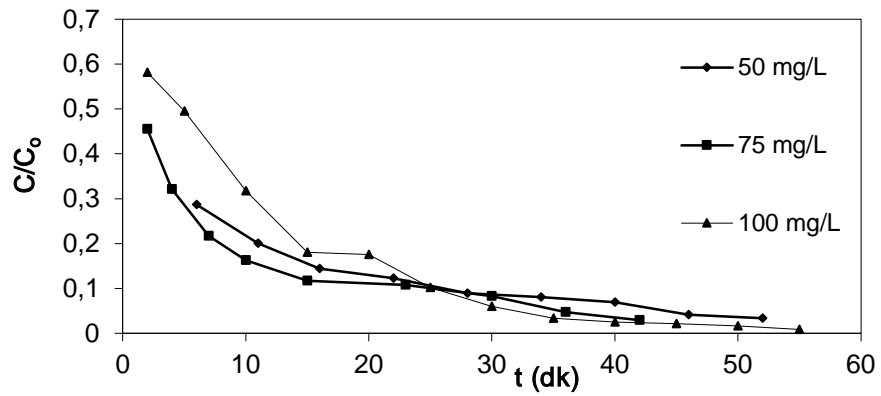
Boya iyonları ile yüklü atık adsorbentler çevreyi kirleten tehlikeli materyaller olduğu için çevre problemlerine yol açma potansiyeline sahiptir. Bu yüzden atık adsorbentler yok edilmelidir. Adsorbent maddelerin rejenerasyonu, bu prosesin ekonomik gelişimi için hayati öneme sahiptir. Kolondaki adsorbent tükenme seviyesine ulaştığında, adsorbenti yeniden kullanabilmek için adsorbenti rejenere edebilmek çok önemlidir.

Sabit yataklı kolonda rejenerasyon çalışması adsorbent maddenin tekrar kullanılma olasılıklarını değerlendirmek için farklı boya giriş konsantrasyonlarında, farklı adsorbent miktarlarında, farklı akış hızlarında, farklı boyar madde pH değerlerinde ve farklı uçucu kül-zeolit oranlarında gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon

işlemi herhangi bir kimyasal kullanmadan sadece distile su (~50°C) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.6.1. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Desorpsiyona Etkisi

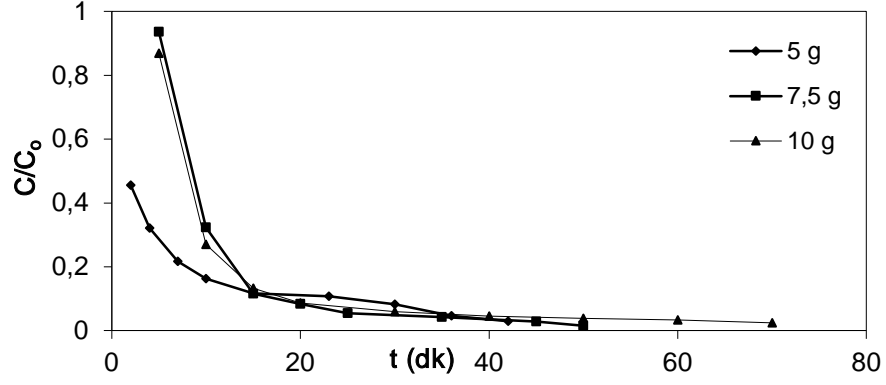
Şekil 5.5.1’de konsantrasyon ile desorpsiyon değişimi verilmektedir. Saf suyun uçucu kül içerisine hapsolmuş boya partiküllerini tekrar ortamdan uzaklaştırmada etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5.1 Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının desorpsiyona etkisi
(m = 5 g, V = 4 ml / dak, pH = 4)

5.6.2. Adsorbent Miktarının Desorpsiyona Etkisi

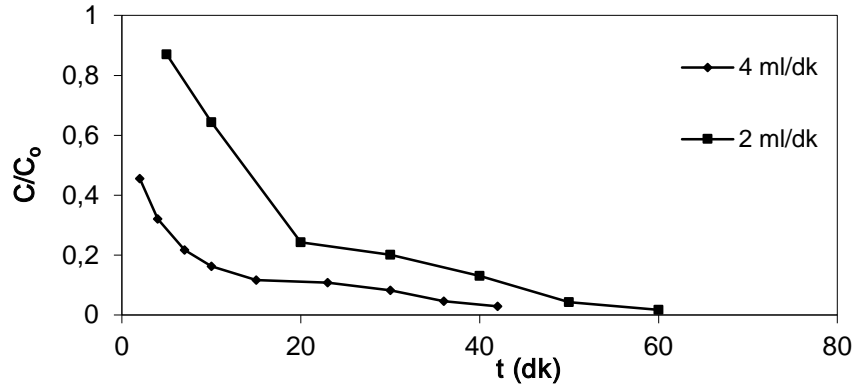
5, 7.5 ve 10 gram uçucu küllerin kullanılmasıyla yapılan adsorpsiyon işleminin ardından su ile yapılan desorpsiyon sonuçları Şekil 5.5.2’de verilmektedir. Şekil incelendiğinde 5 gram örnek ile çalışıldığında daha kısa zamanda desorpsiyon işleminin tamamlandığı görülmektedir. Adsorbent miktarı arttıkça desorpsiyon süresinde artış görülmektedir.



Şekil 5.5.2 Farklı adsorbent miktarlarının desorpsiyona etkisi
($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$, $\text{pH} = 4$)

5.6.3. Akış Hızının Desorpsiyona Etkisi

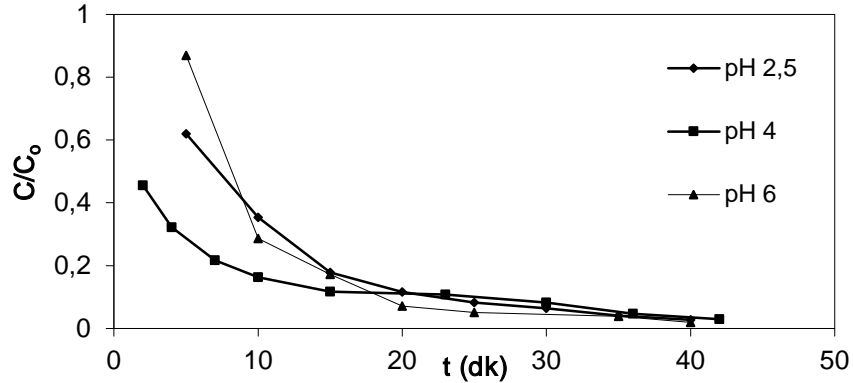
Akış hızının desorpsiyon işlemine etkisi Şekil 5.5.3'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde 2 ml/dk akış hızındaki çalışmalarda toplam desorpsiyon süresi 60 dk civarlarında iken, 4 ml/dk akış hızında bu süre 42-43 dk civarlarında elde edilmiştir. Bu nedenle 4 ml/dk akış hızı daha uygun değerler vermektedir.



Şekil 5.5.3 Farklı akış hızlarının desorpsiyona etkisi
($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $\text{pH} = 4$)

5.6.4. pH'nın Desorpsiyona Etkisi

Desorpsiyon süresinin pH ile değişimi Şekil 5.5.4'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde desorpsiyon süresine pH'ın fazla etkisinin olmadığı görülmektedir.

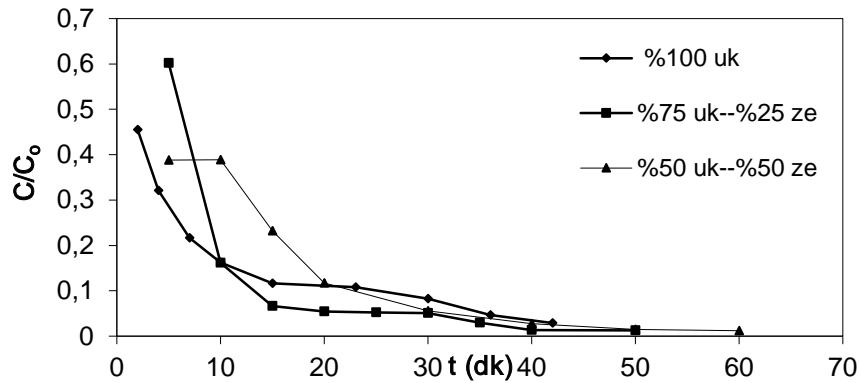


Şekil 5.5.4 Farklı pH değerlerinin desorpsiyona etkisi

($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)

5.6.5. Uçucu Kül-Zeolit Oranının Desorpsiyona Etkisi

Uçucu kül-zeolit oranının desorpsiyon süresine etkisi Şekil 5.5.5'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde sadece uçucu külün kullanıldığı değerler için daha kısa bir desorpsiyon süresi elde edilmektedir. Bu durum zeolit ve uçucu külün gözenek yapısından kaynaklanmaktadır. Zeolit uçucu küle nazaran daha çok mikro ve mezo gözeneklere sahip olduğu için gözenek içine yerleşmiş boya partiküllerinin tekrar desorpsiyona uğraması zaman almaktadır.



Şekil 5.5.5 Uçucu kül-zeolit oranının desorpsiyona etkisi

($C_0 = 75 \text{ mg / L}$, $m = 5 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml / dak}$)

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

- SONUÇLAR

Bu çalışmada termik santral atığı olan uçucu kül ve doğal zeolit kullanılarak sabit yataklı kolonda sulu çözeltiden boya giderimi çalışmaları yapılmıştır. Konsantrasyon, akış hızı, adsorbent miktarı, adsorbent karışım yüzdesi ve pH'ın adsorpsiyon ve desorpsiyon uygulamalarındaki etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde Thomas, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmıştır. Adsorbentlerin karakterizasyonu için SEM, XRD, FT-IR ve boehm titrasyon yöntemlerine başvurulmuştur.

Bu çalışmada elde edilen ve daha ileriki çalışmalar için örnek oluşturabilecek bazı sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

Uçucu kül, zeolit ve uçucu kül-zeolit karışımının SEM görüntüleri incelendiğinde uçucu külün iğnemsî bir yapıda, zeolitin daha gözenekli ve lifli bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Aynı örneklerin XRD sonuçlarında quartz ve illit pikleri gözlenmiştir. Bundan dolayı her iki adsorbentin de daha çok kristal yapıda olduğu belirlenmiştir. FT-IR analiz sonuçlarından yapı içerisindeki karboksilik, laktonik gruplar, farklı -OH gruplarının varlığı belirlenmiş aynı zamanda zeolit içerisinde yer alan Si-O pikleri gözlenmiştir. Benzer sonuçlar boehm titrasyon sonuçları ile desteklenmiştir.

Başlangıç boya konsantrasyonunda daha düşük konsantrasyonlarda çalışıldığında daha uygun bir kırılma eğrisi elde edildiği ve konsantrasyon arttıkça kırılma eğrisinin keskinleştiği görülmektedir. Adsorbent miktarının sabit yatak çalışmalarındaki etkisine baktığımızda; artan miktar ile birlikte adsorpsiyon süresinin ve yatakta kalma zamanının arttığı gözlemlenmiştir. Akış hızının kırılma eğrisini belirlemek için önemli bir parametre olduğu, bunun için düşük akış hızlarının yeterli olmadığı belirlenmiştir. pH'ın uçucu kül ile adsorpsiyon işlemlerinde fazla etkisi bulunmamaktadır. Adsorbent oranının değişimi ile yapılan deneylerde; sadece uçucu külün yapıldığı çalışmalarda daha uygun sonuçlar elde edilmiştir.

Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri dikkate alındığında sonuçların Yoon-Nelson modeli ile daha fazla uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Hata fonksiyonlarında Yoon-Nelson modeli daha küçük hata değerleri vermektedir.

- ÖNERİLER

Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere dayanarak ileriki çalışmalarda kullanılabilen bazı öneriler aşağıda verilmektedir.

- Uçucu külün karakterizasyonunda gözenek yapısının geliştirilmesi için kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutularak kullanılması incelenebilir.
- Zeolitin yüzey yapısı bazı fiziksel ve kimyasal işlemler ile değiştirilerek adsorbent olarak çalışmalarda tercih edilebilir.
- Sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında özellikle ağır metallerin adsorpsiyonu incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Srivastav, A.K. Srivastava, S.K., Srivastava, A.K. *Response of serum calcium and inorganic phosphate of freshwater catfish, Heteropneustes fossilis, to chlorpyrifos*. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** 58, (1999) 915.
- [2] Gupta, V.K. Srivastava, S.K., Mohan, D. *Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization, and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag*. **Ind. Eng. Chem. Res.** 36, (1997) 2207
- [3] Weber, W. J. *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, NY. (1972) pp.199-255.
- [4] Smith, J. M, *Chemical Engineering Kinetics*. Mcgrow-Hill International Book, London. (1981).
- [5] Adsorption Research Ins. www.adsorption.com (Erişim tarihi, 11.05.2017).
- [6] Beler Baykal, *Adsorption and Ion Exchange in Environmental Engineering*, Environmental Sciences and Engineering, Istanbul Technical University, Istanbul.
- [7] Singh, V. P. and Yadava, R. N. *Wastewater Treatment and Waste Management*, Allied Publishers, New Delhi. (2003).
- [8] Başural, Y. *Çeşitli adsorbanlarla fosfat giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. (1996).
- [9] Bozkaya, O. *Civa iyonlarının çinko ve nikel iyonları içeren sulu ortamda 4-vinil piridin aşılanmış poli(etilen tereftalat) lifler ile seğıimli adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. (2010).
- [10] Ho, Y. S. and McKay, G. *Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat*. **Chemical Engineering Journal**; 70 (2): (1998) 115-24.
- [11] Florence, A. T., and Siepmann, J. *Modern Pharmaceuticals*, Volume 1: Basic Principles and Systems, 5. Baskı, Informa Healthcare, New York, ABD. (2009).
- [12] Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., and Guo, S. *Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies*, **Industrial Crops and Products**, 28, (2008). 294-302.
- [13] Othmer, K. (2008). *Seperation Technology*, Second Edition, Vol.1, John Wiley&Sons, USA. pp.85-156.
- [14] Küçükgül, E. Y. *Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi*, DEÜ Mühendislik Fakültesi, **Fen ve Mühendislik Dergisi**, 6(3), (2004). 41-56.
- [15] Wang SB, Wu HW. *Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents*. **J Hazard Mater**; 136(3): (2006) 482–501.
- [16] Yu L.J. Shukla S.S, Dorris K.L. Shukla A., Margrave J.L. *Adsorption of Chromium from Aqueous Solutions by Maple Sawdust*, **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 100, (2003) p. 53-63.

- [17] Ünlü N. *Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi*, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, (2004)
- [18] Aksu, A. Sağ, Y. Nourbakhsh, M, Kutsal. T, *Atıksulardaki Bakır, Krom Ve Kurşun İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalarla Adsorplanarak Giderilmesinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi. Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences*, 19, (1993), 285-293.
- [19] Condon, J. B. *Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory*, Elsevier, Netherlands, (2006).
- [20] J. W. Patrick. *Porosity in Carbons*, Edward Arnold, London. (1995)
- [21] Sarıkaya, Y. *Fizikokimya*, Genişletilmiş 4. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, (2003).
- [22] Noll, E. K. Gounaris, V. ve Hov, W. S. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers, (1992).
- [23] S. Lowell, J.E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall, London. (1998).
- [24] Gilbert, C. E., and Calabrese, E. J. *Regulating Drinking Water Quality*, Lewis Publishers, Michigan, ABD, (1992) 15-80.
- [25] I. Langmuir. *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*, **Journal of the American Chemical Society**, 40, (1918), 1361-1368.
- [26] Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, sixth edition, Oxford Univ. Press, Tokyo, I. Baskı, Çeviri Editörleri: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, 2001.
- [27] Cooney, O. D. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers, 39-50, Washington, DC. (1999)
- [28] H. M. F. Freundlich. *Über dye adsorption in lusungen*, **The Journal of Physical Chemistry**, 57, (1906), 385-470.
- [29] D. D. Dung. *Adsorption Analysis Equilibria And Kinetics*, Department of Chemical Engineering University of Queensland, Queensland Australia, Imperial College Pres, (1998).
- [30] Dubinin, M.M. and Radushkevich, L.V. *The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. Proceedings of the Academy of Sciences*, Physical Chemistry Section, 55, (1947) 331.
- [31] Temkin, M.J., Pyzhev, V.. *Acta. Physiol. Chem. USSR*, 12: 271 (1940).
- [32] Frumkin, A.N., *Z. Phys. Chem.*, vol. 116, p. 466. (1925).
- [33] Frumkin, A.N., *Z. Phys.*, vol. 35, p. 792. (1926).

- [34] J.P. Chen, M.S. Lin, *Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon; experimental and modeling studies*, **Water Res.** 35 (2001). 2385–2394.
- [35] Z. Aksu, F. Gönen, *Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves*, **Process Biochem.** 39 (2004) 599–613.
- [36] Rao JR, Viraraghavan T. *Biosorption of phenol from a aqueous solution by Aspergillus niger biomass*. **Bioresour Technol**; 85: (2002) 165–71.
- [37] Lehmann M., Zouboulis A.I., Matis K.A. *Modelling the Sorption of Metals from Aqueous Solutions on Goethite Fixed-Beds*, **Env. Pol.** Vol. 113, (2001), p. 121-128.
- [38] Ghorai S., Pant K.K. *Investigations on the Column Performance of Fluoride Adsorption by Activated Alumina in a Fixed-Bed*, **Chemical Engineering Journal**, Vol. 98, No. 1-2, (2004): p. 165-173.
- [39] Çiğdem Sarıcı-Özdemir, *Modeling of tartrazine adsorption onto activated carbon fiber in a continuous fixed-bed reactor*, **Desalination and Water Treatment**, 46 : 1-3, (2012), 234-243.
- [40] Chen J.P., Wang X. *Removing Copper, Zinc, and Lead Ion by Granular Activated Carbon in Pretreated Fixed Bed Columns*, **Separation and Purification Technology**, Vol. 19, (2000), p. 157-167.
- [41] Paul Chen J., Yoon, J.T., Yiacoumi S. *Effects of Chemical and Physical Properties of Influent on Copper Sorption onto Activated Carbon Fixed-Bed Columns*, Vol. 41, p. (2003), 1635-1644.
- [42] McKay G., Bino M.J. *Simplified Optimization Procedure for Fixed Bed Adsorption Systems*, **Water Air Soil Pollution**, Vol. 51, (1990), p. 33-41.
- [43] Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G. *Optimised Correlations for the Fixed Bed Adsorption of Metal Ions on Bone Char*, **Chemical Engineering Science**, Vol. 55, (2000), p. 5819-5829.
- [44] Ko D.C.K., Lee V.K.C., Porter J.F., McKay G. *Improved Design and Optimization Models for the Fixed Bed Adsorption of Acid Dye and Zinc Ions from Effluents*, **J. Chem. Technol. Biotechnol.** Vol. 77, (2002), p. 1289-1295.
- [45] McKay G., Porter J.F., Prasad G.R. *The Removal of Dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-Cost Materials*, **Water Air and Soil Pollution**, Vol.114, (1999), p. 423-438.
- [46] Texier AC, Andres Y, Faur-Brasquet C, LeCloirec P. *Fixed-bed study for lanthanide (La, Eu, YB) ions removal from aqueous solutions by immobilized Pseudomonas aeruginosa: experimental data and modelization*. **Process Biochem**; 47: (2002), 333–42.
- [47] Bohart G, Adams EQ. *Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine*. **J Am Chem Soc**; 42: (1920), 523–44.

- [48] H.C. Thomas, *Heterogeneous ion exchange in a flowing system*, **J. Am. Chem. Soc.** 66, (1944), 1664–1666.
- [49] Tsai WT, Chang CY, Ho CY, Chen LY, *Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons*. **J Hazard Mater**; 69: (1999), 53–66.
- [50] Yoon YH, Nelson JH. *Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service time*, **Am Ind Hyg Assoc J**; 45: (1984), 509–16.
- [51] Wolborska A. *Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution*, **Water Res**; 23: (1989), 85–91.
- [52] Guibal E, Lorenzelli R, Vincent T, Le Cloirec P. *Application of silica gel to metal ion sorption: static and dynamic removal of uranyl ions*, **Environ Technol**; 16: (1995), 101–14.
- [53] Clark RM. *Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems*, **Environ Sci Technol**; 21: (1987), 573–80.
- [54] Sarici-Ozdemir C, Onal Y. *Error analysis studies of dye adsorption onto activated carbon from aqueous solutions*, **Part Sci Technol.** 32: (2013), 20–27.
- [55] Kumar, K.V., and S. Sivanesan. *Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method*. **J. Hazard. Mater.** B129: (2006), 147–150.
- [56] Ng, J.C.Y., W.H. Cheung, and G. McKay. *Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan*. **J. Colloid Interface Sci.** 255: (2002), 64–74.
- [57] Kapoor, A., and R.T. Yang. *Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents*. **Gas Sep. Purif.** 3: (1989), 187–192.
- [58] Ng, J.C.Y., W.H. Cheung, and G. McKay.. *Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan*. **Chemosphere.** 52: (2003), 1021–1030.
- [59] Marquardt, D.W. *An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters*. **J. Soc. Indus. Appl. Math.** 11: (1963), 431–441.
- [60] Boulinguiez, B., P. Le Cloirec, and D. Wolbert. *Revisiting the determination of Langmuir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon*. 24: (2008), 6420–6424.
- [61] Markovska, L., Meshko, V. & Noveski, V. *Korean J. Chem. Eng.* 18: 190. (2001).
- [62] McKay, G., Blair, H. S. and Gardner, J. R. *The adsorption of dyes onto chitin in fixed bed columns and batch adsorbers*. **J. Appl. Polym. Sci.** 29: (1984), 1499–1514.
- [63] Sanchez-Duarte RG, Lopez-Cervantes J, Sanchez-Machado DI, et al. *Chitosan-based adsorbents gels for the removal of tris-azo dye: Isotherms and kinetics studies*. **Environmental Engineering and Management.** 65(4): (2013), 618–623.

- [64] Monal Dutta, Jayanta Kumar Basu, Md Hassan Faraz, Nitin Gautam and Adarsh Kumar, *Fixed-bed Column Study of Textile Dye Direct Blue 86 by using A Composite Adsorbent*, **Archives of Applied Science Research**, 4 (2): (2012), 882-891.
- [65] Shadeera Rouf and M. Nagapadma, *Modeling of Fixed Bed Column Studies for Adsorption of Azo Dye on Chitosan Impregnated with a Cationic Surfactant*, **International Journal of Scientific & Engineering Research**, Volume 6, Issue 2, (2015), 2229-5518.
- [66] Mustafa T. Yagub, Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze & H.M. Ang, *Fixed-bed dynamic column adsorption study of methylene blue (MB) onto pine cone*, **Desalination and Water Treatment**, (2014).
- [67] S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon, *Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system*. **Water Research** 38, (2004), 71–78.
- [68] Jacob Ochieng Kittinya, Maurice Stephen Onyango, and Aoyi Ochieng, *Fixed-Bed Column Breakthrough Analysis for the Removal of Reactive Red 2 dye from Aqueous Solution using Zeolite-polyaniline Nanocomposite*. **Int'l Conf. on Chemical Engineering & Advanced Computational Technologies**. (2014).
- [69] S. Chowdhury, M. Yasin, M. T. Uddin, and M. A. Islam, *Batch and Continuous (fixed bed column) Adsorption of Methylene Blue by Rubber Leaf Powder*. **International Journal of Integrated Sciences & Technology** 2 (2016), 24-28.
- [70] Puthiya Veetil Nidheesh, Rajan Gandhimathi, Sreekrishnaperumal Thanga Ramesh and Tangappan Sarasvathy Anantha Singh, *Adsorption And Desorption Characteristics Of Crystal Violet In Bottom Ash Column*. **Journal of Urban and Environmental Engineering**, v. 6, n. 1, (2012), p. 18-29.
- [71] S.K. Singh, Dhruv Katoria, Dhruv Mehta, Dhruv Sehgal, *Fixed Bed Column Study and Adsorption Modelling on the Adsorption of Malachite Green dye from wastewater using Acid Activated Sawdust*, **International Journal of Advanced Research**, 3(7): (2015), 521-529.
- [72] Timi Tarawou, Erepanowei Young, Diepreye Ere, *Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution using activated carbon produced from water hyacinth in a fixed-bed column system*. **Scholars Academic Journal of Biosciences (SAJB) Sch. Acad. J. Biosci.**, 2014; 2(9): (2014), 607-612.
- [73] Ahmad, A.A.Idris, A. and Hameed, B.H. *Modeling of disperse dye adsorption onto bamboo-based activated carbon in fixed-bed column*. **Desalin. Water Treat.** 52(1–3), (2014), 248–256.
- [74] M. Dutta, J.K. Basu, *Fixed-bed column study for the adsorptive removal of acid fuchsin using carbon–alumina composite pellet*, **Int. J. Environ. Sci. Technol.** 1187–96.10.1007/s13762-013-0386. (2014).
- [75] Mohamed Sulyman, *Fixed-bed Column Packed with Low-Cost Spent Tea Leaves for the Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution*. 5th International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE vol.69. (2014).

- [76] Raval NP, Shah PU, Shah NK: *Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption*. **Appl Water Sci.** (2016).
- [77] Boehm HP. In: Eley DD, Pines H, Weisz PB, editors. *Chemical identification of surface groups advances in catalysis*, vol. 16. New York: Academic Press, (1966) p. 179–274.
- [78] A.K. Saha et al. *Effect of class F fly ash on the durability properties of concrete*. **Sustainable Environment Research.** 1-7. (2017).
- [79] A.Alswat et al. *Copper oxide nanoparticles-loaded zeolite and its characteristics and antibacterial activities*. **Journal of Materials Science & Technology**, 33 (2017), 889–896.
- [80] R. da Silva et al. *Investigation of mechanical properties and carbonation of concretes with construction and demolition waste and fly ash*. **Construction and Building Materials** 153, (2017), 704–715.
- [81] M.Kragovic et al. *Characterization of lead sorption by the natural and Fe(III)-modified zeolite*. **Applied Surface Science.** 283 (2013), 764– 774.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Muhammed ONAY

Doğum Yeri: Develi/Kayseri

Doğum Tarihi: 01/10/1990

E-Posta: muhammedonay@gmail.com

Lisans: Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
(2009-2014)