

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AKTİVE EDİLMİŞ CEVİZ KABUĞUNUN POLİANİLİNE
DESTEKLENEREK SENTEZLENMESİ VE LABSA SULU
ÇÖZELTİSİNİN ADSORPSİYON KOLONUNDA ARITIMININ
THOMAS VE YOON-NELSON İLE MODELLENMESİ**

BEGÜM BELAT

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKTİVE EDİLMİŞ CEVİZ KABUĞUNUN POLİANİLİNE
DESTEKLENEREK SENTEZLENMESİ VE LABSA SULU
ÇÖZELTİSİNİN ADSORPSİYON KOLONUNDA ARITIMININ
THOMAS VE YOON-NELSON İLE MODELLENMESİ

BEGÜM BELAT

Prof.Dr. Sevil VELİ

Danışman, Kocaeli Üniversitesi

.....

Prof.Dr. Nevim GENÇ

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

.....

Prof.Dr. Güleda ENGİN

Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniversitesi

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 18.01.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması “Endüstriyel Çamaşırhanelerde Atık Suyun Geri Kazanımına Yönelik Arıtım Süreçlerinin Geliştirilmesi” başlıklı TÜBİTAK Öncelikli Alanlar Araştırma ve Geliştirme Programı tarafından 115Y797 numaralı Ana Proje ve 115Y820 numaralı Alt Proje kapsamında desteklenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamda ve tezimin hazırlanmasında bilgisi ve desteğiyle her zaman yanımda olan, çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Sevil VELİ’ye,

115Y797 numaralı Ana Proje ve 115Y820 numaralı Alt Projeye finansal destekleri için TÜBİTAK Öncelikli Alanlar Araştırma ve Geliştirme Programına (1003),

Deneyisel çalışmalarım süresince yardımcı olan ve karşılaştığım her zorlukta beni destekleyen hocalarım Doç. Dr. Ayla ARSLAN, Öğr. Gör. Dr. Melike İŞGÖREN ve Arş. Gör. Eylem TOPKAYA'ya, laboratuvar çalışmalarında yardım ve destekleri için arkadaşlarım Çevre Yüksek Mühendisi Çisil GÜLÜMSER, Hatice KURTKULAK, Şehriban ZEYBEK ve Neslihan POLAT'a

Ayrıca, hayatım boyunca yanımda olan ve beni cesaretlendiren, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, babam Erfiliz BELAT, annem Nurten BELAT ve ablam Burçak SAVCIOĞLU'na içtenlikle sevgi ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak - 2021

Begüm BELAT

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ	1
1. ENDÜSTRİYEL ÇAMAŞIRHANELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2. ÇAMAŞIR DETERJANLARI	6
2.1. Deterjanların Tarihçesi	6
2.2. Çamaşır Deterjanları ve Genel Bileşikleri	7
2.2.1. Yüzey aktif maddeler	7
2.2.1.1. Anyonik yüzey aktif maddeler	9
2.2.1.2. Non-iyonik yüzey aktif maddeler	10
2.2.1.3. Katyonik yüzey aktif maddeler	12
2.2.1.4. Amfoterik yüzey aktif maddeler	13
2.2.2. Yapıcılar	13
2.2.3. Enzimler	15
2.3. Çamaşır Yıkama Kimyasallarının Çevresel Etkileri	18
3. ÇAMAŞIRHANE ATIK SULARININ ARITILMASI	21
3.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri	22
3.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri	23
3.3. Fiziksel Arıtma Yöntemleri	24
3.4. Adsorpsiyon	25
3.4.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler	26
3.4.2. Adsorbentler	27
3.4.2.1. Adsorbent türleri	27
3.4.2.2. Adsorbent üretimi	30
3.4.2.3. Adsorbentin polimer esaslı kompozitlerle sentezlenmesi	31
3.4.2.4. Adsorbentin rejenerasyonu	32
3.4.3. Adsorpsiyon prosesinin uygulama alanları	32
3.5. Sabit Yataklı Kolonda Adsorpsiyon Sistemi	33
3.5.1. Kırılma (Breakthrough) eğrileri	34
3.5.2. Sabit yataklı kolon modelleri	36
3.5.3. Literatür taraması	37
4. MATERYAL VE METOT	40
4.1. Kullanılan Kimyasallar	40
4.2. Kullanılan Cihazlar	40
4.3. Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit (LABSA)	41
4.3.1. LABSA sentetik sulu çözeltinin hazırlanması	42
4.3.2. LABSA kalibrasyon eğrisi	43
4.4. PANİ/CAK Adsorbentinin Sentezlenmesi	44
4.4.1. Adsorbentin kimyasal aktivasyonu	44
4.4.2. Adsorbentin karbonizasyonu	45
4.4.3. Adsorbentin polimerizasyonu	46
4.5. PANİ/CAK'ın Karakterizasyonu	47
4.5.1. Kül miktarı tayini	47

4.5.2. Nem tayini	47
4.5.3. İyot sayısı tayini.....	48
4.5.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi	49
4.5.5. FTIR (Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektrometresi) analizi	49
4.5.6. TGA (Termal Gravimetrik) ve DTA (Diferansiyel Termal) analizleri.....	49
4.6. Adsorpsiyon Kolon Düzenegi.....	49
4.7. Deneysel Prosedür	51
4.7.1. Metilen mavisi yöntemi ile deterjan tayini	51
4.7.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı	52
4.8. Kolon Verilerinin Matematiksel Tanımlanması	54
4.8.1. Adsorpsiyon kolonunda dinamik model çalışmaları	55
4.8.1.1. Thomas modeli.....	56
4.8.1.2. Yoon - Nelson modeli	56
4.8.1.3. Hata analizi.....	57
4.9. Adsorbentin Rejenerasyonu	57
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	59
5.1. PANİ/CAK Adsorbentinin Karakterizasyon Sonuçları	59
5.1.1. Kül, nem ve iyot sayısı tayini sonuçları.....	59
5.1.2. SEM analiz sonuçları.....	60
5.1.3. FTIR analiz sonuçları	62
5.1.4. TGA ve DTA analiz sonuçları.....	64
5.2. Sabit Yataklı Kolonda PANİ/CAK ile Adsorpsiyon Çalışmaları	65
5.2.1. Yatak yüksekliği etkisi	67
5.2.2. Akış hızı etkisi	69
5.2.3. Giriş çözelti konsantrasyon etkisi	71
5.3. Sabit Yataklı Kolonda Dinamik Model Uygulamaları	73
5.3.1. Thomas modeli uygulaması.....	73
5.3.2. Yoon-Nelson modeli uygulaması	77
5.4. Adsorbentin Rejenerasyon Çalışmaları.....	80
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	82
KAYNAKLAR	84
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	95
ÖZGEÇMİŞ	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sulu çözelti içerisindeki misel oluşumu	8
Şekil 2.2. Deterjan bileşimlerindeki başlıca anyonik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapıları	9
Şekil 2.3. Anyonik yüzey aktif maddelerin yıllar içerisindeki kullanımı	10
Şekil 2.4. Deterjan bileşimlerindeki başlıca non-iyonik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapıları	11
Şekil 2.5. Deterjan bileşimlerindeki başlıca katyonik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapıları	12
Şekil 2.6. Deterjan bileşimlerindeki başlıca amfoterik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapıları	13
Şekil 2.7. Yapıcıların suda bulunan kalsiyum ve magnezyum iyonlarına bağlanması.....	14
Şekil 2.8. Deterjanların sucul ekosistemler üzerindeki olumsuz etkileri	19
Şekil 3.1. Endüstriyel çamaşırhanelerde atık su arıtma sisteminin ana aşamaları	21
Şekil 3.2. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membran biyoreaktörler	23
Şekil 3.3. Adsorpsiyon mekanizmasının aşamaları.....	26
Şekil 3.4. Farklı kaynaklardan üretilen adsorbentlerin sınıflandırılması	28
Şekil 3.5. Adsorbentin üretim aşamaları	30
Şekil 3.6. Karbon üzerine platin-nanopartiküllerin (Pt-NPs) anilin ile polimerizasyonu	32
Şekil 3.7. Sabit yataklı kolonda kütle transfer bölgesinin hareketi ile kırılma eğrisinin temsili.....	34
Şekil 3.8. İdeal kırılma eğrisinin profili	36
Şekil 4.1. Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit' in molekül yapısı	42
Şekil 4.2. LABSA sentetik sulu çözeltisi	43
Şekil 4.3. LABSA kalibrasyon eğrisi.....	43
Şekil 4.4. Ham ceviz kabuğu	44
Şekil 4.5. Ceviz kabuklarının H_3PO_4 ile aktivasyonu	45
Şekil 4.6. Karbonizasyon işlemi sonrası ceviz kabuğu	45
Şekil 4.7. Ceviz aktif karbonun anilin ile polimerizasyonu	46
Şekil 4.8. Polimerizasyon sonrası ceviz aktif karbon	46
Şekil 4.9. Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneğinin şeması.....	50
Şekil 4.10. LABSA adsorpsiyon kolon deney düzeneği	50
Şekil 4.11. MBAS yöntemi ile deterjan analizi	52
Şekil 5.1. Ham ceviz kabuğuna ait SEM görüntüleri.....	60
Şekil 5.2. Karbonizasyon sonrası ceviz aktif karbona ait SEM görüntüleri	61
Şekil 5.3. PANİ/CAK adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri	61
Şekil 5.4. PANİ/CAK adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.....	62
Şekil 5.5. Ham, karbonize ve anilin ile polimerizasyon sonrası ceviz kabuğuna ait FTIR spekturumları	63
Şekil 5.6. Ham (a), karbonize (b), PANİ/CAK kompozitinin (c) TGA ve DTA eğrileri	64
Şekil 5.7. Deterjan adsorpsiyonu için farklı yatak yüksekliklerinde deneysel kırılma eğrileri	67

Şekil 5.8. KOİ adsorpsiyonu için farklı yatak yüksekliklerinde deneysel kırılma eğrileri	68
Şekil 5.9. Deterjan adsorpsiyonu için farklı çözelti akış hızlarında deneysel kırılma eğrileri	69
Şekil 5.10. KOİ adsorpsiyonu için farklı çözelti akış hızlarında deneysel kırılma eğrileri	70
Şekil 5.11. Deterjan adsorpsiyonu için farklı giriş çözelti konsantrasyonlarında deneysel kırılma eğrileri	71
Şekil 5.12. KOİ adsorpsiyonu için farklı giriş çözelti konsantrasyonlarında deneysel kırılma eğrileri	72
Şekil 5.13. Thomas modeline göre deterjan için farklı yatak yüksekliklerinde elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması	75
Şekil 5.14. Thomas modeline göre deterjan için farklı çözelti akış hızlarında elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması	76
Şekil 5.15. Thomas modeline göre deterjan için farklı giriş konsantrasyonlarında elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması	76
Şekil 5.16. Yoon-Nelson modeline göre farklı yatak yüksekliklerinde deterjan için elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması	78
Şekil 5.17. Yoon-Nelson modeline göre farklı çözelti akış hızlarında deterjan için elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması	79
Şekil 5.18. Yoon-Nelson modeline göre farklı giriş konsantrasyonlarında deterjan için elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması	79
Şekil 5.19. Rejenerasyon öncesi ve sonrası PANİ/CAK' ın sürekli akışlı sistemde LABSA adsorpsiyonu için elde edilen kırılma eğrileri	80
Şekil 5. 20. Adsorpsiyon-rejenerasyon döngüsü sonrası ham ve rejenere edilmiş PANİ/CAK üzerine LABSA' nın toplam adsorpsiyon kapasiteleri	81

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Çamaşırhanelerde tekstil ürünlerinin yıkanma aşamaları ve tanımları.....	3
Tablo 1.2. Sektör: tekstil sanayi (çamaşırhane vb. firmalarda oluşan atık su kirletici için belirlenen deşarj limitleri.....	5
Tablo 3.1. Kimyasal arıtma yöntemleri	24
Tablo 3.2. Adsorpsiyon prosesinin çeşitli endüstrilerdeki uygulama alanları	33
Tablo 4.1. Kullanılan cihazlar ve modelleri.....	40
Tablo 4.2. Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit' in özellikleri	42
Tablo 5.1. Ham ceviz kabuğu, karbonizasyon ve anilin ile polimerizasyon sonrası ceviz aktif karbonun kül, nem ve iyot sayısının karşılaştırılması	59
Tablo 5.2. Deterjan adsorpsiyonu için sabit yataklı kolonda belirlenen parametreler ve sonuçları	66
Tablo 5.3. KOİ adsorpsiyonu için sabit yataklı kolonda belirlenen parametreler ve sonuçları	66
Tablo 5.4. Farklı deneysel koşullarda deterjan için hesaplanan Thomas kinetik model sabitleri.....	74
Tablo 5.5. Farklı deneysel koşullarda deterjan için hesaplanan Yoon-Nelson kinetik model sabitleri	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Kırılma eğrisi grafiği altında kalan alan, (mg/L.dk)
C	: Karbon
C ₀	: Giriş çözelti konsantrasyonu, (mg/L)
Ca	: Kalsiyum
CHCl ₃	: Kloroform
CO ₂	: Karbondioksit
C _t	: t anındaki konsantrasyon, (mg/L)
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
H ₃ PO ₄	: Fosforik asit
K ₂ S ₂ O ₈	: Potasyum persülfat
k _{Th}	: Thomas hız sabiti, (mL/dk mg)
k _{YN}	: Yoon-Nelson hız sabiti, (1/dk)
Mg	: Magnezyum
m	: Adsorbent miktarı, (g)
N	: Azot
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	: Sodyum dihidrojen fosfat monohidrat
NaOH	: Sodyum hidroksit
O	: Oksijen
OH ⁻	: Hidroksil iyonu
Q	: Çözelti akış hızı (mL/dk)
q _{denge}	: Denge anında adsorplanan kirletici miktarı, (mg/g)
q _{toplam}	: Toplam adsorpsiyon kapasitesi, (mg)
R ²	: Regresyon katsayısı
SO ₃	: Kükürt trioksit
t	: Zaman, (dk)
t _b	: Kolonun kırılma zamanı, (dk)
t _{top}	: Kolonda geçen toplam zaman, (dk)
Z	: Adsorbent yatak yüksekliği, (cm)
ZnCl ₂	: Çinko klorür
τ	: Kolonda % 50 kirletici atılımı için geçen zaman, (dk)

Kısaltmalar

ABS	: Alkil Benzen Sülfonat
AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrometry (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LABSA	: Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit

MBAS	: Methylene Blue Active Substance(Metilen Mavisi Aktif Maddesi)
PANI	: Polyaniline (Polianilin)
PANI/CAK	: Polianilin Destekli Ceviz Aktif Karbon
PPy	: Polipirol
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopi)
SIC	: Standard Industrial Classification (Standart Endüstriyel Sınıflandırma)
SLES	: Sodyum Lauril Eter Sülfat
TGA-DTA	: Termal Gravimetrik Analiz - Diferansiyel Termal Analiz

AKTİVE EDİLMİŞ CEVİZ KABUĞUNUN POLİANİLİNE DESTEKLENEREK SENTEZLENMESİ VE LABSA SULU ÇÖZELTİSİNİN ADSORPSİYON KOLONUNDA ARITIMININ THOMAS VE YOON-NELSON İLE MODELLENMESİ

ÖZET

Sert kabuklu yemişlerden olan cevizin en çok üretildiği ülkelerden biri olan Türkiye’de, son yıllarda artan tüketime bağlı olarak kabuk atığı da artmıştır. Bu çalışmada, adsorbent olarak aktive edilmiş ceviz kabuğu polianilin kompoziti ile desteklenerek (PANİ/CAK) Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit (LABSA) sentetik çözeltisinin, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda giderimi incelenmiştir. PANİ/CAK karakterizasyonu için kül içeriği, nem tayini, iyot sayısı, SEM, FTIR ve TGA-DTA analizleri yapılmıştır. LABSA giderim verimi deterjan ve KOİ parametreleri üzerinden incelenmiştir. Kolon çalışmasında; adsorbent yatak yüksekliğinin, çözelti akış hızının ve giriş çözelti konsantrasyonunun sabit yataklı adsorpsiyon sisteminde kırılma eğrileri üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Optimum koşullar; 7,5 cm yatak yüksekliği, 10 mL/dk akış hızı ve 30 mg/L giriş çözelti konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında kolonun toplam adsorpsiyon kapasitesi, deterjan ve KOİ için sırasıyla 216 ve 860 mg olarak bulunmuştur. Düşük akış hızı, artan yatak yüksekliği ve giriş konsantrasyonlarında kolonun performansı artmıştır. Kolonda adsorpsiyon performansı ve kırılma eğrilerinin davranışını tahmin etmek için Thomas ve Yoon-Nelson modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. Yoon-Nelson modeli deneysel verilere iyi uyum göstermiştir ve elde edilen yüksek korelasyon katsayı değerleri ($0.899 < R^2 < 0.977$) adsorpsiyon dengesini açıklamak için uygun bulunmuştur. PANİ/CAK'ın yeniden kullanılması amacıyla rejenerasyon çalışması yapılmıştır. Rejenerasyon çalışmasında 0,5 M NaOH çözeltisi kullanılmış ve 3.döngüde adsorbentin adsorpsiyon etkisi tükenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ceviz Kabuğu, Deterjan Giderimi, Matematiksel Modeller, Rejenerasyon, Sabit Yataklı Kolon Adsorpsiyonu.

SYNTHESIS OF ACTIVATED WALNUT SHELL SUPPORTED TO POLYANILINE AND MODELING THE TREATMENT OF LABSA AQUEOUS SOLUTION IN ADSORPTION COLUMN BY THOMAS AND YOON-NELSON

ABSTRACT

In Turkey, which is one of the world's top walnut producers, waste shell amount increases due to the escalating consumption in recent years. In this study, the removal of Linear Alkyl Benzene Sulphonic Acid (LABSA) synthetic solution was investigated through fixed bed adsorption column system embedded with the composite of polyaniline supported activated walnut shell as an adsorbent. PANI/CAK was characterized by ash content, moisture content, iodine number, SEM, FTIR, and TGA-DTA analysis. LABSA removal efficiency was evaluated in terms of detergent and COD parameters. The effects of the bed height of adsorbent, flow rate of solution and initial solution concentration on the breakthrough curves were investigated in fixed bed adsorption system. Optimum conditions were determined as 7.5 cm bed height, 10 mL/min flow rate and 30 mg/L inlet solution concentration. The total adsorption capacity of the column under optimum conditions was calculated as 216 and 860 mg for detergent and COD, respectively. The performance of the column increased at low flow velocity, increased bed height and inlet concentrations. Thomas and Yoon-Nelson models were applied to experimental data to estimate the column adsorption performance and the nature of breakthrough curves. The Yoon-Nelson model fitted well with the experimental data and the high correlation coefficients obtained ($0.899 < R^2 < 0.977$) were found to be applicable for explaining the adsorption balance. In order to reuse PANI/CAK, regeneration study has been carried out. In the regeneration study, 0,5 M NaOH solution was used and the adsorption effect of the adsorbent exhausted in 3.cycles.

Keywords: Walnut Shell, Detergent Removal, Mathematical Modelling, Regeneration, Fixed-Bed Column Adsorption.

GİRİŞ

Son yıllarda nüfusun hızlı artışı, teknoloji ve sanayinin gelişmesi, tarımsal faaliyetler ve bu alanlardan gelen drenaj suları, sızıntı suları, organik kirleticiler, endüstriyel ve kanalizasyon atık sularının doğal kaynaklara arıtma işlemine tabi tutulmadan verilmesi yaşadığımız çevre için ciddi sorunlar meydana getirmiştir (Demirbaş, 2001). Günümüzde özellikle su kaynaklarında görülen kirlilik dünyanın karşı karşıya kaldığı önemli bir sorundur (Rouf ve Nagapadma, 2015).

Dünyada ve ülkemizde sucul ortama gelen kirleticilerin başında temizlik ürünleri yer almaktadır. Bu maddeler temizlik alanında oldukça başarılı sonuç vermesinin yanı sıra kullanım ürünlerinin çeşitli yollarla hava, su ve toprak gibi alıcı ortamlara karışması sonucu kirlenmeye neden oldukları bilinmektedir (Çeltikli, 2013; Smith ve diğ., 1999). Evsel ve endüstriyel ölçekte özellikle çamaşır yıkama faaliyetlerinin hızlı artışıyla oluşan atık sular çevre kirlenmesinde büyük rol oynamaktadır (Siswoyo ve diğ., 2019). Endüstriyel çamaşırhanelerin müşterileri hastaneler, oteller, imalat fabrikaları, restoranlar ve üniversite yurtlarına kadar çeşitlilik göstermektedir (Dimoglo ve diğerleri, 2019). Bu kuruluşlar tarafından üretilen kirli çamaşırlar ve bunlara hizmet veren endüstriyel çamaşırhaneler, büyük miktarlardaki çamaşırları olabildiğince hızlı ve verimli bir şekilde yıkamak için tasarlanmıştır. Bu nedenle, çamaşırhane tesislerindeki kullanılan yıkama suları, içeriğinde yer alan kimyasallardan dolayı yüksek miktarda atık su üretmektedir (Pham, 2020).

Gri atık su grubu içerisinde yer alan çamaşırhane atık suları yüksek mikrobiyolojik yükün yanı sıra (Lorenzo ve diğ., 2013) içerdikleri deterjanların özelliklerine göre azot, fosfor gibi organik kökenli kirleticiler, askıda katı madde (AKM), yağ-gres, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), ağır metaller ve çeşitli çözücülerini içermektedir. Bu kirleticileri içeren çamaşır atık suyu, uygun arıtım yapılmadan boşaltıldığında alıcı su ortamını potansiyel olarak kirlenmektedir. Bu nedenle endüstriyel çamaşırhane atık

suları, çeşitli arıtım metotları vasıtası ile ısı, deterjan, zaman ve temiz su geri kazanımı sağlanabilme potansiyelini de barındırmaktadır. Böylece endüstrinin neden olduğu çevresel etkileri önlemek için atık sular arıtıldıktan sonra alıcı ortamlara verilmelidir.

Çamaşırhane atık suları genellikle kanalizasyon sistemi veya atık su arıtma tesisine gönderilmeden önce yerinde ön arıtıma tabi tutulur. Ön arıtım teknikleri büyük kirleticileri (kum, büyük parçacıklar) ortamdan gidermek için eleme, akış dengeleme, yağ /su ayırma gibi yöntemleri kullanır. Ön arıtım sonrası atık su içerisinde yer alan askıda katılar, ağır metaller ve diğer kirleticilerin uzaklaştırılması için elektrokimyasal arıtma, koagülasyon ve flokülasyon, çözünmüş hava flotasyonu, membran filtrasyon, biyodegradasyon gibi birçok arıtım tekniği uygulanmaktadır (Pham, 2020). Ancak bu tekniklerden koagülasyon ve flokülasyon metodunda atık çamurun oluşumu ve bertaraf edilmesi, mikrobiyal arıtım için hassas koşullara ihtiyaç duyulması, membran ayırma işleminde kullanılan filtrelerin sık değiştirilmesi ve işletim maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle çeşitli dezavantajlara sahiptir (Güler, 2019).

Son yıllarda adsorpsiyon prosesi, işletim kolaylığı ve düşük enerji maliyeti gibi sebeplerle tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu arıtım metodunda, ticari aktif karbonlar yerine ucuz ve daha kolay temin edilebilen adsorbentler tercih edilmektedir (Zeybek, 2019). Ancak adsorpsiyon yönteminde biyokütle atığı (adsorbent) kullanılarak çamaşırhane atık sularının arıtılmasına odaklanan sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Ayu Haslija ve Abdulrazzak, 2020).

Bu çalışmada kullanılan aktif karbon ceviz kabuğundan elde edilecek ve polianiline desteklenerek sentezlenecektir. LABSA sulu çözeltisinin polimerize adsorbent ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda giderimi deterjan ve KOİ üzerinden değerlendirilecektir. Elde edilen deneysel veriler, kırılma eğrilerini belirlemek ve uygun kolon adsorpsiyon modellerini araştırmak amacıyla kullanılacaktır. Kolon adsorpsiyon çalışması sonrası, adsorbentin rejenerasyonu yapılarak, tekrar kullanım etkinliği araştırılacaktır.

1. ENDÜSTRİYEL ÇAMAŞIRHANELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Endüstriyel çamaşırhaneler modern toplumlarda yüksek su tüketimine sahip hizmet sektörlerinden biridir ve hızla büyümektedir. Standart Endüstriyel Sınıflandırma'ya (SIC 7218) göre, endüstriyel çamaşırhaneler öncelikli olarak diğer endüstriyel ve ticari müşterilere çamaşır yıkama veya kuru temizleme hizmetleri sağlamak için faaliyet gösteren tesislerdir. Su ile yıkama en yaygın kullanılan yöntem olduğundan, çamaşır atık suyunun çoğunluğu bu işlemde üretilir (Pham, 2020). Yıkama kapasitesine bağlı olarak endüstriyel çamaşırhaneler; büyük ticari çamaşırhaneler, düşük kapasiteli çamaşırhaneler ve tesis içi çamaşırhaneler olarak sınıflandırılmaktadır. Çamaşırhane işletmeleri verdikleri hizmetin büyüklüğü oranında atık su üretmektedir (Swartz ve diğ., 2017). Büyük ölçekli çamaşırhaneler 60-80 ton/gün; orta ölçekli olanlar ise 30-55 ton/gün şeklinde çamaşır atık suyu deşarj etmektedir (Dimoglo ve diğ., 2019).

Çeşitli işletmelerden toplanan ve çamaşırhanelere getirilen kirli tekstiller ayıklama, ön yıkama, ana yıkama, durulama ve kurutma gibi çeşitli aşamalardan geçer. Tekstil ürünlerinin yıkanması temelde üç ana aşamaya dayanmaktadır. Tablo 1.1'de ön yıkama, ana yıkama ve durulama aşamalarının görev ve tanımları verilmektedir.

Tablo 1.1. Çamaşırhanelerde tekstil ürünlerinin yıkanma aşamaları ve tanımları (Pham, 2020)

Aşama	Görev	Tanımlama
Ön yıkama	Tekstilin hızlıca ıslatılması	Tekstillerin ana yıkama için hazırlanması
	Çoğu kir ve lekenin giderilmesi	
Ana yıkama	Kalan kir ve lekelerin giderilmesi	Daha yoğun kimyasal kullanımı Termal ve mekanik eylem Su bazlı ön yıkama kullanılmaz
	Kimyasal ve termal dezenfeksiyon	pH > 11
	Ağartma	Lekeler çıkarılır, beyazlık artar ve kimyasal dezenfeksiyon gerçekleşir
Durulama	Kalan kir ve kullanılan kimyasalların giderilmesi	Temiz su kullanılır
	Nötralizasyon	Asit eklenerek suyun pH' ı nötrlenir Amaç, tekstil hasarı ve cilt tahrişini önlemektir

Ana yıkama aşamasından sonra, müşterilerin tercihinine bağlı olarak kurutma (kalan nemin ekstraksiyonu) ve yumuşatıcı/nişasta gibi katkı maddelerinin kullanılmasını içeren son bir bitirme aşaması uygulanmaktadır (Swartz ve diğ., 2017)

Çamaşırhanelerde yıkama işlemi sonucu ortaya çıkan atık suların kirlilik seviyesi pH, toplam askıda katı madde (AKM), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), KOİ, fosfor ve yüzey aktif maddeler (anyonik ve iyonik olmayan maddeler) açısından analiz edilir. Ayrıca konvansiyonel içeriğe sahip olmayan kirleticiler için farklı analitik testler uygulanmaktadır. Bu kirleticiler: pestisitler ve herbisitler, ağır metaller, patojenler ve siyanürdür.

Çamaşır atık suyunun tipik özellikleri arasında alkali yapı (pH 9,5-11) gözlenmektedir ve içerisinde sentetik deterjan, sabun, ağartıcı, yumuşatıcı, ve yüzey aktif madde gibi yüksek kirleticili parametreleri bulunur (Buss ve diğ., 2015). Bu kimyasallar arasında, çamaşır yıkama endüstrisinde en çok kullanılan bileşen deterjanlardır.

Deterjanlar, büyük tüketim miktarı nedeniyle atık suyu karakterize eden en önemli faktördür. Deterjanların temel işlevi tekstilde bulunan kirliliklerin giderilmesidir ve kullanılan kimyasalların çoğu tekstil üzerinde kalmaz. Böylece, yıkama kimyasalları atık su akışına girecektir. Çamaşır atık suyunda, bu maddeler ya orijinal halleriyle ya da kimyasal reaksiyonlar nedeniyle dönüştürülmüş halleriyle bulunur.

Çamaşır yıkama tesislerinden gelen atık sular uygun şekilde arıtılmazsa, önemli miktarda kirleticili kentsel kanalizasyon sistemine girecek ve sonunda doğal su kaynaklarını kirletecektir. Bunun dışında, çamaşır atık suyundaki kirleticili madde konsantrasyonu, kaynağın türüne göre belirsiz ve çeşitlidir. Bu nedenle, atık suyun kalitesine göre uygun arıtma yöntemine karar verilir (Pham, 2020).

Ülkemizde turizm sektörünün ilerlemiş olduğu bölgelerde (Akdeniz ve Ege) otel sayısının fazla olmasından dolayı, çamaşırhane işletmelerinin sayısı bu alanlarda giderek artmaktadır. Özellikle yaz sezonunda artan doluluk oranı ile birlikte, büyük ölçekli çamaşırhanelerde tekstillerin günlük yıkanma miktarı ortalama 80 ton'dur (Dimoglo ve diğ., 2019).

31.12.2004 tarihinde 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe giren Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde, tekstil sektörü başlığında endüstriyel atık su üreten firmalar için alıcı ortam deşarj limitleri Tablo 1.2'de yer almaktadır (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

Tablo 1.2. Sektör: tekstil sanayi (çamaşırhane vb. firmalarda oluşan atık su kirletici için belirlenen deşarj limitleri (SKKY, 2004)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE (2 SAAT)	KOMPOZİT NUMUNE (24 SAAT)
KOİ	(mg/L)	400	300
AMONYUM AZOTU	(mg/L)	5	-
AKM	(mg/L)	400	300
YAĞ VE GRES	(mg/L)	200	100
pH	(mg/L)	6-9	6-9
SÜLFÜR	(mg/L)	0.1	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-

2. ÇAMAŞIR DETERJANLARI

2.1. Deterjanların Tarihçesi

Tarihsel olarak çamaşır deterjanlarının kökeni incelendiğinde, temizlik malzemesi olarak kullanılan ilk bileşik "sabun" olarak karşımıza çıkmaktadır (Levey, 1954). Sabunun ne zaman keşfedildiği tam olarak bilinmese de, M.Ö. 2200 yılına ait sabun formülünü veren bir sümer tableti mevcuttur. Eski çağlardan 1.Dünya Savaşı'na kadar insanlar vücutlarını ve giysilerini temizlemek için katı ve sıvı yağların sabunlaştırılarak, yağ asidi tuzlarına dönüştürülmesiyle üretilen sabunları kullanıyorlardı (Baipai ve Tyagi, 2007).

Sabunların temel avantajları, köpürme özelliği sebebiyle su yumuşatıcısı görevi görmeleri ve lekenin yeniden tortulaşmasını önleyerek beyazlığı korumalarıdır. Genel olarak sabun suda çözünebilen bir sodyum tuzudur. Ancak Ca^{+2} , Mg^{+2} veya Fe^{+3} tuzları suda çözünmez. Dolayısıyla bu iyonları içeren bir ortamda suyun sert olması durumunda, sabun verimli bir şekilde kullanılamaz. Bu durumda, kumaşın hava geçirgenliği ve emiciliği azalabilir (Smulders, 2002). Sabun kullanımı ile ortaya çıkan sorunlar, çok bileşenli sentetik deterjanların geliştirilmesine yol açmıştır (Kogawa ve diğ., 2017). Çamaşır deterjanı tarihinin gelişmesindeki en önemli dönüm noktası 2. Dünya Savaşı sırasında yaşanmıştır (URL-1). Savaş sebebiyle bitkisel ve hayvansal yağlarda yaşanan kıtlık, deterjan ham maddesinin petrol türevleri kullanılarak üretilmesine yol açmıştır (Özdemir, 2012). 1930'lu yılların başlarında, uzun zincirli alkilaril sülfonatlardan (aromatik çekirdek olarak benzen ve bir gazyağı fraksiyonundan yapılan alkil kısmı) oluşan moleküller Amerika Birleşik Devletleri'nde sentetik deterjan olarak piyasaya sürülmüştür. 1946 yılında bir Amerikan markası olan P&G tarafından suyu yumuşatmak ve deterjan etkinliğini arttırmak amacıyla fosfat katkılı yeni bir sentetik deterjan türü dünyaya tanıtılmıştır. Fosfatların çamaşır deterjanları yoluyla su ekosisteminde yer alan algler için iyi bir besin kaynağı olması, sularda ötrafikasyona neden olmuştur. Bu nedenle, üreticiler suyu yumuşatmak için EDTA ve sodyum karbonat gibi maddeleri kullanmışlardır.

Sentetik deterjanlarda fosfat kullanımının azaltılması sonucu sert ABS'ler (alkil benzen sülfonatlar) kullanılmaya başlandı, bu malzeme oldukça dallanmış ve biyolojik olarak parçalanamazdı.

1965 yılında ABD deterjan endüstrisi bir karar alarak, ABS'leri piyasadan çekmiş ve yerine biyolojik olarak parçalanabilen, doğrusal zincirli analoglar kullanmışlardır (Smulders, 2007). 1980'li yıllara gelindiğinde ise tarihte ilk kez renk korumalı, beyazlatıcı içeren sıvı deterjan üretilmiştir.

Son yıllarda çamaşır yıkama ihtiyacını karşılamak amacıyla, yüzey aktif maddeler olarak tanımlanan lineer alkil benzen sülfonat (LABS), sodyum dodesil sülfat (SDS), sodyum lauril eter sülfat (SLES), yapıcılar, polimer içeren sıvı ve toz deterjanlar, enzimler, parfüm ve ağartıcılar gibi formülasyonların kullanımı artmaktadır (Babajanzadeh ve diğ., 2019).

2.2. Çamaşır Deterjanları ve Genel Bileşikleri

Deterjan, genel olarak bir sıvı aracılığıyla katı yüzeyindeki kirin yüzey aktif madde kullanılarak giderilmesini amaçlayan toz, sıvı veya tablet formunda bir temizlik maddesidir (Lim, 1991). Petrol ve türevlerinden elde edilen deterjanlar; sert suların yumuşatılmasında, lifli yapıların yüzeylerinde veya iç kısımlarında bulunan yağların ve lekelerin giderilmesinde etkilidir (Baipai ve Tyagi, 2007).

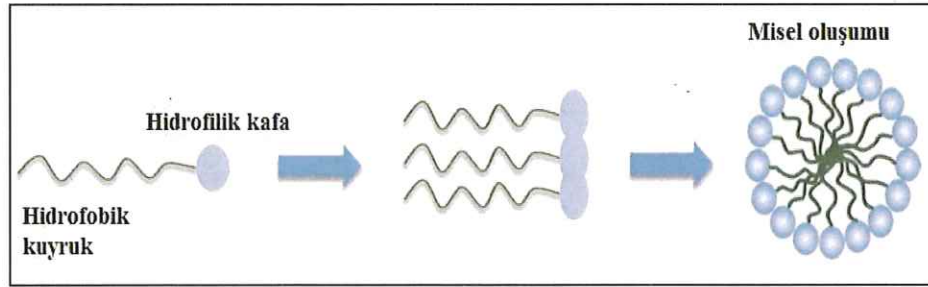
Evsel ve endüstriyel çamaşır deterjanlarının yapısında yer alan maddeler genellikle altı gruba ayrılır. Bunlar; yüzey aktif maddeler, yapıcılar, enzimler, ağartıcılar, dolgu maddeleri ve diğer katkı maddeleridir (Yu ve diğ., 2008).

2.2.1. Yüzey aktif maddeler

Yüzey aktif maddeler, genellikle iki sıvı veya bir sıvı ile bir katı arasındaki yüzey gerilimini azaltan organik bileşiklerdir. Yüzey aktif maddeler, toplam deterjan formülasyonunun % 15 ile % 40'ını oluşturan çamaşır ve ev temizlik ürünlerindeki en önemli kimyasallardır ve deterjanın köpürme, ıslatma, dağıtma ve emülsiyonlaştırma gibi özelliklerini arttırmaktadır (Yu ve diğ., 2008; URL-2).

Deterjan karışımlarına yüzey aktif maddeler ilave edildiğinde, su içerisindeki hidrojen bağlarını kopararak yüzey gerilimini azaltmaktadır. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi sulu çözeltideki yüzey aktif maddelerin molekülleri birleşerek miselleri oluşmaktadır (URL-2). Misellerin oluşumu ile kir ve yağlar çözünerek yüzeyden kolaylıkla giderilebilir ve hidrofilik uçlar sayesinde çözeltide kirler bir arada tutulmaktadır (Tripathi ve Brown, 2008). Miseller ayrıca sıcaklık, basınç, pH ve yüzey aktif maddenin kimyasal yapısı gibi dış faktörlerden de etkilenmektedir (Li, 1998).

Kir ve lekelerin giderilmesinden sonra yüzey aktif maddeler, mekanik çalkalama yoluyla yıkama sıvısının içinde stabilize edilir ve emülsifikasyon/dispersiyon yoluyla alıcı ortamlara deşarj edilir (St. Laurent ve diğ., 2007).



Şekil 2.1. Sulu çözelti içerisindeki misel oluşumu (URL-2)

Genel olarak yüzey aktif maddeler, hem hidrofobik (uzun zincirli alkiller) hem de hidrofilik bir gruptan oluşan amfifilik organik bileşiklerdir. Hidrofobik kısım yağ içerisinde çözünen organik bileşikler, hidrofilik kısım suda çözünebilen molekülleri ifade etmektedir. Bu amfifilik yapı, yüzey aktif maddelerin endüstriyel uygulamalarda ve çeşitli tüketim ürünlerinde (kişisel bakım veya temizlik ürünleri vb.) fazla miktarda kullanılmasına yol açmaktadır (Tripathi ve Brown, 2008).

Yüzey aktif maddeler, hidrofilik uçtaki iyon özelliklerine göre dört grupta sınıflandırılmaktadır. Bu gruplar aşağıdaki gibi sıralanmaktadır;

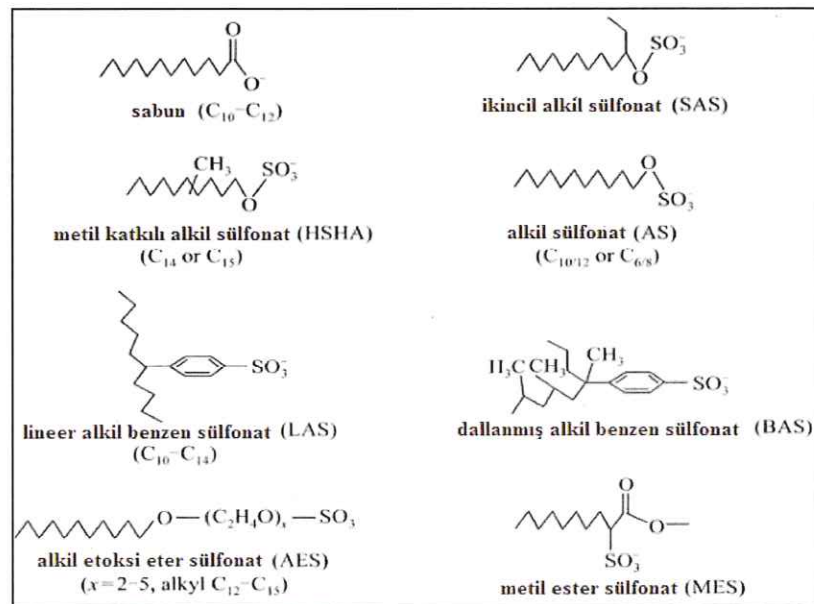
- Anyonik yüzey aktif maddeler
- Non-iyonik yüzey aktif maddeler
- Katyonik yüzey aktif maddeler
- Amfoterik yüzey aktif maddeler

2.2.1.1. Anyonik yüzey aktif maddeler

Anyonik yüzey aktif maddeler çamaşır, bulaşık yıkama ve genel temizlik için tasarlanmış deterjanlardaki en yaygın bileşenlerdir (Smulders, 2007). Bu yüzey aktif maddeler suya eklendiğinde iyonlaşarak negatif yüklü hale gelirler, daha sonra kil gibi pozitif yüklü parçacıklara bağlanırlar. Özellikle partiküllü kirlerin giderilmesinde çok etkilidirler. Ayrıca toprak, kir ve yağlı lekeleri çıkarmada etkili oldukları bilinmektedir.

Genel olarak anyonik yüzey aktif maddeler, diğer yüzey aktif madde sınıflarına göre yüksek oranda köpük üretme eğilimindedir. Ayrıca, üretim kolaylığı ve düşük imalat maliyetleri nedeniyle herhangi bir yüzey aktif madde grubundan daha büyük hacimde kullanılmaktadırlar.

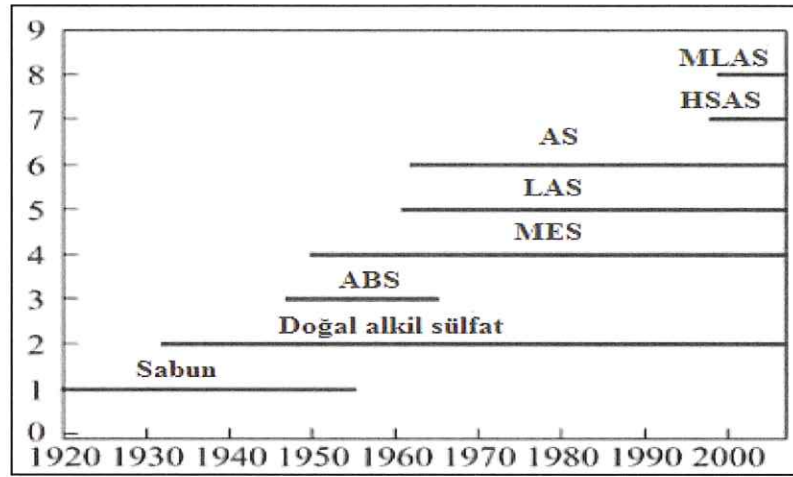
Anyonik yüzey aktif madde grupları arasında lineer alkil benzen sülfonatlar (LAS), alkil sülfonatlar (AS), alfa olefin sülfonatlar (AOS), fosforik asit esterleri, karboksilik asit tuzları ve sabun yer alır. Bu yüzey aktif maddelerin karşıt iyonları (katyonik kısım) büyük ölçüde sodyum, potasyum, lityum ve amonyumdur (Williams, 2007). Şekil 2.2'de çamaşır deterjanlarının içerisinde yer alan anyonik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapılarının bir kısmı verilmektedir.



Şekil 2.2. Deterjan bileşimlerindeki başlıca anyonik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapıları (Yu ve diğ., 2008)

Lineer alkil benzen sülfonat (LAS), mükemmel performansı ve nispeten düşük maliyetli olmasının yanı sıra yüksek köpürme özelliğiyle deterjan üretim prosesindeki en önemli ham maddelerden biridir. LAS'lar, benzenin alkilasyonu ve sülfonasyonu ile üretilen uçucu olmayan bileşiklerdir. Genellikle evsel ve endüstriyel kullanımlar için sodyum tuzu formunda deterjan ve temizlik ürünlerinde kullanılmaktadır. LAS, yağ lekelerini çözmek için faydalıdır ve çeşitli temizleme bileşimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Sablayrolles ve diğ., 2009).

Şekil 2.3'te farklı anyonik yüzey aktif maddelerin yıllara göre kullanım oranları verilmektedir.



Şekil 2.3. Anyonik yüzey aktif maddelerin yıllar içerisindeki kullanımı (MLAS: modifiye lineer alkilbenzen, HSAS: yüksek oranda çözünür alkol sülfat (Yu ve diğ., 2008)

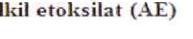
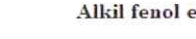
Kalsiyum ve magnezyum iyonlarını içeren sularda, LAS'ın su sertliğine karşı toleransı düşüktür. Bu sebeple, deterjan formülasyonlarına LAS'ın sertlik toleransını arttırmak için alkil etoksi sülfatlar (AES) ve alfa olefin sülfonatlar (AOS) gibi yapıcı bileşikler eklenebilir (Balpetek ve Gülümser, 2016).

2.2.1.2. Non-iyonik yüzey aktif maddeler

Non-iyonik yani iyonik olmayan yüzey aktif maddeler, anyonik yüzey aktif maddelerle kombinasyon halinde, çamaşır deterjanları ve kişisel bakım ürünlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Yu ve diğ., 2008). Non-iyonik yüzey aktif maddeler suda çözüldüğünde ayrışmaz ve hidrofilik-lipofilik denge (HLB) oranına bağlı olarak en geniş özellik aralığına sahiptir.

- Elektrostatik etkileşimlerin olmaması (yüksüz),
- Elektrolitlerle ilgili davranış,
- Hidrofilik - lipofilik denge değerlerinin uygun şekilde ayarlanma olasılığı,
- Suda anormal çözünürlük (Smulders, 2002).

Non-iyonik yüzey aktif madde gruplarının örnekleri, alkol etoksilatlar (AE), glukamidler, etoksile amidler (EA), alkil poliglikositler (APG) ve karbohidrat türevi etoksilatlar (CDE)'dir. Alkol etoksilatlar iyonik olmayan yüzey aktif cisimlerin en önemlisi olarak düşünülebilir (Cheng ve diğ., 2020), çünkü etoksilasyon derecesini değiştirerek adsorpsiyon ve temizleme performansı açısından çeşitli substratlar için optimal özelliklere sahip olacak şekilde ayarlanabilir (Smulders, 2002).

 $x=5-10$ Alkil etoksilat (AE)	 $x=9-12$ Alkil fenol etoksilat (APE)
 $x=5-25$ Metil ester etoksilat (MEE)	 $x+y=5-20$ Etoksilat amin (EA)
 $x+y=5-20$ Etoksilat amid	 $x=3, 5, 7, 9, 12$ İkincil alkol etoksilat (SAE)

11

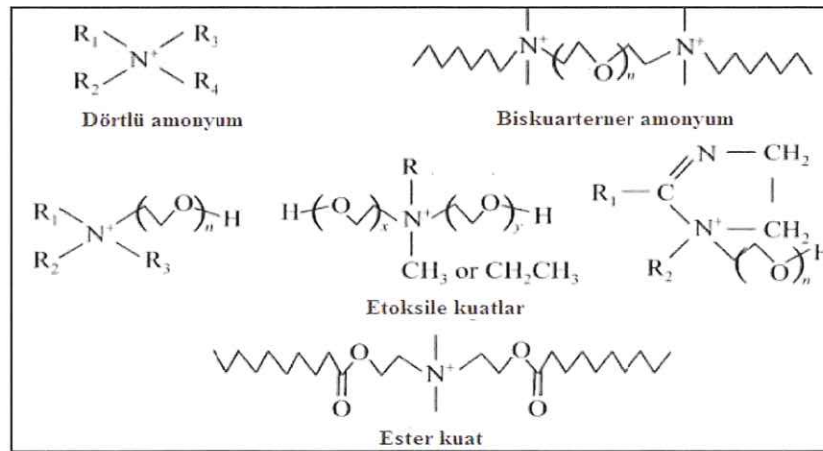
AE'lar, tek başına kullanıldıklarında anyonik yüzey aktif madde olan LAS'tan daha yüksek bir temizleme gücüne sahiptir (Yu ve diğ., 2008). AE'nin sucul toksisitesi, etkisilasyon derecesinin azalması ve hidrofobun alkil zincir uzunluğunun artışı ile artmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda temizleme performansı azalmaktadır (Smulders, 2002).

2.2.1.3. Katyonik yüzey aktif maddeler

Deterjan bileşimlerinde kullanılan katyonik yüzey aktif maddeler, genellikle pozitif yük taşıyan nitrojen atomuna bağlı birkaç alkil zincirine sahip dörtlü bir amonyum yapılarına dayanmaktadır (Yu ve diğ., 2008). Distearil dimetil amonyum klorür (DSDMAC) gibi uzun zincirli katyonik yüzey aktif maddeler, diğer yüzey aktif maddelere göre mükemmel bir emme gücü sergiler.

Pamuk, yün ve keten gibi doğal liflerin yüzeyine çok güçlü bir şekilde emilirler (Smulders, 2002). Ayrıca, kumaşların yumuşatılması ve lifler ile cilt arasındaki sürtünmeyi azaltmada görev almaktadır (Yu ve diğ., 2008).

Hidrolitik olarak kararlı katyonik yüzey aktif maddeler, diğer yüzey aktif maddelerin çoğundan daha yüksek su toksisitesi göstermektedir. Bu amaçla, çevre dostu yeni bir katyonik bileşik türü olan ester kuatlar, tekstil yumuşatıcı madde olarak dialkil kuatların yerine kullanılmaktadır [11]. Şekil 2.5'te öne çıkan bazı katyonik yüzey aktif maddelerin kimyasal formları yer almaktadır.

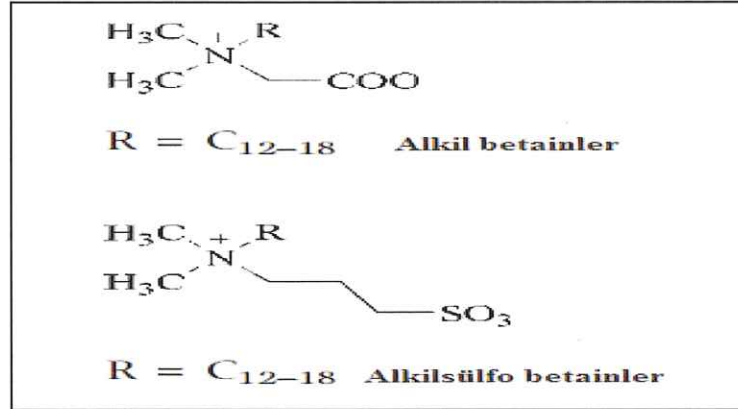


Şekil 2.5. Deterjan bileşimlerindeki başlıca katyonik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapıları (Yu ve diğ., 2008)

2.2.1.4. Amfoterik yüzey aktif maddeler

Amfoterik yüzey aktif maddeler, çözeltideki pH'ın alkali veya asidik olmasına bağlı olarak negatif veya pozitif bir yük geliştirir. Bu yüzey aktif maddeler yumuşaklık, gelişmiş ıslatma özellikleri, düşük köpüklenme özellikleri, stabilite ve iyi hidrotrop veya birleştirme yeteneği sağlamaktadır (Williams, 2007). Bunlara ek olarak, yaygın olarak kullanılan anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler ile karşılaştırıldığında cilt ve göz tahrişine daha az sebep olmaktadır (Yu ve diğ., 2008).

Amfoterik yüzey aktif madde sınıfında yer alan alkilbetain veya alkilsülfo betain tipi bileşikler, sulu çözelti içinde aynı molekülde hem anyonik hem de katyonik gruplara sahiptir (Şekil 2.6). Yüksek üretim maliyetleri sebebiyle bu maddeler nadiren çamaşır deterjanlarında ve kişisel bakım ürünlerinde, esas olarak manuel bulaşık yıkama ürünlerinde yer alır (Smulders, 2002). Bir koyulaştırıcı kullanmadan bileşimi koyulaştırmak, mükemmel sıcaklık stabilitesi sağlamak ve cilt üzerindeki yumuşaklığı iyileştirmek için deterjan bileşimine dahil edilebilirler.



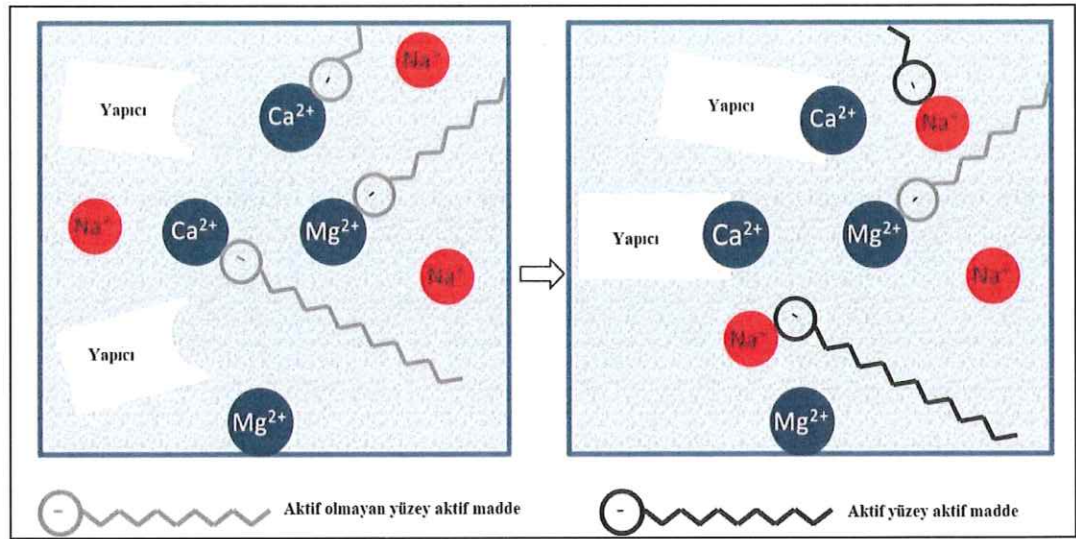
Şekil 2.6. Deterjan bileşimlerindeki başlıca amfoterik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapıları (Smulders,2002)

2.2.2. Yapıcılar

Deterjan formülasyonlarının en önemli bileşenlerinden olan yüzey aktif maddelerin, sert sularda temizleme verimliliğinin azalması ve eko-toksisiteleri nedeniyle kanalizasyon sistemi ile çevreye ağır yük bindirirler.

Bu amaçla, sert sularda ve toprakta bulunan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak, dolayısıyla deterjan bileşimlerindeki yüzey aktif madde içeriğini azaltmak için, yapıcılar genellikle yüzey aktif maddelerle birlikte kullanılmaktadır (Yu ve diğ., 2008; Martin ve Martinez 2013).

Şekil 2.7'de görüldüğü gibi yapıcılar su içerisindeki sert su iyonlarına bağlanarak suların yumuşatılmasında fayda sağlamaktadır.



Şekil 2.7. Yapıcıların suda bulunan kalsiyum ve magnezyum iyonlarına bağlanması (Gürses, 2014)

Yapıcılar kategori olarak birkaç malzeme türünden oluşur:

- Sodyum karbonat ve sodyum silikat gibi spesifik çöktürücü alkalin malzemeler
- Sodyum trifosfat veya nitrilotriasetik asit (NTA) gibi kompleks yapıcı maddeler
- Suda çözünür polikarboksilik asitler ve zeolitler (örneğin, zeolit A) gibi iyon değiştiriciler

İnorganik yapıcı maddelerden sodyum tripolifosfat (STPP), bir yapıcının temel gereksinimlerini karşılar ve bu nedenle geçmişte yaygın olarak kullanılmaktaydı.

STPP, suya ve toprağa sertlik veren kalsiyum ve magnezyum iyonlarının uzaklaştırılma kapasitesinin yanı sıra deterjanların çözünmesini kolaylaştırır, yıkama sırasında alkaliniteyi korur, yıkama sıvısı içinde askıya alarak kumaşlarda kir birikmesini önler ve korozyona karşı makineyi korur (Yu ve diğ., 2008).

Ek olarak, granüler olarak formüle edilmesi kolay ve ucuz üretim maliyetine sahiptir (Balpetek ve Gülümser, 2016).

STTP'nin en önemli dezavantajı, kanser yapıcı özelliği ve içeriğinde yer alan fosfatların sucul ekosistemlere zarar vermesinden dolayı son yıllarda kullanımına bazı sınırlamalar getirilmiştir (Williams, 2007).

Günümüzde, STTP'ler yerine alternatif olarak zeolit A tercih edilmektedir (Gürses, 2014). Zeolit A, özellikle çamaşır yıkama uygulamalarında sıvı deterjan kullanımına uygun tasarlanmıştır, kumaş liflerini hasardan korur ve giysiler üzerinde birikme yapmaz (Smulders ve diğ., 2007).

2.2.3. Enzimler

Enzimler, uzun yıllardır deterjanların temizleme verimliliğini artırmak için kullanılmaktadır ve şu anda granül ve sıvı deterjanların, leke çıkarıcıların ve endüstriyel temizlik ürünlerinin en değerli bileşenleri arasındadır (St.Laurent ve diğ., 2007).

Süt, kakao, kan ve yumurta sarısı gibi protein bazlı kompleks lekeler, enzim içermeyen deterjanlarda liflerden çıkmaya direnç gösterir. Özellikle düşük sıcaklıkta, çikolata ve nişasta bazlı gıda lekelerinin yanı sıra yağlı lekelerin giderilmesi çok zordur. Proteolitik, amilolitik ve lipolitik enzimler genellikle bu tür kirleri yıkama sırasında büyük problemler olmadan ortadan kaldırabilir. Ek olarak enzimler oldukça spesifiktir ve yalnızca kendi spesifik biyopolimer sınıflarını bölebilir, yani proteaz özellikle protein ve polipeptit bazlı lekeler üzerinde etkilidir.

Çamaşır deterjanlarında bulunan tipik enzimler; amilaz, lipaz, proteaz ve selüloz'dur. Enzimler 1971'den beri tozsuz granüler, priller, ekstrüdatlar veya peletler olarak üretilmektedir. Bugünün deterjan enzimleri tamamen güvenlidir. Sonuç olarak, günümüzde Avrupa, Kuzey Japonya ve diğer birçok ülkede üretilen deterjanların çoğu enzimleri içermektedir (Smulders ve diğ., 2007).

2.2.4 Ağartıcılar

Ağartıcı kelimesi, "kimyasal maddeler aracılığıyla renk açılması" olarak tanımlanabilir. Ağartma işlemi, mekanik, fiziksel ve kimyasal yolların bir kombinasyonu yoluyla gerçekleştirilmektedir. Çamaşır deterjanları için kullanılan yöntem genellikle kimyasal ağartmadır (St.Laurent, 2007).

Ağartıcılar, hem deterjan (tek başına veya yüzey aktif madde sistemi ile birlikte) hem de antimikrobiyal madde olarak işlev görebilir. Ağartıcı maddeler, toz ve sıvı halde üretilmektedir. Toz ağartma maddeleri genellikle sodyum perborat veya sodyum perkarbonat içerirken, sıvı ağartma maddelerinin çoğu sodyum hipoklorit veya hidrojen peroksitten oluşmaktadır (Smulders ve diğ., 2007).

Çamaşır deterjanları ile birlikte kullanılan iki tip ağartıcı, klorlu ağartıcılar ve oksijenli ağartıcılardır. Sodyum hipoklorit, en yaygın klorlu ağartıcıdır ve doğrudan deterjanlara eklenemeyecek kadar reaktif olduğu için ayrı satılmalıdır. Aşırı doz uygulandığında, kolaylıkla renk kaybına ve kumaş hasarına yol açabileceğinden sodyum hipoklorit kullanılırken dikkatli olunmalıdır. Sodyum perborat gibi oksijenli ağartıcılar, renk açısından güvenli ağartıcılar olarak kabul edilir ve deterjan bileşenleriyle daha uyumludur. Bu nedenle, deterjan formülasyonlarında klor muadillerine göre tercih edilir (Cheng ve diğ., 2020).

2.2.5. Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri deterjanlara:

- Akıcılık,
- İyi yıkama özellikleri,
- Yüksek çözünürlük,
- Çok nemli koşullarda bile tozun topaklanmaması,
- Eşit dağılım,

gibi özellikler katmaktadır.

Toz ve sıvı deterjanlar için farklı dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Sodyum sülfat gibi inorganik tuzlar, dolgu maddeleri olarak deterjanların kıvamlarını ayarlamanın yanı sıra şampuanlar, banyo sabunları ve cilt bakım ürünlerinde yer almaktadır.

Sodyum sülfat dışında boraks, su ve sodyum silikat gibi farklı dolgu maddeleri çamaşır deterjanlarının içeriğinde bulunmaktadır. Boraks veya sodyum borat, koruyucu olarak kullanılır çünkü bakteri üremesini sınırlar ve ayrıca toz deterjanlarda kullanıldığında sodyum sülfatla aynı işlevi görür. Su ise sıvı deterjanlardaki kimyasalları seyreltmek ve eşit bir şekilde dağılabilmeleri için çözünmelerine yardımcı olmaktadır.

Diğer dolgu malzemeleri ise çamaşır makinesindeki korozyonu önlemek, deterjanın ürettiği köpük miktarını sınırlamak amacıyla kullanılmaktadır (URL-4).

2.2.6. Diğer katkı maddeleri

Çamaşır deterjanları için kullanılan diğer ana katkı maddeleri aşağıda sıralanmıştır:

- Korozyon önleyiciler
- Köpük önleyiciler
- Yumuşatıcılar
- Polimerler
- Parfümler

Korozyon önleyiciler, çamaşır makinelerinin ömrünü uzatmak için deterjan formülasyonlarına dahil edilir. Sodyum silikatlar yüzeyde koruyucu bir bariyer oluşturarak makine parçalarını koruyabildikleri için tercih edilmektedir (Fung ve diğ., 2007).

Köpük oluşumu, deterjanlarda kullanılan yüzey aktif maddelerin türüne ve miktarına göre değişiklik göstermektedir (Balpetek ve Gülümser, 2016). Fazla köpük oluşumu, ürünlerin yıkanması sırasında sorun yaratmaktadır. Köpük önleyici maddeler olarak kullanılan iki temel kimyasal grubu, silikon sıvılar (poli dimetil siloksanlar, PDMS) ve parafinlerdir. PDMS ve parafinler, düşük su toksisitesi sergiler ve polimerik özelliklerinden dolayı biyoakümülyasyon potansiyeline sahip değildirler. Çevreye olumsuz etkileri olmayacağı için köpük önleyici olarak sıklıkla tercih edilmektedirler (Smulders, 2007).

Kumaş yumuşatıcıları, tipik olarak bir çamaşır makinesindeki durulama döngüsü sırasında çamaşırlara uygulanan yumuşatma işlemidir (Puchta, 1984).

Kumaş yumuşatıcıları, son durulama döngüsü sırasında, yani kir ve deterjan kalıntılarının neredeyse tamamen çıkarıldığı bir zamanda çamaşıra eklenir. Bu önemlidir, çünkü çamaşır yumuşatıcılarının katyonik bileşenleri çamaşır deterjanındaki anyonik yüzey aktif maddelerle birleşerek katı bir çökelti oluşturup, etkisiz hale gelebilmektedir.

Geleneksel kumaş yumuşatıcıları, %1-9 oranında kuaterner amonyum veya imidazolinyum bileşiklerine ek olarak, optimum pH'ı korumak için asitler veya bazlar, silikon bazlı köpük önleyici maddeler, emülsiyon stabilizatörleri, kokular ve renkler gibi katkı maddelerini içerebilir (Puchta, 1984; URL-5).

Polimerler, optimum temizleme performansı ve maliyetler için diğer deterjan bileşenleri ile kombinasyon halinde kullanılır. Polimerler yüksek kirlilik oranı, sert su koşulları ve orta sıcaklıkta, temizlik uygulamalarında kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Parçacık halindeki kirleri dağıtarak, toprakların yeniden birikmesini önleyerek ve kalsiyum ve magnezyum iyonları gibi mineral iyonlarını ayırarak temizlemeyi kolaylaştırma işlevi görmektedirler. Sık kullanılan polimerler; poliakrilik asitler, poliakrilatlar, akrilik / maleik kopolimerlerdir (Williams, 2007).

Parfümler, deterjanların yapısında yer alan önemli kimyasal bileşenlerdir. Parfümlerin kilit noktası, giysilerin yıkama ve durulama işlemlerinde kokuyu korumuş olmasıdır. Kurutulan çamaşırların, hafif ve hoş kokusu giysilerin temiz olduğu konusunda müşterileri tatmin etmektedir (URL-9). Aynı zamanda müşteri tercihlerine göre, koku içeriği az veya kokusuz deterjanlar piyasada yer almaktadır (Baipai ve Tyagi, 2007).

2.3. Çamaşır Yıkama Kimyasallarının Çevresel Etkileri

Temizlik ürünlerinin çevrede bulunması her zaman bir endişe kaynağı olmuştur, çünkü ekosistem üzerindeki etkileri oldukça fazladır. Yıkama kimyasallarının doğal ekosistemler üzerinde:

- Ötrofikasyon,
- Köpük oluşumu,

- Sudaki oksijen ve ışık geçirgenliğinin azalması,
- Alıcı ortamın pH ve tuzluluk değerlerinin değişmesi,
- Toprakta ve suda yaşayan canlılarda fauna ve flora dengesinin bozulması,

gibi etkileri bulunmaktadır.

Genel olarak, alıcı su ortamlarında biyolojik olarak parçalanamayan deterjanların neden olduğu en önemli sorunlardan biri, su yüzeyinde köpük tabakası oluşturmalarıdır. Bu durum, havadaki oksijenin suya geçişini engeller ve sudaki çözünmüş oksijen miktarını azaltarak, canlı yaşamını tehdit eder.

Fosfat bazlı deterjanların aşırı dozda kullanımı ve alıcı ortamlara deşarj edilmesi sonucu, ötrafikasyon meydana gelir. Ötrafikasyon sonucu, su yüzeyinde yeşil bir örtü tabakası oluşarak, oksijen ve ışık geçirgenliği azalmaktadır. Nihayetinde, sudaki organizmaların ölüm oranı (Şekil 2.8) ve alglerin bozunmasıyla sudaki organik madde miktarı artar (Mousavi ve Khodadoost, 2019).



Şekil 2.8. Deterjanların sucul ekosistemler üzerindeki olumsuz etkileri

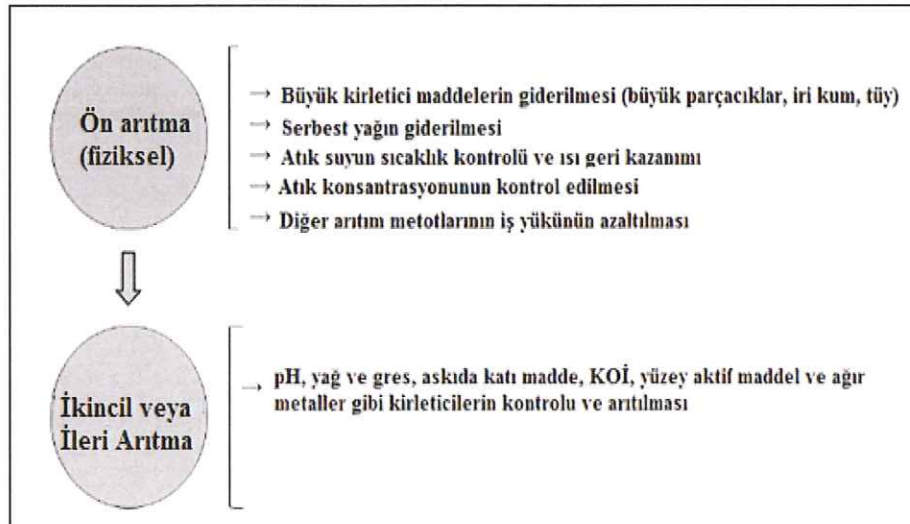
Çamaşır kimyasallarının fiziksel, kimyasal ve mikrobiyal bileşenleri, su ve toprak gibi alıcı ortamlara deşarj etmeden önce, kirliliği uygun seviyelere indirebilen basit ve etkili arıtım yöntemlerinin tercih edilmesi gerekir.

3. ÇAMAŞIRHANE ATIK SULARININ ARITILMASI

Çamaşırhane atık sularının, diğer endüstriyel atık sularla karşılaştırıldığında kimyasal olarak nispeten daha az kirli olduğu düşünülebilir; dolayısıyla arıtılması ve geri dönüşümü, temiz içme suyu talebini azaltmada çok önemli hale gelecektir (Ramcharan ve Bissessur, 2017).

Çamaşır atık suyunu oluşturan kirleticiler çamaşır yıkama faaliyetlerinden gelen deterjan bileşikler, ağartıcılar, tekstil renk pigmentleri, organik/inorganik maddeler ve patojenleri içermektedir (Ayu Haslijave Abdulrazzak, 2020). Özellikle deterjan bileşikler yaygın kullanımları nedeniyle, endüstriyel atık su arıtma tesisleri ve alıcı su ortamlarında en bol bulunan organik kimyasallardır (Braga ve Varesche, 2014).

Genel olarak, endüstriyel çamaşırhane atık suları iki aşamalı olarak arıtılır, her biri Şekil 3.1'de gösterildiği gibi belirli görevleri yerine getirmektedir. Aşama-1, ön arıtma teknolojilerini içermektedir. Aşama-2 ise, ikincil ve ileri arıtma teknolojilerinden oluşur. Burada, atık sudaki organik ve inorganik kirleticilerin kontrol edilmesi veya giderilmeleri amaçlanır.



Şekil 3.1. Endüstriyel çamaşırhanelerde atık su arıtma sisteminin ana aşamaları (Pham, 2020)

Çamaşırhanelerin atık sularını arıtmak için kullandıkları yöntemler genellikle yıkandıkları tekstillerin türüne, kullanılan kimyasallara ve mali durumlarına bağlıdır. Çamaşırhane atık suları biyolojik, kimyasal ve fiziksel arıtma sistemlerinin tekli ya da kombinasyonları şeklinde arıtılmaktadır (Sostar Turk ve diğ., 2005).

3.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

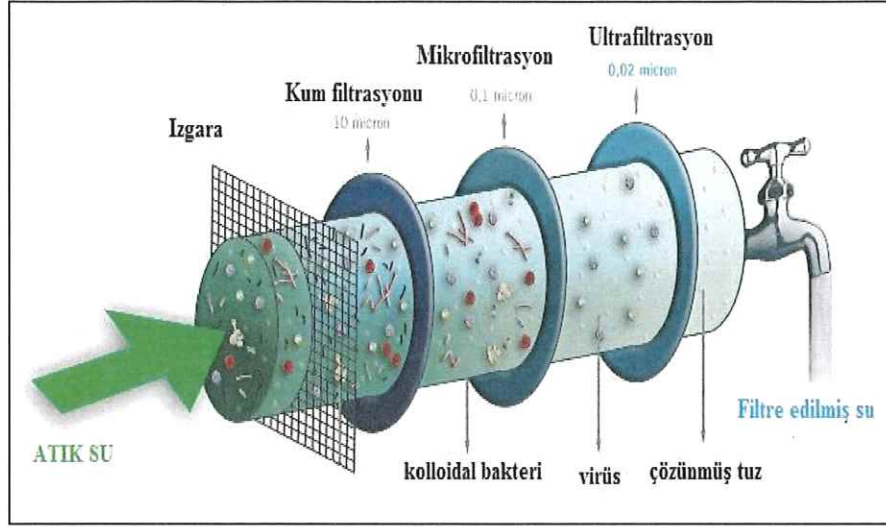
Biyolojik arıtma yöntemleri, bakteriler gibi mikroorganizmaları kullanarak kirleticileri biyokimyasal olarak ayrıştırmayı hedefleyen proseslerdir. Biyolojik yöntemler genellikle daha ucuz ve uygulaması basit olduğundan, günümüzde atık suları gidermek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çamaşırhane atık su arıtımı için kullanılan biyolojik arıtma yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

- Yapay sulak alan,
- Biyodegradasyon,
- Yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörler (UASB),
- Döner Biyolojik Reaktörler (RBC),
- Membran Biyoreaktörler (MBRs),
- Seri Bağlı Kesikli Reaktör (SBR).

Endüstriyel çamaşırhane tesislerinde suyu geri dönüştürmek ve yeniden kullanmak için özellikle membran biyoreaktörler tercih edilmektedir (Sostar Turk ve diğ., 2005; Li ve diğ., 2009). MBR sistemleri, organik madde ve askıda katı maddelerin giderilmesinde kullanılır.

Mikrofiltrasyon (MF) veya ultrafiltrasyon (UF) gibi membranlar, gözenek boyutları küçük olduğu patojenlerin gideriminde etkilidir ve dezenfeksiyon amacıyla kullanılabilir. MBR proseslerinin önemli dezavantajları arasında, ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olması, büyük miktarlardaki atık suların arıtımı için uygun olmaması ve membran gözeneklerinde sık oluşan kek tabakalarıdır (URL-7). Bu nedenle, endüstriyel çamaşırhane gelen atık sular arıtılırken, seramik UF ve MF membranları bir ön işlem aşaması olarak kullanılmaktadır (Sostar Turk ve diğ., 2005). Şekil 3.2'de UF ve MF proseslerinin dizaynı gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membran biyoreaktörler (URL-8)

3.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Kimyasal arıtma, atık suda bulunan çözünmüş, askıda ve kolloidal maddelerin çeşitli kimyasallar kullanılarak reaksiyona girmeleri ile sudan uzaklaştırılmaları sağlanan yöntemlerdir (Dimoglo ve diğ., 2019). Tablo 3.1'de görüldüğü gibi kimyasal arıtma yöntemleri arasında koagülasyon (pıhtılaştırma) ve flokülasyon (yumaklaştırma), kimyasal oksidasyon, dezenfeksiyon (klor,ozon), nötralizasyon ve iyon değiştirici bulunmaktadır.

Çamaşırhane atık sularının arıtılmasında yaygın kullanılan yöntemler koagülasyon ve flokülasyondur. Çamaşır atık suyundaki katılar, kolloidler veya suda asılı duran küçük parçacıklardır. Kolloidler yardım almadan çökelmeyecektir, bu nedenle çökeltme sürecine yardımcı olmak için koagülasyon ve flokülasyon kimyasalları (suda çözünür elektrolitler ve polimerler) eklenmektedir. Koagülasyon ve flokülasyon yöntemleri organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde etkilidir ve kimyasal kullanımı çok az olup, atık çamur oluşumu gözlenmez (Yıldız, 2008).

Ayrıca endüstriyel bir çamaşırhane, atık su arıtma tesisinin mevcut sınırından çok daha yüksek fosfor konsantrasyonu içeriyorsa ve yüzey aktif madde konsantrasyonu çok yüksek değilse, yalnızca kimyasal çökeltme teknolojisini kullanabilir (Pham, 2020).

Tablo 3.1. Kimyasal arıtma yöntemleri (Yargeau, 2012)

Kimyasal Prosesler	Görevleri	Kirletici Türü
Koagülasyon	Askıda ve çözünmüş katı maddelerin kimyasal maddeler yardımıyla sudan uzaklaştırılması	Kolloidal maddeler
Flokülasyon	Askıda katı maddelerin, kimyasal madde ilavesi ile birleştirilerek sudan uzaklaştırılması	Toplam askıda katı maddeler
Nötralizasyon	Atık suların pH kontrolü	—
Kimyasal Çöktürme	Askıda katıların ve hedef kirletici maddelerin kimyasallar eklenmesiyle atık sudan gideriminin artırılması	Fosfor, ağır metaller, toplam askıda katılar ve BOİ
Dezenfeksiyon	Güçlü oksidanların kullanımı (UV ışığı, ozon, klor bileşikleri, H ₂ O ₂) ile patojenlerin giderimi	Bakteriler ve virüsler
İleri oksidasyon	Hidroksil radikalleri kullanılarak dayanıklı organik kirleticilerin giderimi	BOİ, KOİ ve dayanıklı kirleticiler
İyon Değiştirici	Belirli bir türe ait iyonların, çözelti içindeki farklı türlere ait iyonlar tarafından çözünmeyen bir değişim malzemesiyle ile yer değiştirmesi	Amonyak, ağır metaller ve organik bileşikler, kalsiyum ve magnezyum kaynaklı sertlik

3.3. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Fiziksel arıtma yöntemleri yerçekimi, elektriksel çekim ve Van der Waals kuvvetleri gibi doğal olarak oluşan kuvvetlerin yanı sıra fiziksel bariyerlerin kullanımıyla kirleticileri uzaklaştırır.

Fiziksel mekanizmalar, geleneksel arıtma yöntemleriyle kolayca uzaklaştırılamayan kirletici maddelerin, kimyasal yapılarında değişiklik meydana gelmeden giderilmesi ve atık suyun kalitesini arttırmak için kullanılan proseslerdir. Bu kirleticiler arasında askıda katı maddeler, KOİ, BOİ, ateşe dayanıklı organikler, ağır metaller ve inorganik tuzlar yer alabilir.

Sık kullanılan fiziksel arıtma yöntemleri aşağıda sıralanmaktadır:

- Adsorpsiyon,
- Sedimentasyon,
- Flotasyon (yüzdürme),
- Yer çekimi ile çökeltme,
- Membran filtreler,
- Fiziksel bariyerler (ızgaralar, elekler, kum filtreleri, dengeleme tankları) (Woodard, 1939).

Son yıllarda adsorpsiyon mekanizması, endüstriyel atık suların arıtılmasında ve çevrenin korunmasında büyük önem kazanmıştır. Adsorpsiyon, atık sulardan renk, koku, organik ve inorganik maddelerin giderilmesinde oldukça etkili bir yöntemdir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında adsorpsiyon, yüksek verimlilik, düşük maliyet ve kolay işletim için uygun olduğundan sıklıkla tercih edilmektedir (Abbas, 2017).

3.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin molekül veya iyonlarının diğer maddenin yüzeyinde fiziksel veya kimyasal bağlarla tutulmasını sağlayan kütle transfer işlemidir. Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı gibi iki faz arasındaki ara yüzeyde gerçekleşmektedir (Kummarakuntla, 2016). Ara yüzeylerde biriken ve adsorbe edilen maddeye "adsorbat", üzerinde birikimin gerçekleştiği maddeye "adsorbent" (adsorban) denir.

Adsorpsiyon mekanizması, adsorbentin yüzeyinde kimyasal kompleks oluşumu, elektrostatik çekim kuvvetleri ve moleküller arası bağlar ile açıklanabilir (Woodard, 1939). Adsorpsiyon mekanizması 2 türe ayrılmaktadır:

- Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon)
- Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arasında meydana gelen zayıf elektrostatik kuvvetlerdir. Adsorbent ile adsorbat arası çekim çoğunlukla Van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşmektedir.

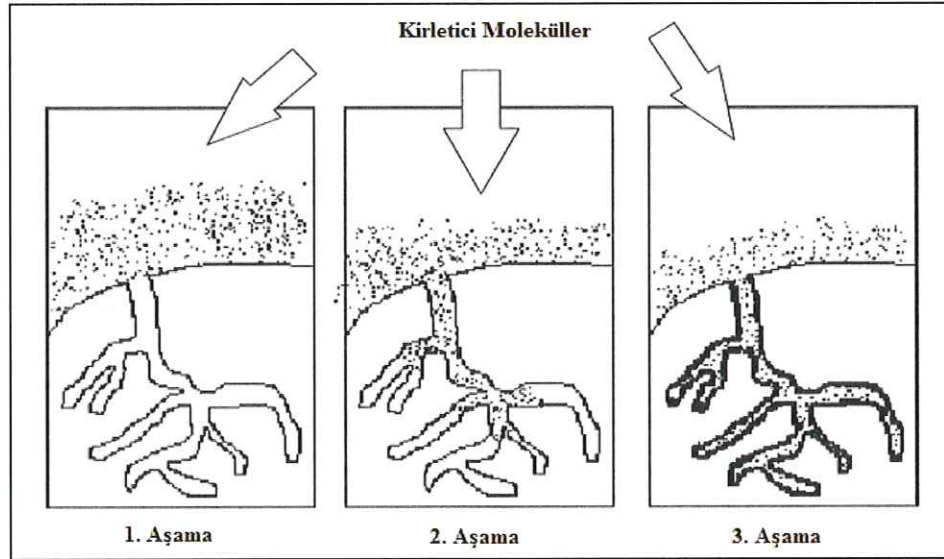
Van der Waals kuvvetleri zayıf bağlar olduklarından adsorpsiyon işlemi tersinirdir ve genellikle çok katmanlıdır (Kummarakuntla, 2016).

Fizisorpsiyon, atık suda çözünmüş madde konsantrasyonunu hızla düşürmek için etkili bir yöntem olarak kabul edilir (Latif, 2012).

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine güçlü bir kimyasal bağ (kovalent bağ) oluşturarak tutunduğu adsorpsiyon türü olarak bilinir. Kimyasal adsorpsiyon doğası gereği tersinmezdir ve tek tabakalıdır (Abbas, 2017).

Adsorpsiyon, Şekil 3.3'teki gibi 3 aşamada gerçekleşmektedir:

- İlk aşamada, adsorbat, adsorbentin dış yüzeyine yayılır.
- İkinci aşamada, adsorbat, dış yüzeyin daha küçük alanlarından adsorbentin molekül gözeneklerine hareket eder. Adsorpsiyon için mevcut yüzey alanı burada daha büyük olduğundan adsorpsiyonun çoğu bu gözeneklerde gerçekleşir.
- Üçüncü ve son aşamada, kirletici moleküller bu gözeneklerdeki yüzeye bağlanır.



Şekil 3.3. Adsorpsiyon mekanizmasının aşamaları (Abbas, 2017)

3.4.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon işleminin performansını etkileyen çok çeşitli parametreler mevcuttur. Bu faktörler arasında, adsorbent ve adsorbatın karakteristik özellikleri ve deneysel koşullar (pH, sıcaklık, temas süresi, adsorbent dozajı) yer almaktadır.

Adsorbentin yüzey alanı, gözenek yapıları ve partikül boyutu adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli parametrelerdir. Adsorbentin yüzey alanı arttığında, yeni aktif bölgeler oluşur ve böylece adsorbat moleküllerinin daha fazla bağlanması ile adsorpsiyonun kapasitesi ve verimi artar. Adsorbatın konsantrasyonu, çözünürlüğü, molekül boyutu ve polaritesi adsorpsiyon sürecini doğrudan etkilemektedir. Adsorpsiyon prosesi, mikro gözenek boyutuna sahip kirletici molekülleri için daha hızlı gerçekleşir (Karimi ve diğ., 2019).

pH, adsorpsiyonun denge kapasitesi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir ve bu kapasite pH değerinin azalması ile artmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi ve hızı, iyonik kuvvetlerin etkisiyle artmaktadır (Latif, 2012). Hidrojen ve hidroksit iyonlarının aktif karbon yüzeylerinde güçlü bir şekilde tutunduğu bilinmektedir (Kutmen, 1989).

Adsorpsiyon süreci kendiliğinden meydana geldiği için genel işlem ekzotermiktir. Bu nedenle, sıcaklıktaki bir artış, adsorpsiyon denge kapasitesinin düşmesine neden olurken, daha düşük sıcaklıklar, artan bir kapasiteyi destekleyecektir (Wang ve diğ., 2020).

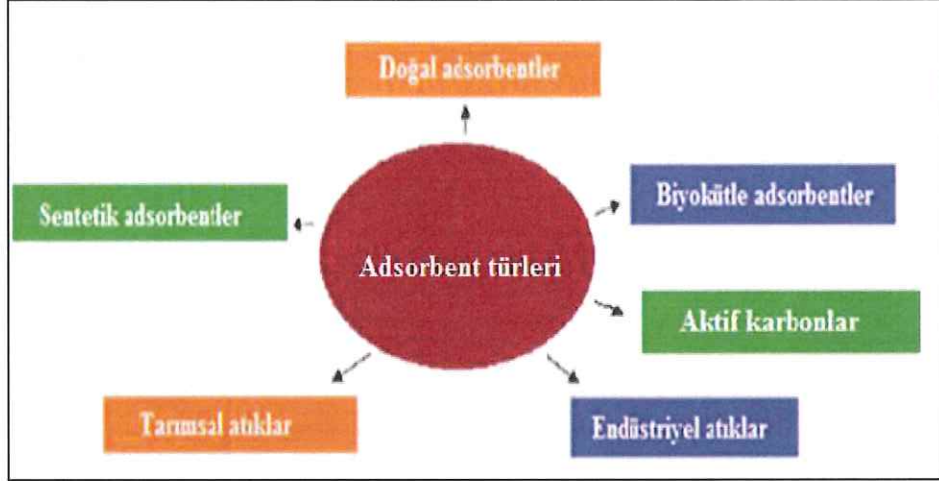
Adsorpsiyon zaman aralığının, yani temas süresinin belirlenmesi kesikli adsorpsiyon işlemi için önemlidir. Temas süresi, adsorbent ve adsorbatın türüne bağlıdır ve hem kesikli hem de kolon işlemlerinde 15 dakika ile birkaç saat arasında değişebilir. Temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon verimi azalır, bu nedenle minimum temas süresi aralığına sahip yöntem en iyi sonucu verecektir (Abbas, 2017).

3.4.2. Adsorbentler

3.4.2.1. Adsorbent türleri

Adsorpsiyon uygulamalarında, işletme maliyetini düşürmek ve arıtma sürecinin performansını arttırmak için kolay elde edilebilen, ucuz ve çevre dostu adsorbentler tercih edilmektedir. Adsorpsiyon işleminin kalitesi, kullanılacak adsorbentin özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle, farklı türdeki adsorbentlerin kirleticiyi tutma potansiyeli hakkında yapılacak araştırmalar büyük önem taşımaktadır.

Şekil 3.4'te görüldüğü gibi adsorbentler, doğal (organik ve inorganik) malzemeler, endüstriyel ve tarımsal kaynaklı atıklar, sentetik malzemeler (polimerik kompozitler) ve nanomateryaller gibi çeşitli ölçütlere göre sınıflandırılmaktadır.



Şekil 3.4. Farklı kaynaklardan üretilen adsorbentlerin sınıflandırılması (Singh ve diğ., 2018)

Doğal adsorbentler, odun kömürü, kil, perlit, silisyum, kitosan, zeolit ve cevherlerini içerir. Bu doğal malzemeler, doğada bol miktarda bulunur. Önemli ölçüde modifikasyon potansiyeline ve nihayetinde adsorpsiyon yeteneklerinin geliştirilmesine sahiptir (Nageed, 2013). Bunların arasında yer alan, zeolit, kil, kitin ve odun kömürü, atık sudaki ağır metal iyonlarının ve organik bileşiklerin giderilmesinde başarıyla kullanılmışlardır (Singh ve diğ., 2018).

Karbon içerikli adsorbentler, yani aktif karbonlar, temel olarak yüksek mikro gözenek hacmine, iyi gelişmiş yüzey alanına, uygun gözenek boyutu dağılımına ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip karbonlu bir malzemeler olarak adlandırılır (Singh ve diğ., 2018).

Organik hammadde ve atıklarından elde edilen aktif karbonlar (AC), hem granüler (GAC) hem de toz formda (PAC) olup, evsel ve endüstriyel atık sulardan istenmeyen tat, koku, renk ve diğer organik ve inorganik safsızlıkların giderilmesi için kullanılmaktadır. Aktif karbonların ana bileşeni, kütle ağırlığının % 95'ini oluşturan karbondur. Ek olarak, aktif karbonlar hidrojen, nitrojen, sülfür ve oksijen gibi diğer elementleri içerir (Rashed, 2013).

Tarımsal atıklar, meyve ve sebzelerin kabukları ve posalarından meydana gelmektedir. Bu malzemelerin ana bileşenleri, alkoller, ketonlar, aldehitler, fenolik, karboksilik ve eter grupları gibi diğer işlevsel lignin gruplarını da içerebilen lignin ve selülozdur (Bhatnagar ve diğerleri, 2015). Bu fonksiyonel gruplar, atık sulardaki ağır metalleri bünyesine alarak, kompleks oluşturma yeteneğine sahiptir (Bonilla-Petriciolet ve diğ., 2017). Yaygın olarak kullanılan tarımsal atıklar arasında, pirinç kabuğu (Ajmal ve diğ., 2003; Krishnani ve diğ., 2008), fıstık kabuğu (Brown ve diğ., 2000; Witek Krowiak ve diğ., 2011), ceviz kabuğu (Banerjee ve diğ., 2018), talaş (Yu ve diğ., 2000; Argun ve diğ., 2007), çay yaprakları (Ahluwalia ve Goyal, 2005), muz ve portakal kabukları (Annadurai, 2003), hindistan cevizi kabuğu (O'Connell, 2008), modifiye edilmiş pamuk (Zhu ve diğ., 2007) gibi çok çeşitli ürünler adsorbent olarak kullanılmaktadır.

Endüstriyel atıklar, genellikle yararsız atık maddeler olarak kabul edilir ve büyük bertaraf sorunlarına neden olur. Uçucu kül, yanma işlemlerinden kaynaklanan atık bir malzemedir. Uçucu kül yüksek oranda silika ve alümina içerir ve bu da zeolit tipi adsorbent malzemenin öncüsü olarak kullanılmasını mümkün kılar (Bonilla-Petriciolet ve diğ., 2017). Uçucu kül dışında, kırmızı çamur (Zhu ve diğ., 2007), küspe külü (Gupta ve Ali, 2004), lignin (Srivastava ve Majumder, 2008) ve modifiye edilmiş hayvan derileri (Fathima ve diğ., 2005) çeşitli ağır metallerin ve organik maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmıştır.

Biyokütle atıkları hem canlı hem de aktif olmayan algler, mayalar, bakteriler ve mantarlardan oluşmaktadır (Singh ve diğ., 2018). Biyokütlelerden elde edilen adsorbentler, atık sularda yer alan toksik ağır metallerin gideriminde oldukça etkili bulunmuştur (İnce ve diğ., 2017; Fu ve Viraraghavan, 2001).

Sentetik adsorbentler, tarımsal ürünler ve atıklardan, evsel ve endüstriyel atıklardan, kanalizasyon çamurundan ve polimerik malzemelerden hazırlanabilirler. Her adsorbent kendine ait gözenek yapısı, yüzey alanı ve adsorplama kapasitesi gibi spesifik özelliklere sahiptir. Polipropilen ve poliüretan gibi sentetik malzemeler, hidrofobik ve oileofilik özelliklerinden dolayı en yaygın kullanılan ticari sorbentlerdir. Öte yandan, bu malzemeler biyolojik olarak parçalanamaz ve çevre

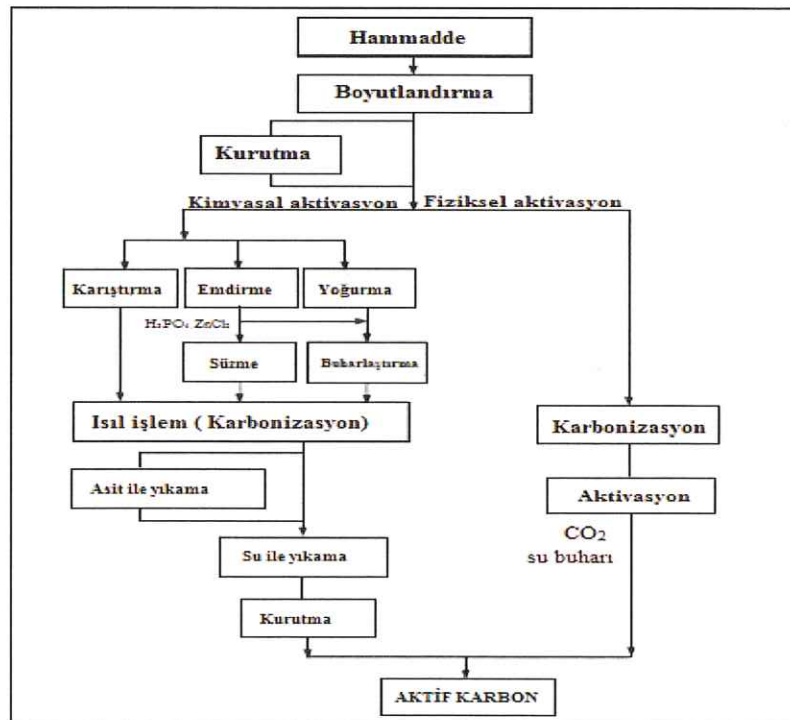
dostu değildir, bu da büyük bir dezavantajdır. Bu nedenle doğal sorbentler, atık su arıtımında ön plana çıkmaktadır (Al-Jammal ve Juzsakova, 2016).

3.4.2.2. Adsorbent üretimi

Adsorbent üretiminden önce, kullanılacak ham maddelerin adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak amacıyla boyutlandırma işlemi yapılmaktadır. Bu amaçla, ham madde saf su ile yıkanarak yüzeysel kirleticiler giderilir ve etüvde kurutulur. Daha sonra, istenilen partikül boyutuna ulaşmak için öğütme işlemine tabi tutulur. Tipik olarak adsorbent üretimi iki şekilde gerçekleştirilebilir:

Kimyasal aktivasyon: Kimyasal aktivasyon tek adımlı bir işlemdir ve ham madde, aktive edici bir reaktif ile inert ortamda emprenye edilir. Kimyasal aktivasyon sonrası ham maddenin karbon içeriği daha yüksektir, çünkü aktivasyon ajanları katran oluşumunu ve diğer uçucu maddelerin üretimini engeller. Fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Sık kullanılan aktive edici ajanlar, fosforik asit (H_3PO_4), çinko klorür ($ZnCl_2$), potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH), sülfürik asit (H_2SO_4)' tir (Yang ve Qiu, 2010).

Şekil 3.5'te adsorbentin üretim basamakları yer almaktadır.



Şekil 3.5. Adsorbentin üretim aşamaları (Gündoğdu, 2010)

Fiziksel aktivasyon: Ham maddenin inert gazlar varlığında yüksek sıcaklıklarda (500–900°C) karbonizasyonu ve ardından buhar, hava, karbondioksit gibi oksitleyici ajanlar kullanarak aktivasyonu veya onların kombinasyonunu içeren işlemdir.

3.4.2.3. Adsorbentin polimer esaslı kompozitlerle sentezlenmesi

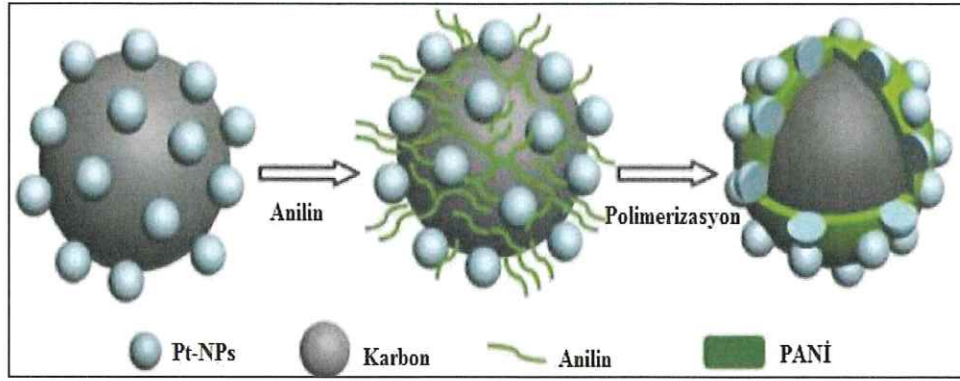
Düşük maliyetli atık malzemelerden üretilen adsorbentlerin en önemli eksiklikleri, zayıf mekanik stabiliteleri, düşük özgül kapasitansları, bazılarının sudan ayrılması ve yenilenmesindeki zorluklar olduğundan, polimer bazlı malzemeler ile sentezlenerek yüksek esneklik, iyi iletkenlik, kimyasal ve mekanik stabilite, güçlü bağlanma afinitesi ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi spesifik özellikler kazanmaktadır.

Su arıtmada saf veya modifiye edilmiş formda kullanılan polimerik malzemeler; polianilin, polivinil alkol, polifenilen, poliakrilamid, nişasta ve polipirol olarak sayılabilir (Nasar ve Mashkoor, 2019). Bunlar arasında, polianilin (PANI) ve polipirol (PPy) içerikli iletken polimer kompozitler; kolay sentezlenme, yüksek iletkenlik ve çevresel etkilere karşı direnç gösterme gibi özellikleri nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir (Veli ve diğ., 2019).

Özellikle PANİ kompozitlerine ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. PANİ kompoziti, anilin monomerlerinin asidik sulu çözelti ortamında, karbon materyaller üzerine, hızlı karıştırma ile kimyasal polimerizasyon sonucu sentezlenmektedir. Bu yöntem, organik çözücü veya diğer yardımcı maddelere ihtiyaç duymaz ve yüksek yüzey alanının faydalarını keşfetmek için idealdir (Qiang ve diğ., 2008).

Ek olarak, atık su arıtımında adsorbent destekleyicisi olarak PANİ'nin potansiyel kullanımı, kirli suda bulunan çeşitli kirletici maddelerin molekülleri ile etkileşime sahip aktif grupların, yani amin ve imin gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, korozyon önleme, gaz veya sıvı ayırma ve organik kirletileri giderme gibi çeşitli uygulamalarda tercih edilmektedir (Moon ve diğ., 2007).

Şekil 3.6'da Pt-NPs destekli karbon üzerine anilin monomerinin polimerizasyon örneği gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Karbon üzerine platin-nanopartiküllerin (Pt-NPs) anilin ile polimerizasyonu (Chen ve diğ., 2012)

3.4.2.4. Adsorbentin rejenerasyonu

Tükenmiş adsorbentlerin rejenerasyonu, adsorpsiyon yönteminin ekonomik fizibilitesini oluşturmak için temel bir aşamadır. Adsorbent yüzeyinde adsorbatların giderek birikmesi, adsorbent performansının azalmasına ve tükenmesine neden olur.

Adsorbent üzerine yüklenen adsorbat konsantrasyonu, rejenerasyon sürecinde önemli bir rol oynar. Bu nedenle rejenerasyon, yüzeyde biriken adsorbatları uzaklaştırmak ve adsorbent kapasitesini geri kazanmak için kullanılır. Her rejenerasyon döngüsünde adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin azalması beklenen bir durumdur.

Rejenerasyon yöntemleri termal, kimyasal, mikrobiyolojik ve vakum rejenerasyon olarak sınıflandırılabilir (Salvador, 2015). Rejenerasyon çalışmasında, çözücüler, organik ve inorganik kimyasal bileşikler, elektrik akımı, fiziksel dalgalar gibi farklı reaktifler kullanabilir. Adsorbent rejenerasyonu; ısıtma, pH değişimi, adsorbat ekstraksiyonu için ortamdaki değişiklikler, kimyasal reaksiyonlar ve bozunma gibi parametrelerden etkilenmektedir (Bonilla-Petriciolet ve diğ., 2017).

3.4.3. Adsorpsiyon prosesinin uygulama alanları

Adsorpsiyon prosesinin temel uygulama alanları aşağıdaki gibidir ve Tablo 3.2'de detaylandırılmaktadır:

- Sıvı ve gaz karışımlarının, dökme kimyasalların, izomerlerin ve havanın ayrılması ve saflaştırılması,
- Gazların ve sıvıların endüstriyel sistemlere yüklemeden önce kurutulması,

- Yabancı maddelerin sıvı ve gaz ortamından uzaklaştırılması,
- Kimyasalların endüstriyel ve havalandırma gazlarından geri kazanımı,
- İçme suyunun iyileştirilmesi ve atık suyun arıtılmasıdır.

Tablo 3.2. Adsorpsiyon prosesinin çeşitli endüstrilerdeki uygulama alanları (Kandasamy ve diğ., 2009)

ENDÜSTRİ	UYGULAMALAR
Baca Gazı Arıtma	SO _x , NO _x ve civa emisyonlarının giderilmesi
Atık Su Arıtma	Organik madde, nitrojen ve fosfor giderimi, yani atık sudan besinlerin uzaklaştırılması ve geri kazanılması
İçme Suyu Üretimi	Su kaynaklarının iyileştirilmesi, atık suyun ileri arıtımı vb.
Kurutucu / Nem Giderme	İç hava kalitesinin iyileştirilmesi ve hava kirleticilerinin giderilmesi, kurutucu maddeler ile yapılan adsorpsiyon sonrası kurutucular tarafından uzaklaştırılan veya öldürülen mikroorganizmalar
Küresel Isınma Kontrolü	Sera gazlarının emisyon kontrolü (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O)

3.5. Sabit Yataklı Kolonda Adsorpsiyon Sistemi

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları, adsorbent verimini ve adsorpsiyonu etkileyen önemli fizikokimyasal faktörler hakkında faydalı bilgiler sağlayabilir, ancak adsorbatın uzaklaştırılması için yeterli mekanizmaya sahip değildir. Büyük hacimli atık suların arıtılması için fazla miktarda adsorbent gerektiğinden, kesikli sistemler ekonomik açıdan uygun değildir. Bu nedenlerden dolayı, kesikli adsorpsiyon yöntemi, bir ön deney çalışması olarak tercih edilmektedir (Bonilla-Petriciolet ve diğ., 2017).

Büyük ölçekli atık su arıtma uygulamalarında, kolay işletme, yüksek verim, farklı ölçeklerde çalışma olanağı ve adsorbent yatağının kolay rejenerasyonu gibi avantajlardan dolayı, sabit yataklı kolon sistemi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sabit yataklı adsorpsiyon prosesi, uzun yıllardır organik kirleticileri gidermek için iyi sonuçlar vermektedir. Bunun ana nedeni, çıkış konsantrasyonu yerine giriş

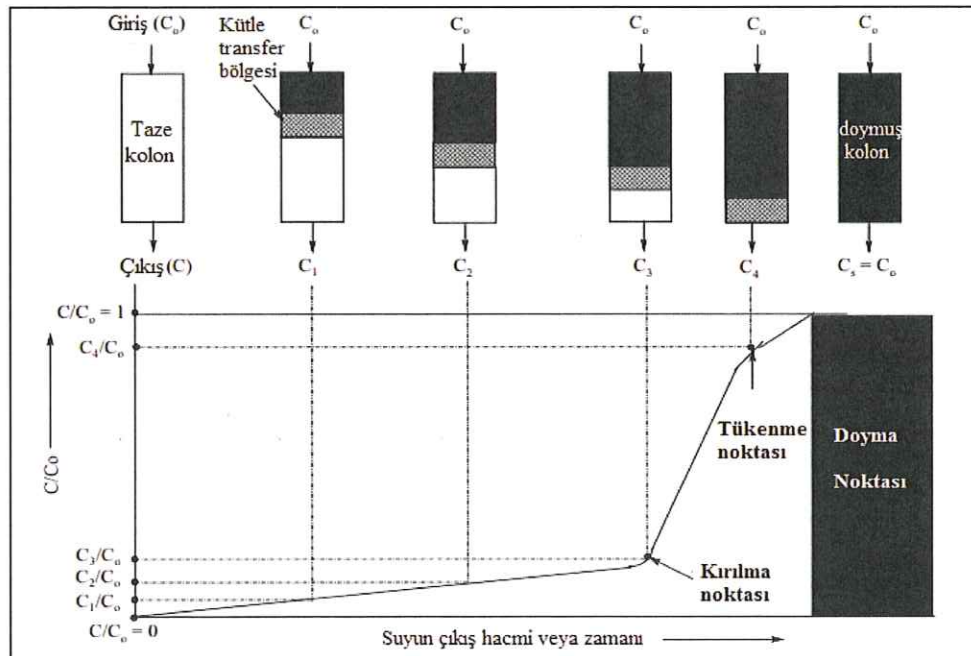
konsantrasyonu ile dengede yüksek adsorpsiyon kapasitelerinin elde edilebilmesidir (Moon ve diğ., 2007).

Laboratuvar veya pilot ölçekli kolon çalışmaları gerçekleştirmenin amacı, çeşitli işletim parametreleriyle tam ölçekli bir kolonda neler olacağını tahmin etmektir. Bu parametreler arasında akış hızı, besleme ve atık su konsantrasyonu, yatak yüksekliği, partikül boyutu, adsorbent tipi, pH, sıcaklık ve viskozite bulunmaktadır (Patel, 2019).

Sabit yataklı kolonun performansı, kırılma (breakthrough) eğrileriyle, yani sabit yataklı bir kolondaki zaman profiline karşı, kirletici-atık su konsantrasyonunun bir temsili ile incelenir. Bu adsorpsiyonun mekanizması; aksenel dağılım, film difüzyon direnci, partikül içi difüzyon direnci (hem gözenek hem de yüzey difüzyonu) ve adsorbent ile adsorpsiyon dengesi gibi farklı olaylara dayanmaktadır (Patel, 2019).

3.5.1. Kırılma (Breakthrough) eğrileri

Kırılma eğrileri ile sabit yataklı adsorpsiyon arasındaki ilişki, kütle aktarım bölgesi (MTZ) veya birincil sorpsiyon bölgesi (PSZ) kullanılarak ifade edilmektedir.



Şekil 3.7. Sabit yataklı kolonda kütle transfer bölgesinin hareketi ile kırılma eğrisinin temsili (Patel, 2019)

Şekil 3.7'ye göre, giriş suyu (atık su) kolonun üst kısmından verilir, adsorbat, ilk aşamada taze adsorbentin üstteki birkaç tabakası tarafından en hızlı ve etkili şekilde adsorbe edilir.

Bunun nedeni, bu üst katmanlarda daha yüksek miktarda adsorbent ve az miktarda adsorbat seviyelerinden kaynaklanmaktadır, böylece adsorbat, yatağın alt katmanlarından kolayca kaçır ve ilk aşamada adsorbentten hiçbir adsorbat (kirlenici) kaçmaz.

Böylece, birincil adsorpsiyon bölgesi veya kütle aktarım bölgesi, kolonun üst kısmında veya ucuna yakın bir yerde elde edilir. Bu noktada, adsorbat (C) konsantrasyonu sıfırdır ve bu nedenle, çıkış ve giriş konsantrasyonunun (C/C_0) oranı sıfır olarak bulunur.

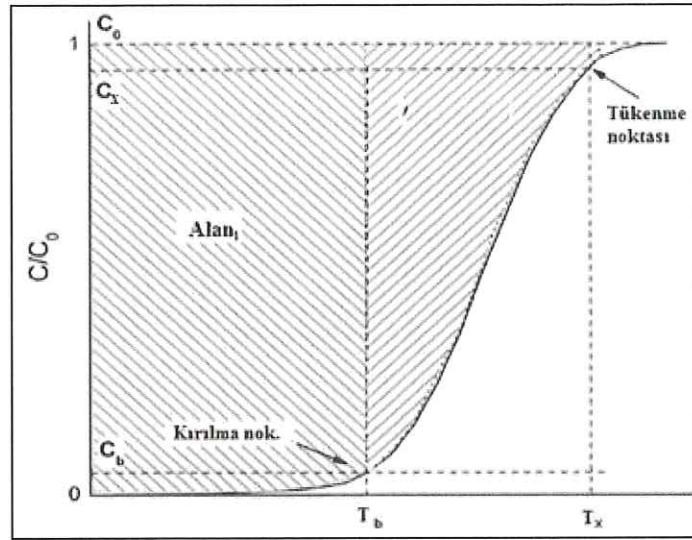
Bu aşamadan sonra, üstteki adsorbent tabakası, kirli su (adsorbat) ile kolona beslenerek kademeli olarak doyurulur ve bu durumda, adsorbent aşamalı olarak daha az verimli hale gelir. Bu nedenle, birincil adsorpsiyon bölgesi kolondaki adsorbentin daha taze veya adsorbe edilmemiş kısmına inerek hareket eder.

Bu bölgenin hareketi, kolon sistemin sürekli akışla beslenmesi sonucu giderek artmaktadır. Bir süre sonra kolon tamamen doyurulur (C_s) veya tükenir ve bundan sonra adsorpsiyon meydana gelmez. Bu noktada, C/C_0 oranı 1 (bir)'dir.

Atık suların kolon adsorpsiyonu yöntemiyle arıtılmasında, kırılma eğrileri karakteristik bir "S" şekli sergiler, ancak bir yandan değişen diklik derecelerine sahiptir.

Şekil 3.8'de ideal kırılma eğrisinin oluşturduğu "S" şekli gösterilmektedir. Burada T_b ve T_x , sırasıyla kırılma noktası konsantrasyonuna (C_b) ve tükenme noktası konsantrasyonuna (C_x) karşılık gelen zamandır.

Birincil sorpsiyon bölgesi ($Alan_1$), tükenme noktası (C_x) ile adsorbatın geçiş noktası konsantrasyonu (C_b) arasındaki kısımdır (Patel, 2019).



Şekil 3.8. İdeal kırılma eğrisinin profili (Patel, 2019)

Kırılma eğrisi profilinde, T_b anında konsantrasyon (C/C_0) değeri 0,05'tir. Bu nokta "kırılma noktası" olarak adlandırılır. Tükenme zamanına (doygun) gelindiğinde (T_x), bu andaki konsantrasyon (C_x/C_0) değeri 0,90-1 arasında değişmektedir (Patel, 2019).

3.5.2. Sabit yataklı kolon modelleri

Adsorbent kapasitesi, çalışma ömrü, rejenerasyon süresi ve gerekli sürenin tahmini gibi çeşitli pratik özellikler, adsorpsiyon dinamikleri ve modelleme bilgileri kullanılarak, kolonun işletilmesi sırasında hayati bir rol oynar. Ayrıca, kullanılacak dinamik modeller adsorpsiyon mekanizması hakkında ayrıntılı sonuçlar sağlamaktadır.

Sabit yataklı adsorpsiyonun matematiksel modellemesinde, aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır:

- Sistem izotermaldir (sabit sıcaklık),
- Sıvıda çözünebilen tek bir tip adsorbat bulunmalıdır,
- Sıvının akış hızında hiçbir değişiklik olmamalıdır,
- Radyal yönde hız sabittir (Bonilla-Petriciolet, 2017).

Büyük ölçekli işletmeler için kolon modellerinin etkinliğinin ve uygulanabilirliğinin değerlendirilmesinde bir dizi matematiksel model geliştirilmiştir.

Thomas, Adams ve Bohart, Yoon–Nelson, Clark modelleri, adsorbent-adsorbat ilişkisini ve kolon davranışını analiz etmek için en yaygın şekilde kullanılır. Kolon çalışmaları için en genel ve yaygın olarak kullanılan Thomas modeli'dir (TM). Adsorbent üzerindeki adsorbatın maksimum katı faz konsantrasyonu ve hız sabiti, Thomas adsorpsiyon modeli ile sürekli akışlı kolon çalışmalarından elde edilen veriler kullanılarak belirlenir.

Yoon–Nelson modeli (YNM), adsorbat özellikleri, adsorbent türü ve adsorpsiyon yatağının herhangi bir fiziksel özelliği üzerinde yoğunlaşmayan basit teorik varsayımdır. Bu modele, adsorpsiyon hızının azalmasının, adsorbat adsorpsiyonu ve adsorbent üzerindeki kırılmı ile doğru orantılı olduğu yönünde olası bir ifade verilmiştir (Patel, 2019).

3.5.3. Literatür taraması

Literatürde, çamaşır yıkama kimyasalları ve atık sularının, sabit yataklı kolon adsorpsiyon sistemi kullanılarak arıtılmasıyla ilgili benzer çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

Ayu Haslija ve Abdulrazzak (2020), doğal bir biyokütle olan şeker kamışı küspesinden adsorbent elde etmiş ve sabit yataklı kolonda sentetik çamaşır atık suyunda bulunan bileşenleri, adsorpsiyon yöntemiyle gidermeyi amaçlamışlardır. Deneysel çalışmaların sonucunda, Thomas ve Yoon-Nelson matematiksel modelleri kullanılarak, adsorpsiyonun etkinliği araştırılmıştır. Sentetik atık su çözeltileri 50 ve 250 mg/L konsantrasyonlarında toz deterjandan hazırlanmıştır. Bulanıklık, pH, çözünmüş oksijen (ÇO) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ile sentetik atık suyun karakterizasyonu yapılmıştır. Modifiye edilmiş şeker kamışı küspesi ile sabit yataklı kolon deneyleri, pH etkisi, giriş çözelti konsantrasyonu ve yatak yüksekliği gibi farklı parametreler altında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, 10 cm yatak yüksekliğinde, 4 mL/dk akış hızında, 50 mg/L giriş konsantrasyonunda KOİ için en yüksek giderim verimi % 65 olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar, yüksek regresyon katsayıları (R^2) sebebiyle her iki kinetik model ile uyumlu bulunmuştur.

Valizadeh ve diğerkleri (2016), çam ağacı biyokütlesinden kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon elde etmiş ve sabit yataklı kolonda sodyum dodesil benzen sülfonatin (SDBS) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Aktif karbon üzerine SDBS adsorpsiyonunun kolon etkinliği, farklı SDBS konsantrasyonlarında (25, 50 ve 75 mg /L), yatak yüksekliklerinde (20-40 mm) ve akış hızlarında (1-3 mL/dk) araştırılmıştır. Deneysel verilerin tanımlanmasında Thomas ve Yan modelleri kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, SDBS konsantrasyonu (50 mg/L), yatak yüksekliği (2 cm) ve akış hızını (2 mL/dk) içeren koşullarda 302,98 mg/g olarak elde edilmiştir. Kolonun tükenme zamanı, SDBS konsantrasyonu (25 mg/L), yatak yüksekliği (2 cm) ve akış hızını (1 mL/dk) içeren koşullarda 14338 dakika olarak bulunmuştur. Sabit yataklı kolon sistemi için, Yan modeli, bu çalışmadan elde edilen deneysel kolon verilerini tahmin etmede nispeten uygun bulunmuştur.

Vergili ve diğerkleri (2010), ticari granül aktif karbon (GAC) kullanarak, katyonik bir yüzey aktif madde olan setil trimetilamonyum bromürün (CTAB), sabit yataklı kolonda adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Deneysel kırılma eğrileri, yatak yüksekliği (10 cm) ve akış hızı (10,5 mL/dk) sabit tutularak, farklı giriş konsantrasyonlarının (40-400 mg/L) etkisi altında, logit metodu kullanılarak tahmin edilmiştir. Giriş konsantrasyonunun 40 mg/L'den 400 mg/L'ye artırılmasıyla, GAC'ın adsorpsiyon kapasitesi 40,67'den 32,5 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Buna sebep olarak, yüksek giriş konsantrasyonlarında GAC hızlı bir şekilde doymuş ve kırılma zamanına daha erken ulaşmıştır.

Adak ve diğerkleri (2005), sodyum dodosil sülfatın (SDS), doğal alümina üzerine sabit yataklı kolonda adsorpsiyonunu ve adsorbentin NaOH ile rejenerasyonunu incelemişlerdir. Kolon çalışmaları, giriş SDS konsantrasyonu (8068 mg/L), sabit yatak yüksekliği (5,5 cm) ve akış hızı (8.5 mL/dk) altında yukarı akışlı olarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler belirli zaman aralıklarında toplanmış ve kalan SDS konsantrasyonu açısından analiz edilmiştir. Logit metodu kullanılarak, kırılma eğrileri analiz edilmiştir. Kolon çalışmasında, atık sudaki yüksek anyonik sürfaktan (SDS) konsantrasyonu nedeniyle, kırılma eğrisi zamanı çok daha kısa sürmüştür. Rejenerasyon çalışması için, 500 g/L doymuş alümina 0,25 M NaOH çözeltisi içerisinde, 150 rpm'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır.

Rejenerasyon sonrası, alümina yüzeyinden SDS miktarının % 90'nın desorbe edildiği ve tekrar kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır.

Schouten (2009), yaptığı çalışmada çamaşır yıkama suyunda bulunan lineer alkil benzen sülfonatın (LAS) adsorpsiyonu, granül aktif karbon (GAC) kullanılarak, sabit yataklı kolon sisteminde araştırılmıştır. Çalışmada, küçük ölçekli kolon deneyleri yapılmış ve farklı yatak yükseklikleri (4,3-6,5-11,1 cm), akış hızları (1,1-2,3-4,7 mL/dk) ve giriş LAS konsantrasyonları (50-100-200 mg/L) gibi koşulların kırılma eğrileri üzerine etkileri incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre, yatak yüksekliğinin artmasıyla, adsorbat ile adsorbent arasındaki temas süreside artmıştır. Temas süresinin artmasıyla LAS'ın GAC üzerindeki adsorpsiyonu arttırmıştır. Daha düşük akış hızında, LAS molekülleri adsorbe olmak için kolondaki kalış süresini arttırmıştır. Bu durum, LAS'ın adsorpsiyon etkisini güçlendirmiştir. Son olarak, giriş LAS konsantrasyonu 50'den 200 mg/L'ye çıktığında, kırılma eğrisinin şekli üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmada ceviz kabuğunun aktif karbon haline getirilmesinde, polianiline desteklenmesi ile adsorbent sentezinde ve LABSA sentetik sulu çözeltisinin kolon adsorpsiyon çalışmasında farklı kimyasal maddeler kullanıldı.

Ceviz kabuğunun aktivasyon ve karbonizasyon işleminde kullanılan kimyasallar sırasıyla; H_3PO_4 (Merck), N_2 ve NH_3 (Merck), kimyasal polimerizasyon işleminde ise $K_2S_2O_8$ (Merck), H_2SO_4 (Merck) ve anilin monomeri (Merck) kullanıldı. Sentetik LABSA sulu çözeltisinin kolon adsorpsiyon çalışmasında deterjan analizi için metilen mavisi reaktifi, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (Merck), $CHCl_3$ (Merck), $NaOH$ (Merck), H_2SO_4 (Merck) ve fenolftalein kullanıldı. KOİ tayininde ise $AgNO_3$ (Merck), H_2SO_4 (Merck), $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Cr_2O_7$ (Merck) ve ferroin indikatörü kullanıldı. İyot sayısı tayininde KI (Merck), I_2 (Merck), $K_2Cr_2O_7$ (Merck), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (Merck) ve nişasta indikatörü kullanıldı.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar ve modelleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Kullanılan cihazlar ve modelleri

Kullanılan Cihazlar	Modeller
Saf su cihazı	Millipore Direct Q-UV
Etüv	NÜVE FN 500
Çalkalamalı su banyosu	NÜVE ST 30
Hassas terazi	KERN Abs

Tablo 4.2. (Devam) Kullanılan cihazlar ve modelleri

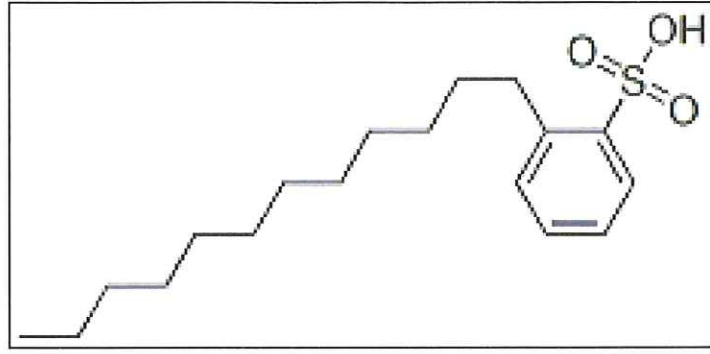
Kullanılan Cihazlar	Modeller
pH metre	ThermoScientific ORION STAR A111
Kül fırını	PROTHERM Kamara Tip Laboratuvar Fırını
Manyetik karıştırıcı	MTOPS MS300 HS
Termoreaktör	Merck TR 420
Spektrofotometre	HACH DR 5000
Peristaltik pompa	FİLTTEC PH-15X3S
SEM	JEOL/JSM-6060 LV
FTIR	FTIR-Bruker Alpha
TGA-DTA	SHIMADZU DTG-60H
Türbidimetre	HACH - TL2300 EPA

4.3. Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit (LABSA)

Deneyisel çalışmada kullanılan LABSA çözeltisi Eczacıbaşı profesyonel tarafından temin edildi.

LABSA deterjan endüstrisi için çok yaygın kullanılan anyonik yüzey aktif bir maddedir (Açıkgöz ve diğ., 2016). Lineer alkil benzen sülfonik asit kahverengimsi vizkoziteye sahip bir sıvıdır ve kokusuzdur.

LABSA'nın molar yapıları Şekil 4.1'de, fiziksel özellikleri ise Tablo 4.2'de verildi.



Şekil 4.1. Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit'in molekül yapısı (Açıkgöz ve diğ., 2016)

Tablo 4.3. Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit'in özellikleri

Anyonik Yüzey Aktif Madde	Kimyasal Formül	$M_a(\text{g/mol})$	Yoğunluk(g/cm^3)
Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$	326,49	1,05

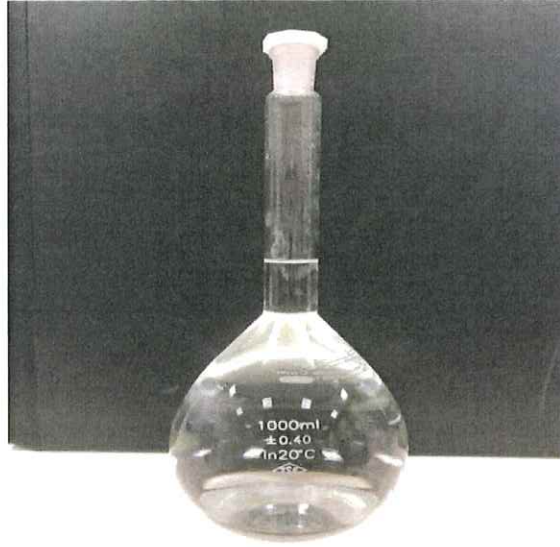
Lineer alkil benzen sülfonik asit (LABSA), SO_3 gazının filtre edilmesinden sonra lineer alkil benzen (LAB) ile tepkimesi sonucu (sülfonasyon) oluşmaktadır.

LABSA tekstil sektöründe yıkama ajanı olarak, sıvı, toz ve jel deterjanların üretiminde, deri sektörü ve kağıt sanayinde kullanılmaktadır (URL-10).

4.3.1. LABSA sentetik sulu çözeltinin hazırlanması

Eczacıbaşı profesyonele ait deterjan hammaddesi olan LABSA sulu çözeltisi deneysel çalışmada kullanılmak için önce stok çözelti şeklinde hazırlandı. Bu amaçla 1,049 g LABSA hassas terazide tartıldı ve 1 L saf su ile tamamlanarak 1,049 g/L derişim elde edildi. Kolon çalışması için farklı konsantrasyonlarda (20-30 mg/L) LABSA sentetik çözeltisi stok çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak hazırlandı.

Şekil 4.2'de kolon çalışmasında kullanılan LABSA sentetik sulu çözeltisi yer almaktadır.

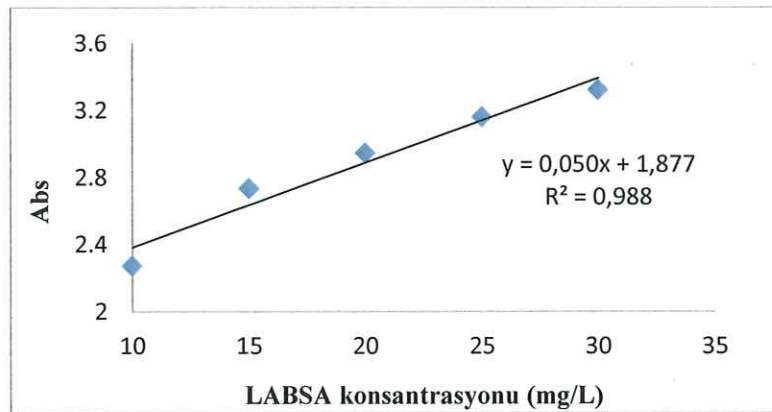


Şekil 4.2. LABSA sentetik sulu çözeltisi

4.3.2. LABSA kalibrasyon eğrisi

1,049 g LABSA hassas terazide tartılarak 1 L saf su ile tamamlandı ve 1g /L'lik stok çözelti hazırlandı. Kalibrasyon eğrisi oluşturmak amacıyla stok deterjan çözeltisinden konsantrasyonları 10-30 mg/L arasında değişen standart çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilere MBAS yöntemi (Standart Methods, 5540C) uygulanarak anyonik yüzey aktif madde tayini yapıldı.

Bu yöntemle göre standart çözeltilerin absorpsiyonları 652 nm dalga boyunda spektrofotometrede ölçüldü ve konsantrasyona karşılık absorpsiyon değerlerine ait kalibrasyon grafiği çizildi. Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. LABSA kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon grafiğinden eğim hesaplandı ve grafikten $y = 0,050x + 1,877$ denklemi elde edildi. Bu denklem kullanılarak kolon sisteminde adsorplanan deterjan miktarı konsantrasyon cinsinden hesaplandı.

4.4. PANİ/CAK Adsorbentinin Sentezlenmesi

Deneysel çalışmada adsorbent olarak kullanılan ceviz kabuğu ilk olarak musluk suyuyla birkaç defa yıkanarak, yüzeyindeki kirleticilerin uzaklaştırılması sağlandı. Distile sudan geçirilen kabuklar etüvde (NÜVE marka FN 500) 105°C'de 12 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan örnekler, çeneli kırıcı yardımıyla 1-2 mm partikül boyutuna getirilip, uygun numune kaplarında desikatörde saklandı. Şekil 4.4'te ham ceviz kabuğunun görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.4. Ham ceviz kabuğu

4.4.1. Adsorbentin kimyasal aktivasyonu

İstenilen boyuta getirilen ceviz kabuğunun kimyasal aktivasyonu için emdirme oranı 1:2 olacak şekilde % 50'lik H_3PO_4 çözeltisi kullanıldı. Kabuklar 80°C'de 125 rpm hızda 4 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda (NÜVE model ST 30) karıştırıldı. Daha sonra numuneler kaba filtre kağıdından süzölmüş olup, 105°C'de etüvde 12 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutularak, desikatörde soğutuldu.

Ceviz kabuklarının H_3PO_4 çözeltisi ile aktivasyonu Şekil 4.5'te gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Ceviz kabuklarının H_3PO_4 ile aktivasyonu

4.4.2. Adsorbentin karbonizasyonu

Bir sonraki aşama olan karbonizasyon işleminde aktivasyonu gerçekleştirilen ceviz kabukları porselen kroze içerisinde, 15 dk boyunca azot gazı (N_2) geçirilmiş kamara tip kül fırınına (PROTHERM marka Kamara Tip Laboratuvar Fırını) konuldu. Numuneler 300 mL/dk N_2 gaz akımında $10^\circ C/dk$ ısıtma hızı ile 60 dk boyunca $600^\circ C$ sıcaklıkta karbonizasyon işlemine tabi tutuldu. Elde edilen ceviz aktif karbon numuneleri pH değeri 6-6,5 olana kadar önce amonyak (NH_3) ile daha sonra sıcak distile su ile yıkandı. Etüvde $105^\circ C$ 'de 12 saat boyunca kurutulan aktif karbon numuneleri desikatörde soğutulup, sonrasında öğütücü kullanılarak istenilen boyuta getirildi. Numuneler havayla temas etmeyecek şekilde uygun koşullarda saklandı. Şekil 4.6'da karbonizasyon sonrası ceviz kabuğunun görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.6. Karbonizasyon işlemi sonrası ceviz kabuğu

4.4.3. Adsorbentin polimerizasyonu

Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun, polianilin destekli sentezi için yapılan çalışmada, 100 ml (1M) H_2SO_4 çözeltisi içerisine 1g $K_2S_2O_8$ eklenip, manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Üzerine 1g karbonize olan ceviz aktif karbonu ve 1 mL anilin monomeri eklenerek 4 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Numuneler kaba filtre kağıdından süzildükten sonra birkaç kez distile sudan geçirilip, etüvde $60^\circ C$ 'da 24 saat kurutuldu ve saklama kaplarında muhafaza edildi. Elde edilen adsorbent PANİ/CAK olarak adlandırıldı. Şekil 4.7'de ceviz aktif karbonun polimerizasyon işlemi ve Şekil 4.8'de ise polimerizasyon sonrası görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 4.7. Ceviz aktif karbonun anilin ile polimerizasyonu



Şekil 4.8. Polimerizasyon sonrası ceviz aktif karbon

4.5. PANİ/CAK'ın Karakterizasyonu

Deneyisel çalışmada kullanılan polimerize edilmiş ceviz aktif karbonun karakteristik özelliklerini belirlemek için kül miktarı tayini, nem tayini, iyot sayısı, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi) ve termal davranışını belirlemek amacıyla TGA (Termogravimetrik Analiz), DTA (Diferansiyel Termal Analiz) analizleri yapıldı.

4.5.1. Kül miktarı tayini

Kül miktarı tayini için kullanılacak porselen krozeler etüvde 150°C de 3 saat boyunca sabit tartıma getirildi. Darası alınarak sabit tartıma getirilen krozelere 1'er gram numune konularak 650°C ısı ayarında kül fırını içerisinde 10 saat boyunca yakıldı.

Yakma işleminden sonra krozeler desikatörde soğutuldu ve tekrar tartıma alındı. Kroze içerisindeki kül miktarının kütlece yüzdesi aşağıdaki denklem ile hesaplandı (ASTM 2866-94);

$$\% \text{ Kül} = \left[\frac{(D-B)}{(C-B)} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Burada;

B: Krozenin ağırlığı, (g)

C: Yakma prosesinden önce kroze ile birlikte PANİ/CAK numunelerinin kütlesi, (g)

D: Yakma prosesinden sonra kroze ile birlikte PANİ/CAK numunelerinin kütlesi, (g)

4.5.2. Nem tayini

Nem tayini için kullanılacak porselen krozeler etüvde 150°C 3 saat boyunca sabit tartıma getirildi. Darası alınarak sabit tartıma getirilen krozelere 1'er gram numune konularak etüvde 105°C ısı ayarında 24 saat boyunca bekletildi. Porselen krozeler etüvden alınarak desikatörde soğutuldu ve tartıma alındı. Kroze içerisindeki numunenin nem miktarının kütlece yüzdesi aşağıdaki denklem ile hesaplandı (Varol, 2007);

$$\% \text{ Nem} = \left[\frac{(C-D)}{(C-B)} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

Burada;

B: Krozenin ağırlığı, (g)

C: Yakma prosesinden önce kroze ile birlikte PANİ/CAK numunelerinin kütlesi, (g)

D: Yakma prosesinden sonra kroze ile birlikte PANİ/CAK numunelerinin kütlesi, (g)

4.5.3. İyot sayısı tayini

İyot sayısı tayini için elde edilen PANİ/CAK numunesinden 1 g alınarak 250 mL'lik erlen içerisinde, 10 mL %5'lik HCl çözeltisi ile 30 saniye kaynatılarak, soğumaya bırakıldı. Üzerine 100 mL stok iyot çözeltisi ilave edilerek manyetik karıştırıcıda çalkalandı. Bu işlem sonrasında numune filtre kağıdından geçirilerek tiyosülfat çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon işleminde ayva sarısı renk elde edildikten sonra süzütünün içine 2 mL nişasta eklenerek titrasyona devam edildi. Dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat miktarından süzüntüdeki iyot miktarı belirlendi (ASTM D4607-94);

$$\frac{X}{M} = [(N_2 \times 12693) - (2,2 \times N_1 \times 126,93 \times S)] / M \quad (4.3)$$

Burada;

N_1 : Tiyosülfat normalitesi,

N_2 : İyot çözeltisinin normalitesi,

S: Tiyosülfat sarfıyatı,

M: Aktif karbon miktarı,

X/M: Her bir gram aktif karbonun adsorpladığı iyot miktarı (mg/g) olarak gösterilmektedir.

4.5.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

Ham ceviz kabuğu ve üretilen polianilin destekli ceviz aktif karbon (PANİ/CAK) numularının adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojisini tanımlamak amacıyla taramalı elektron mikroskopu kullanılarak (JEOL/JSM-6060 LV) SEM görüntüleri alındı.

4.5.5. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi) analizi

Adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupların veya örneklerin yapı karakterizasyonu FTIR spektrometresi kullanılarak tanımlanabilir. Bu amaçla PANİ/CAK numunelerinin 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında kaydedilen FTIR iletim spektrumları (FTIR-Bruker Alpha) ile analiz edildi.

4.5.6. TGA (Termal Gravimetrik) ve DTA (Diferansiyel Termal) analizleri

PANİ/CAK kompozitinin genel ayrışma özelliklerini ve termal davranışını belirlemek için TGA-DTA termal analizine tabi tutuldu. Bu amaçla, TGA ve DTA analizlerinde SHIMADZU DTG-60H cihazı kullanıldı.

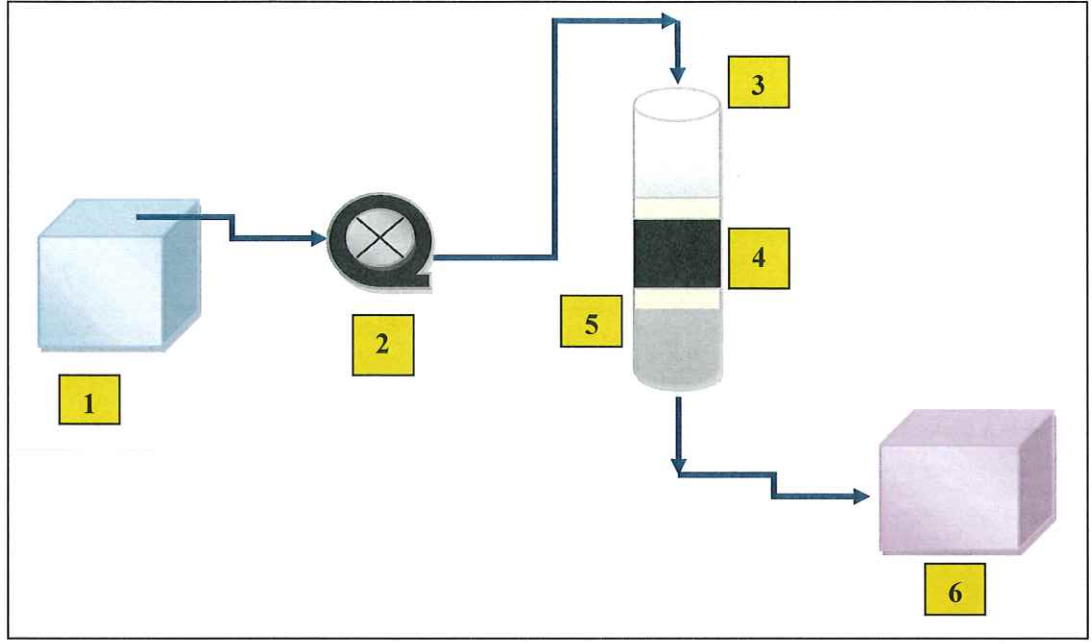
4.6. Adsorpsiyon Kolon Düzeneği

Sabit yataklı adsorpsiyon kolon çalışmaları 3.5 cm iç çap ve 40 cm uzunluğunda laboratuvar ölçekli cam kolonda gerçekleştirildi. Kolon içerisinde kullanılan adsorbent polianilin destekli ceviz aktif karbondur.

Adsorbent tabakasının hareket etmesini engellemek amacıyla adsorpsiyonu etkilemeyecek şekilde alt ve üst kısımdan cam yünü ile destek yapıldı.

LABSA sentetik çözeltisi peristaltik pompa (FİLTTEC marka PH-15X3S) kullanılarak sürekli aşağı akışlı olarak kolon içerisine beslendi.

Sürekli sistem deneysel çalışmalarında deney düzeneğinin şematik görüntüsü Şekil 4.9 ve kullanılan deney düzeneği Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneğinin şeması ((1) besleme tankı, (2) peristaltik pompa, (3) silindirik cam kolon, (4) PANİ/CAK adsorbentinin kullanıldığı sabit yatak, (5) cam yünü, (6) çıkış suyunun toplandığı tank)



Şekil 4.10. LABSA adsorpsiyon kolon deney düzeneği

4.7. Deneysel Prosedür

Sabit yataklı kolonların performansı kırılma eğrileri ile açıklanmaktadır (Polat, 2019). Kırılma eğrileri genellikle yatak yüksekliği, çözelti akış hızı, giriş çözelti konsantrasyonu, kolon çapı vb. özelliklere bağlıdır (Ghorai ve Pant, 2004).

Bu çalışmada, sürekli sistem adsorpsiyon deneylerinde PANİ/CAK kullanılarak, LABSA sulu çözeltisinin adsorpsiyonu incelenmiş, adsorbent yatak yüksekliği, çözelti akış hızı ve giriş LABSA konsantrasyonu deterjan ve KOİ giderimi üzerinden değerlendirilmiştir. Adsorbent yatak yükseklikleri 5, 10 ve 15 cm, çözelti akış hızı 10, 15 ve 20 mL/dk ve LABSA giriş çözelti konsantrasyonu 20-30 mg/L olarak seçildi. Kolon adsorpsiyonu sonrası belirli zaman aralıklarında toplanan numunelere deterjan (mg/L) ve KOİ (mg/L) analizleri yapıldı.

4.7.1. Metilen mavisi yöntemi ile deterjan tayini

Deterjan analizi için MBAS yöntemi (Standart Methods, 5540C) kullanıldı. Kolon çıkışı belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin deterjan konsantrasyonları belirlendi. Deterjan tayini için 100 mL numune ayırma hunisine konuldu. Çözelti üzerine birkaç damla fenolftalein indikatörü ve 1 N NaOH eklenerek çözelti alkali hale getirildikten sonra 1 N H₂SO₄ damlatılarak pembe renk giderildi. Daha sonra numune üzerine 25 ml metilen mavisi reaktifi ve 10'ar mL kloroform eklenerek 3 defa ekstraksiyon işlemi yapıldı. Her ekstraksiyon işlemi için numune 30 saniye boyunca kuvvetlice çalkalanarak havası alındı ve kloroform tabakasının çökmesi için beklendi. Kloroform tabakası üzerine 50 ml yıkama çözeltisi eklenerek 30 sn boyunca kuvvetli bir şekilde çalkalandı. Bu işlem sonunda kloroform tabakası cam yününden geçirilerek 100 mL'lik balon jöjeye alındı..

Metoda göre, 652 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede kloroform ile hazırlanan şahide karşı absorbans (Abs) değerleri okundu.

Elde edilen Abs değeri kalibrasyon eğrisinde $y=0,050x+1,877$ denkleminde kullanılarak deterjan konsantrasyonu (mg/L) hesaplandı (URL-11). Şekil 4.11'de MBAS yönteminde meydana gelen faz ayırımı gösterilmektedir.



Şekil 4.11. MBAS yöntemi ile deterjan analizi

4.7.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri için ise kapalı reflux titrimetrik metodu kullanıldı. Deneye başlamadan önce KOİ tüpleri kontaminasyonu önlemek amacıyla H_2SO_4 ile hazırlanan asit yıkama çözeltisiyle yıkandı. Kolon çıkışı alınan 2,5 mL hacmindeki numuneler KOİ tüpüne konularak üzerine 1,5 mL parçalama çözeltisi ve 3,5 mL sülfürik asit reaktifi eklendi. Birkaç defa çalkalandıktan sonra ısıtıcıda $148^{\circ}C$ ' de 2 saat boyunca ısıtıldı. Oda sıcaklığına getirilen numuneler 0,025 M DAS çözeltisi ile titre edildi.

Kimyasal oksijen ihtiyacı miktarı mg/L cinsinden Denklem (4.4.) kullanılarak hesaplandı (URL-12);

$$KOİ \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(A-B) \times N \times 8000}{V} \quad (4.4)$$

Burada;

A: Şahidin DAS sarfiyatı, (mL)

B: Numunenin DAS sarfiyatı, (mL)

N: Demir amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi

V: Numune hacmi (mL)

4.7.3. Deneyde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Metilen mavisi reaktifi: 100 mg metilen mavisi 100 ml saf su içerisinde çözündü. Bu çözeltiden alınan 30 ml'lik hacim 1000 ml'lik bir balon jojeye alındı. 500 ml saf su, 6,8 mL derişik sülfürik asit (H_2SO_4) ve 50 g sodyum dihidrojen fosfat monohidrat ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) ilave edilerek çözünme tamamlanana kadar çalkalandı ve 1000 mL'ye saf su ile tamamlandı.

Deterjan yıkama çözeltisi: 1000 ml'lik bir balon jojeye 500 mL saf su ve üzerine 6,8 mL derişik sülfürik asit eklendi. 50 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ eklenerek çözülene kadar çalkalandı ve 1000 mL'ye saf su ile tamamlandı.

Deterjan analizinde ayrıca kloroform ($CHCl_3$), fenolftalein indikatörü, 1 N NaOH ve 1 N H_2SO_4 kullanıldı.

0,0417 M Standart potasyum dikromat çözeltisi: $105^\circ C$ 'de 2 saat boyunca kurutulmuş olan 12.259 g $K_2Cr_2O_7$ kimyasalı saf suda çözünüp, 1000 mL'ye tamamlandı.

Gümüşlü sülfürik asit çözeltisi: 1 kg derişik sülfürik asit çözeltisine, kristal veya toz halinde 5.5 g Ag_2SO_4 ilave edilerek çözündü. Gümüş sülfatın asit içerisinde tamamen çözünmesi için 1-2 gün beklendi.

0,025 M Standart demir amonyum sülfat çözeltisi (DAS): 9,8g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ kimyasalı, saf suda çözündü. Numuneyi çalkalayarak üzerine yavaşça 5 mL derişik sülfürik asit eklenerek soğutuldu ve 1000 mL'ye tamamlandı.

İyot çözeltisi: 19,1 g potasyum iyodür ve 12,7 g iyot karıştırılıp üzerine 50-60 mL saf su eklenerek 4 saat boyunca, manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözeltinin hacmi 1000 mL'ye tamamlanarak karanlık bir ortamda ağzı kapalı olarak saklandı.

0,1 N Sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) çözeltisi: 24,82 g sodyum tiyosülfat, 75 mL kaynatılmış saf su ve 5 mL kloroform ile karıştırıldı, üzerine 0,1 g sodyum karbonat ilave edildi ve saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

Nişasta özeltisi: 1 g nişasta 250 mL suda çözdürüldü ve kaynatılmış su ile 1000 mL'ye tamamlandı. Bu karışım 5 dakika kaynatılarak soğutuldu ve iyot sayısı analizinde indikatör olarak kullanıldı.

%5'lik HCl özeltisi: % 37'lik 70 mL HCl ile 550 mL saf su balon jode karıştırılarak hazırlandı.

4.8. Kolon Verilerinin Matematiksel Tanımlanması

Bu çalışmada adsorpsiyon kolon performansı, belirli akış hızında zamanın fonksiyonu olan (t)'ye karşı, $C_{ıkış}(C_t) / C_{giriş}(C_0)$ oranı olan konsantrasyon değeri kırılma eğrisi grafiği ile ifade edildi. C_{ad} (mg/L), çıkıştaki deterjan ve KOİ miktarının (C_t) / girişteki deterjan ve KOİ miktarına (C_0) oranı (C_t/C_0) olarak belirtildi.

Kırılma eğrisi grafiğinin altında kalan alan (A) hesaplanarak toplam adsorbe edilen deterjan miktarı ($q_{top} =$ kolonun toplam kapasitesi) aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı (Aksu ve Gönen, 2004);

$$q_{toplam} = \frac{Q \cdot A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{toplam}} C_{ad} dt \quad (4.5)$$

Burada;

q_{toplam} : Kolonda toplam adsorbe edilen deterjan/KOİ miktarı (mg)

Q : Çözelti akış hızı (mL/dk)

A : Kırılma eğrisinin altında kalan alan (mg/L.dk)

t_{top} : Toplam akış zamanı (dk)

C_{ad} : ıkış deterjan/KOİ konsantrasyonu (C_t) / giriş deterjan/KOİ konsantrasyonu (C_0) (mg/L)

Kolona gönderilen toplam deterjan /KOİ miktarı Denklem (4.6) ile hesaplandı (Aksu ve Gönen, 2004);

$$m_{\text{toplam}} = \frac{C_0 Q t_{\text{toplam}}}{1000} \quad (4.6)$$

Burada;

C_0 : Girişteki deterjan/KOİ konsantrasyonu (mg/L)

m_{toplam} : Kolona gönderilen kirletici miktarı (mg)

Kolon adsorpsiyon dengesi ($q_{\text{denge}} = \text{mg/g}$) toplam akış sonunda, birim adsorbent başına adsorbe edilen toplam deterjan/KOİ miktarına (q_{toplam}) oranı Denklem (4.7) ile hesaplandı (Polat, 2019);

$$q_{\text{denge}} = \frac{q_{\text{toplam}}}{m} \quad (4.7)$$

Burada;

m = Kolonda kullanılan adsorbent miktarı (g)

Kolonun performansı (kirletici giderimi), adsorbe edilen toplam deterjan/KOİ miktarının (q_{top}) kolona gönderilen toplam deterjan/KOİ miktarına (m_{top}) oranı Denklem (4.8) yardımıyla bulundu (Acar Yazgı, 2016);

$$\text{Kolon performansı \%} = \frac{q_{\text{toplam}}}{m_{\text{toplam}}} \times 100 \quad (4.8)$$

4.8.1. Adsorpsiyon kolonunda dinamik model çalışmaları

Sabit yataklı kolonda adsorpsiyon performansı ve kırılma eğrilerinin dinamik davranışını tahmin etmek için basit matematiksel modeller geliştirilmiştir. İdeal bir model matematiksel olarak uygun olmalı, kırılma davranışının kesin bir tahminini verebilmeli ve her değişkenin adsorpsiyon üzerindeki etkisini değerlendirebilmelidir (Xu ve diğ., 2013). Bu çalışmada, sabit yataklı kolonun deterjan adsorpsiyonunu tanımlamak ve kırılma eğrilerinin davranışını karakterize etmek için Thomas ve Yoon-Nelson modeli kullanıldı.

4.8.1.1. Thomas modeli

Thomas modeli, ikinci dereceden tersinir reaksiyon kinetiği ve Langmuir izotermini varsayarak adsorbentin adsorplama kapasitesini ve kırılma eğrilerini tahmin etmek için sık kullanılan bir modeldir.

Teorik olarak, dış ve iç difüzyon dirençlerinin son derece küçük olduğu adsorpsiyon sürecini tahmin etmek uygundur (Xu ve diğ., 2013).

Thomas modelinin lineer formu aşağıda yer alan Denklem (4.9) ile verilmiştir (Polat, 2019);

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_{den,Th} m}{Q} - k_{Th} C_0 t \quad (4.9)$$

Burada;

C_0 : Girişteki deterjan/KOİ konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Çıkıştaki deterjan/KOİ konsantrasyonu (mg/L)

k_{Th} : Thomas hız sabiti (mL/dk mg)

$q_{den,Th}$: Adsorbentin gram başına denge anındaki deterjan/KOİ alımı (mg/g)

Q : Çözelti akış hızı (mL/dk)

m : Kolon içerisindeki adsorbent kütlesi (g)

$\ln[(C_0 / C_t) - 1]$ 'in zamana karşı (t) grafiği çizilerek Thomas hız sabiti (k_{Th}) ve denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi ($q_{denge,Th}$) hesaplandı.

4.8.1.2. Yoon - Nelson modeli

Bu model, adsorbatın adsorpsiyonu ve kırılma eğrisi olasılığını varsayarak geliştirilmiştir. Yoon ve Nelson modeli adsorbatın özellikleri, adsorbentin tipi ve yatağın fiziksel özellikleri hakkında ayrıntılı veri gerektirmediğinden daha basit bir modeldir (Pilli ve diğ., 2012).

Yoon Nelson modelinin doğrusal formu aşağıdaki Denklem (4.10) ile ifade edilmektedir (Ahmad ve Hameed, 2010);

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (4.10)$$

Burada;

C_0 : Girişteki deterjan/KOİ konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Çıkıştaki deterjan/KOİ konsantrasyonu (mg/L)

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

τ : %50 kirletici atılımı için geçen zaman (dk)

$\ln[(C_t / (C_0 - C_t) - 1)]$ 'in zamana karşı (t) çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktasından k_{YN} ve τ değerleri bulundu.

4.8.1.3. Hata analizi

Kinetik modeller kullanılarak tahmin edilen kırılma eğrilerinin deneysel verilerle olan uyumunu belirlemek için hata oranlarının yüzde cinsinden bulunması gerekir. Doğrusal regresyon katsayısının (R^2) yanı sıra deneysel ve tahmin edilen verilerin uyumu için mutlak ortalama hata yüzdesi (MAPE) kullanıldı. Bu çalışmada hata analizi Denklem (4.11) ile belirlendi (Dalkılıç, 2015);

$$MAPE(\%) = \sum_{i=1}^N \frac{|C_{deneysel} - C_{tahmin}|}{|C_{deneysel}|} \times \frac{1}{N} \times 100 \quad (4.11)$$

N: Deney sayısı

4.9. Adsorbentin Rejenerasyonu

Adsorplama yeteneği azalmış olan adsorbentlerin rejenerasyonu ekonomik ve çevresel açıdan önemlidir. Bu amaçla, kolon deneyi sonrası doygunluğa ulaşmış adsorbentin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için rejenerasyon deneyi yapıldı.

Deneysel çalışmada PANİ/CAK yatağının rejenerasyonu için pH=13'te ve 60°C yüksek sıcaklıkta 250 mL 0,5 M NaOH içeren çözelti hazırlandı. Rejenerasyon deneyi için takip edilen sıralama şu şekildedir; öncelikle doymuş PANİ/CAK distile su ile birkaç defa yıkanarak, 105°C'de 2 saat boyunca etüvde kurutuldu.

Desikatörde soğutulmaya bırakılan adsorbent alınarak 0,5 M 250 ml NaOH çözeltisi ile 12 saat boyunca karıştırıldıktan sonra pH'ı nötrlemek için birkaç defa sıcak distile su ile yıkandı.

Numune kaba filtre kağıdından süzildükten sonra 105°C'de 24 saat boyunca kurutulup, soğutulduktan sonra tekrar kullanıma hazır hale getirildi (Sun ve diğ., 2009).

Rejenere edilen PANİ/CAK yatağından LABSA çözeltisi geçirilerek deterjan adsorplama kapasitesi hesaplandı. Adsorpsiyon ve rejenerasyon sonrası adsorbentin deterjan adsorplama kapasitesi (q_{top}) ve kırılma eğrileri karşılaştırıldı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. PANİ/CAK Adsorbentinin Karakterizasyon Sonuçları

5.1.1. Kül, nem ve iyot sayısı tayini sonuçları

Ham ceviz kabuğu, karbonizasyon ve anilin ile polimerizasyon sonrası adsorbentin kül, nem ve iyot sayısı analiz sonuçları Tablo 5.1'de yer almaktadır.

Tablo 5.1. Ham ceviz kabuğu, karbonizasyon ve anilin ile polimerizasyon sonrası ceviz aktif karbonun kül, nem ve iyot sayısının karşılaştırılması

Analiz	Ham Ceviz Kabuğu	Karbonizasyon	Anilin ile Polimerizasyon
Kül içeriği (%)	1,05	1,81	2,61
Nem içeriği (%)	3,37	1,88	1,21
İyot sayısı (mg/g)	435	492	492

Tablo 5.1'de görülmektedir ki, ham, karbonizasyon ve polimerizasyon sonrası kül içeriğindeki artışın sebebi aktif karbonun üretimi sırasında kullanılan inorganik bileşiğin (H_3PO_4) ortamdan uzaklaştırılamamasıdır. Literatürde yer alan farklı çalışmalarda karbonizasyon işlemine bağlı olarak kullanılan adsorbentlerin kül içeriği % 0,1-38,0 arasında değişmektedir (Arslan, 2018).

Nem içeriğindeki ham, karbonizasyon ve polimerizasyon sonrası düşüşün nedeni karbonizasyon işleminde yüksek sıcaklığın etkin olması ve polimerizasyon sonrası adsorbentin kurutulması ile açıklanabilir.

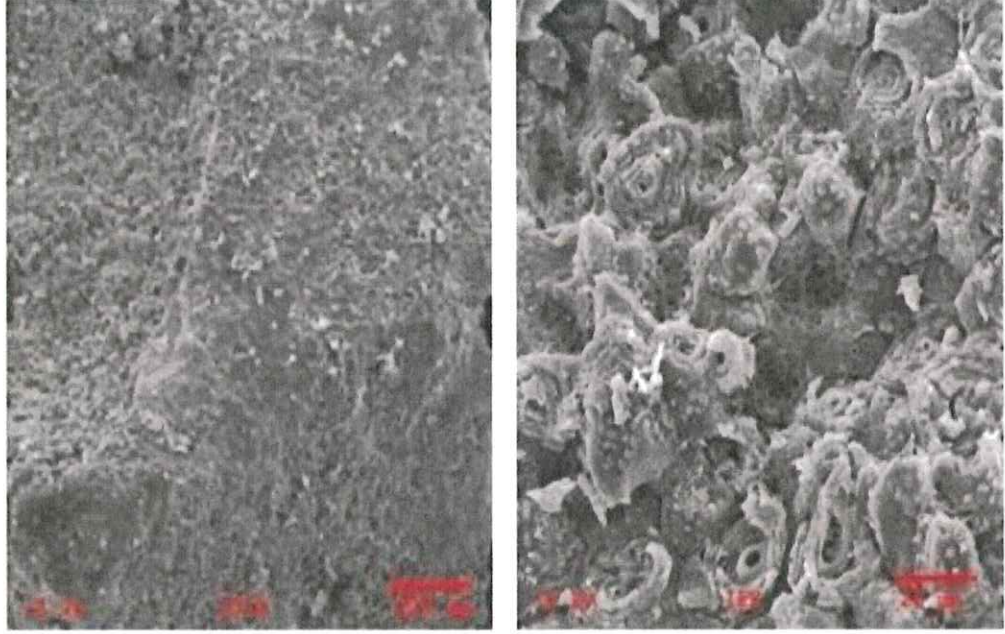
İyot sayısı tayini, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanı ve mikro gözenekliliği hakkında bilgi veren bir yöntemdir (Saka, 2012; Sayın ve diğ., 2016).

Tablo 5.1'de karbonizasyon ve polimerizasyon sonrası iyot sayısı 492 mg/g olarak bulundu. Sentezlenen polimerik kompozitin adsorpsiyon kapasitesi, ham ceviz kabuğuna göre artış gösterdi.

Bu durum, aktivasyon ajanı olarak kullanılan fosforik asitin (H_3PO_4) adsorbentin gözeneklerinde bulunan materyalleri uzaklaştırması ile açıklanabilir (Kumaş, 2015).

5.1.2. SEM analiz sonuçları

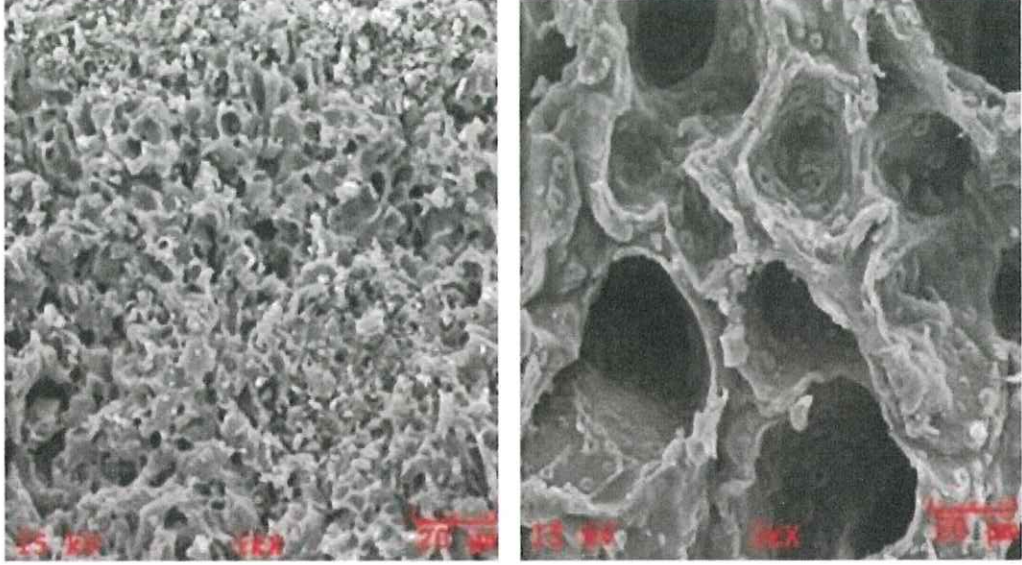
Ham, karbonizasyon ve polimerizasyon sonrası PANİ/CAK kompozitine ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te, adsorpsiyon sonrası PANİ/CAK'a ait SEM görüntüleri ise Şekil 5.4'te gösterildi.



Şekil 5.1. Ham ceviz kabuğuna ait SEM görüntüleri (100x, 1kx)

Şekil 5.1'de ham ceviz kabuğunun yüzey morfolojisi incelendiğinde küresel şeklinde, katmanlı gözenekler mevcuttur.

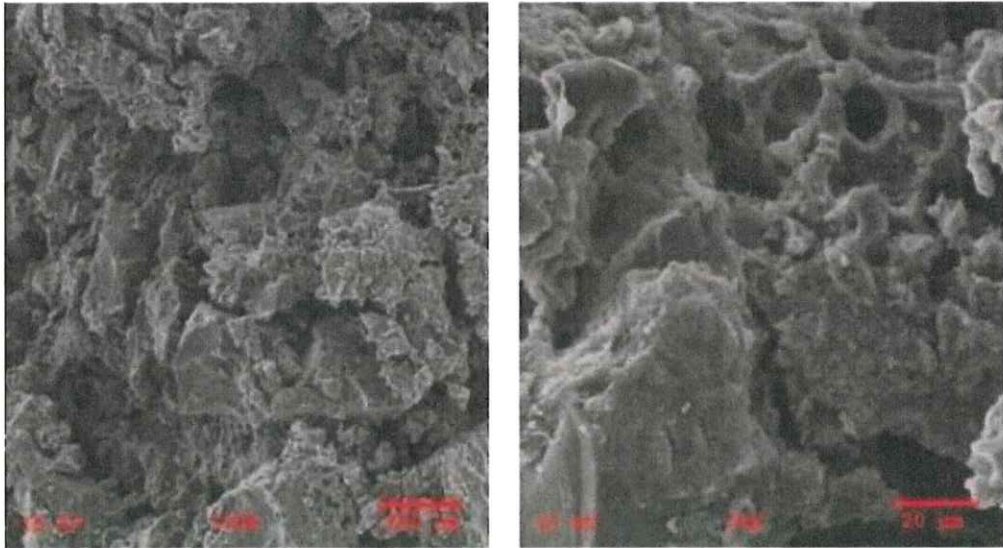
Bu gözeneklerin birçoğu düzgün yapıda ve kapalı formdadır (Dimoglo ve diğ., 2019; Zeybek, 2019).



Şekil 5.2. Karbonizasyon sonrası ceviz aktif karbona ait SEM görüntüleri (100x, 1kx)

Şekil 5.2'de görüldüğü üzere ham ceviz kabuğuna fosforik asit kullanarak gerçekleştirilen aktivasyon ve karbonizasyon işlemi sonrası adsorbentin yüzey yapısında büyük değişiklikler meydana geldi (Şamdan, 2013).

Karbonizasyon sonrası SEM görüntülerinde organik maddelerin ortamdan uzaklaşması nedeniyle mikro ve makro gözenekli yapılar oluştuğu görülmektedir. Adsorbentin dış yüzeyi incelendiğinde girintili ve çıkıntılı, boşluklu yapıların olması adsorpsiyon işlemi için uygun bir ortam sağlamıştır (Arslan, 2018; Güngör, 2010).

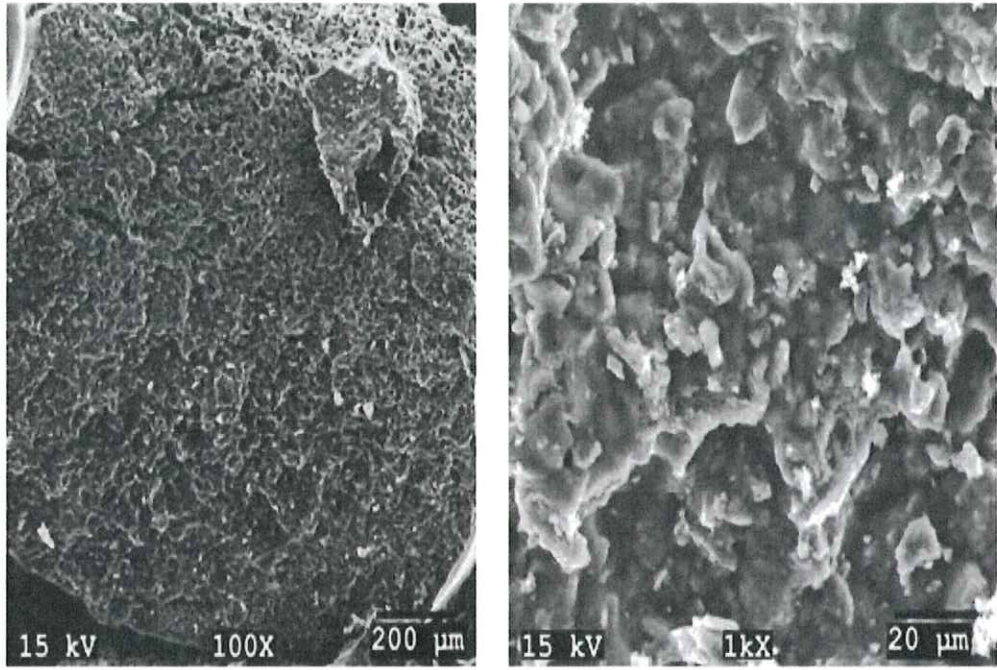


Şekil 5.3. PANİ/CAK adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (100x, 1kx)

PANİ/CAK'a ait adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri Şekil 5.3'te yer almaktadır.

PANİ/CAK kompozitine ait numune incelendiğinde, ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine PANİ polimerinin her yeri kaplayacak şekilde tutunduğu görülmektedir.

Ayrıca, adsorbent yüzeyinde girinti-çıkıntıların artmasına yol açarak malzemenin yüzey alanını genişlettiği gözlenmektedir.

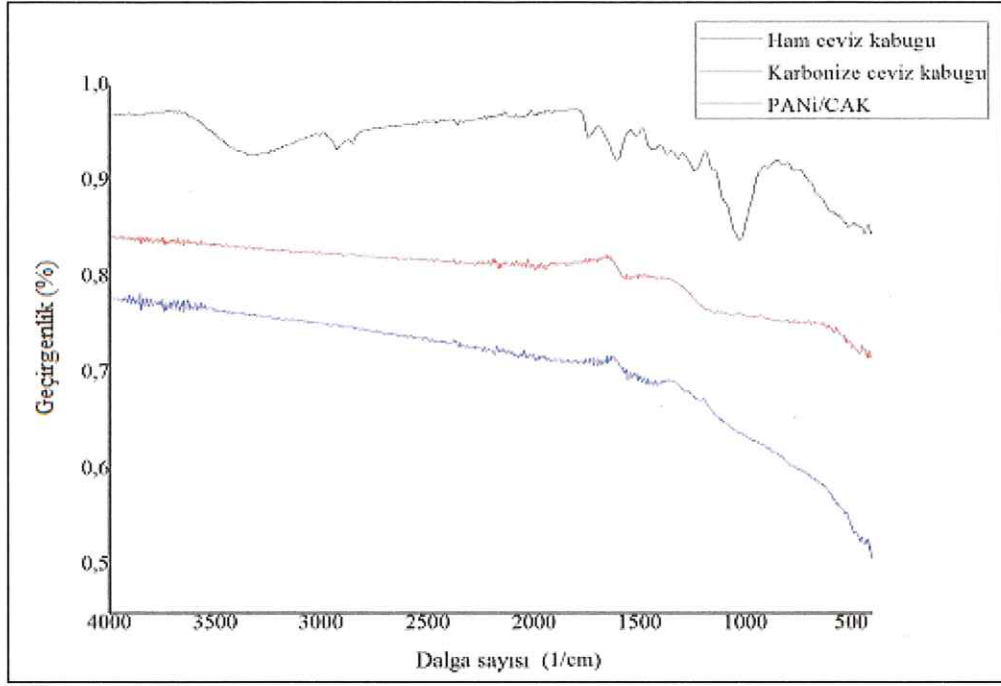


Şekil 5.4. PANİ/CAK adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (100x, 1kx)

Şekil 5.4'te adsorpsiyon sonrası PANİ/CAK'a ait farklı boyutlardaki SEM görüntüleri incelendiğinde, LABSA moleküllerinin adsorbentin yapısına girdiği ve bir örtü tabakası şeklinde adsorbentin yüzeyini kapladığı görülmektedir.

5.1.3. FTIR analiz sonuçları

Ham ceviz kabuğu, karbonizasyon ve anilin ile polimerizasyon sonrası ceviz aktif karbonun FTIR spektrumları Şekil 5.5'te verildi.



Şekil 5.5. Ham, karbonize ve anilin ile polimerizasyon sonrası ceviz kabuğuna ait FTIR spekturumları

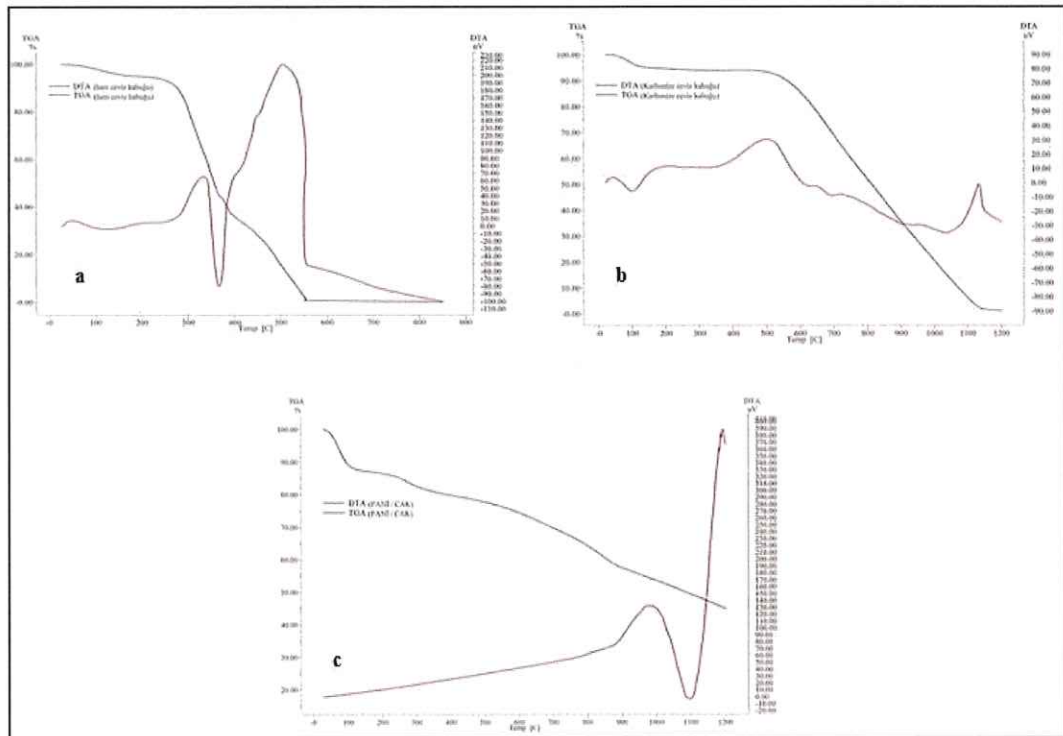
Şekil 5.5'te ham ceviz kabuğu örneğinden oluşturulan FTIR spekturumunda 3335 cm^{-1} yer alan geniş bant karbonil/karboksil grubundaki -OH titreşimini, $2925\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan bantlar alifatik C-H gerilmesi ile 2036 cm^{-1} deki bant alkin grubuyla (Saka, 2012), 1750 cm^{-1} görünen bant karbonil (C=O) gruplarıyla (muhtemelen aldehitler, esterler, ketonlar), 1612 cm^{-1} de meydana gelen pik aromatik bir C=C halkası ya da doymamış alifatik yapılarıdaki C=C gerilimi ile 1516 cm^{-1} deki bant aromatik bir C=C halkasının gerilimi ile 1037 cm^{-1} meydana gelen bant ise alkoller, fenoller veya eter, ester gruplarındaki C-O ve C-C gerilimi ile ilişkilendirilmiştir (Sricharoenchaikul ve diğ., 2008; Yang ve Lua, 2003). $586\text{-}726\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen bantlarda pik şiddetinin zayıf olması CO_2 'den meydana gelen C=O gerilmesine bağlanabilir (Dimoglo ve diğ., 2019).

% 50'lik H_3PO_4 ile aktive edilerek karbonizasyon işlemine uğrayan ceviz aktif karbonun FTIR spektrum bantı Şekil 5.5'te görülmektedir. $2350\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ de görülen zayıf pik şiddeti -OH gerilim titreşimi ile (hidroksil grupları), 1569 cm^{-1} deki zayıf bant aromatik C=C halkasının gerilimi ile, 1118 cm^{-1} deki zayıf bant ise alkol, fenol gruplarındaki C-O gerilimi ile $480\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen dalga boyu uzun zincir ile bağdaştırılmıştır (Foo ve Hameed, 2011; Abdullah ve diğ., 2017).

Anilin ile kimyasal polimerizasyon sonrası meydana gelen PANİ/CAK kompozitinin C=C ve C=N gerilimi Şekil 5.5'te görüldüğü gibi 1580 cm^{-1} değerine kaymıştır. Anilin ile kompozit oluşturan ceviz aktif karbonun FTIR spektrumundaki karakteristik bantları iyice zayıflamıştır. Bu sonuca göre, ceviz kabuğundan üretilen aktif karbonun polimerik ağ yapısı içerisine girdiği, spektrum bantlarındaki kaymalardan anlaşılmaktadır (Dimoglo ve diğ., 2019).

5.1.4. TGA ve DTA analiz sonuçları

Ham ceviz kabuğu, karbonizasyon ve PANİ/CAK kompozitinin TGA ve DTA eğrileri Şekil 5.6'da verilmektedir.



Şekil 5.6. Ham (a), karbonize (b), PANİ/CAK kompozitinin (c) TGA ve DTA eğrileri

Şekil 5.6'da ham ceviz kabuğu (a) için TGA eğrisi incelendiğinde mevcut bir kütle kaybı göze çarpmaktadır. Bu kütle kaybı, ceviz kabuğunun yapısındaki nemin uzaklaştırılması ve organik malzemelerin bozunmasıyla ilişkilendirilebilir.

DTA eğrisi ele alındığında, 320°C ve 480°C'de iki ekzotermik pik gözlemlenmektedir. Bu pikler protein, karbonhidrat, lignin ve selüloz gibi organik bileşiklerin bozunmasıyla ilişkili olabilir (Güler, 2019).

Karbonize ceviz kabuğu için (b) Şekil 5.6 incelendiğinde, TGA eğrisi için 20-120 °C arasında % 5, 120-600 °C arasında herhangi bir kayıp gözlenmezken, 600-1120 °C arasında kütle kaybı artmaktadır. Bu kayıplar, numunedeki suyun buharlaşması ve hemiselülozların parçalanmasına bağlı olabilir.

DTA eğrisinde ise ortaya çıkan ilk pik noktası 100°C'de olup, suyun buharlaşmasıyla ilgilidir. 350-500°C arasındaki ikinci pik, selüloz ve lignin gibi organik materyallerin degradesyonu ile bağlantılıdır.

Şekil 5.6'da anilin ile polimerizasyon sonrası (c) ceviz aktif karbon incelendiğinde her iki eğri için kütle kaybı mevcuttur. Yaklaşık 100°C-200°C arasında başlangıç aşamasındaki kütle kaybının sebebi, polimerik yapıdaki suyun buharlaşması ve bu yapıdan asit ilavesinin ortamdan uzaklaşmasıdır.

PANİ/CAK (c) için TGA eğrisi incelendiğinde, kütle kaybının oranı % 50'dir. Bu kütle kaybı ceviz aktif karbonun polimerik ağ yapısıyla bütünleşerek termal stabiliteyi artırdığı ile açıklanabilir.

DTA eğrisinde ise net bir değişim gözlenmemekle birlikte PANİ/CAK için yüksek sıcaklıklarda (~900°C-1000°C) ekzotermik pik görülmektedir, bu da polimerik yapının bozunmasıyla ilişkilendirilebilir (Dimoglo ve diğ., 2019).

5.2. Sabit Yataklı Kolonda PANİ/CAK ile Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu çalışmada sabit yataklı kolon sisteminde PANİ/CAK kullanılarak LABSA sentetik çözeltisinin adsorpsiyonu incelendi.

Farklı yatak yüksekliği, akış hızı ve giriş çözelti konsantrasyonu gibi parametreler deterjan ve KOİ giderimi üzerinden araştırıldı. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda kırılma eğrileri ile kolon parametreleri hesaplandı.

Sürekli akışlı kolon sisteminde deterjan ve KOİ için farklı deneysel koşullarda elde edilen parametreler ve sonuçları Tablo 5.2 ve Tablo 5.3'te yer almaktadır.

Tablo 5.2. Deterjan adsorpsiyonu için sabit yataklı kolonda belirlenen parametreler ve sonuçları

Z (cm)	Q (mL/dk)	C _o (mg/L)	t _b (dk)	t _{toplam} (dk)	m _{toplam} (mg)	q _{toplam} (mg)	q _{e, denge} (mg/g)	% Giderim
5	20	30	30	360	216	124	50	57
7,5	20	30	60	540	324	191	51	59
10	20	30	90	780	468	290	61	62
7,5	10	30	60	1140	342	216	58	64
7,5	15	30	45	720	324	198	53	61
7,5	20	30	30	540	324	191	51	59
7,5	10	20	180	1320	264	147	40	56
7,5	10	30	60	1140	342	216	58	64

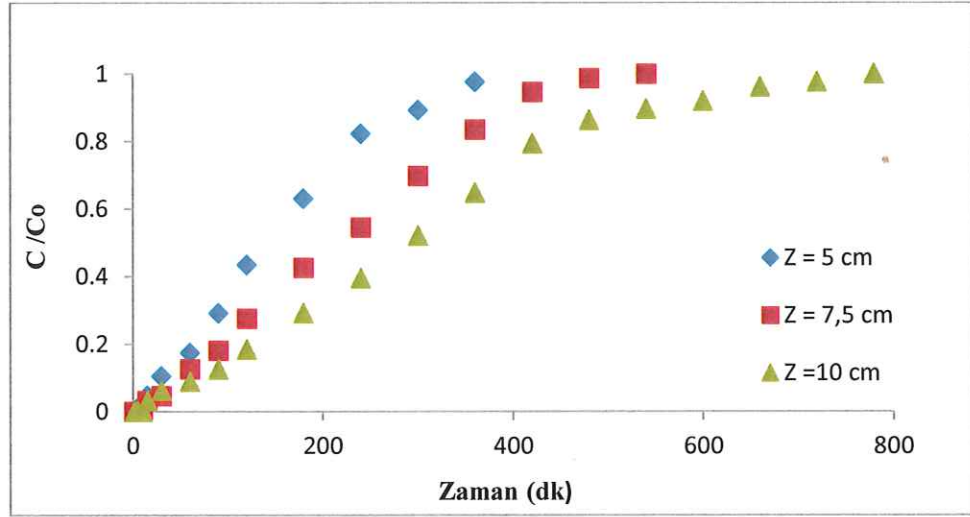
Tablo 5.3. KOİ adsorpsiyonu için sabit yataklı kolonda belirlenen parametreler ve sonuçları

Z (cm)	Q (mL/dk)	C _o (mg/L)	t _b (dk)	t _{toplam} (dk)	m _{toplam} (mg)	q _{toplam} (mg)	q _{e, denge} (mg/g)	% Giderim
5	20	30	5	300	768	390	161	51
7,5	20	30	10	540	1382	760	203	55
10	20	30	15	780	1996	1205	255	60
7,5	10	30	30	1140	1460	860	229	59
7,5	15	30	10	720	1382	788	210	57
7,5	20	30	10	540	1382	760	203	55
7,5	10	20	60	1320	1584	788	209	50
7,5	10	30	30	1140	1460	860	229	59

5.2.1. Yatak yüksekliği etkisi

Kolon çalışmasında adsorbent yatak yüksekliği adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli bir kontrol parametresidir. Bu çalışmada farklı yatak yüksekliklerinin etkisini belirlemek için adsorbent yatak yükseklikleri sırasıyla 5, 7,5 ve 10 cm seçilerek 30 mg/L sabit giriş konsantrasyonu ve 20 mL/dk sabit akış hızında zamana bağlı kolon deneyleri gerçekleştirildi. Sonuçlar deterjan ve KOİ'e ait kırılma eğrileri üzerinden değerlendirildi.

Yapılan çalışmalar sonucu deterjan için elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.7'de verilmektedir.



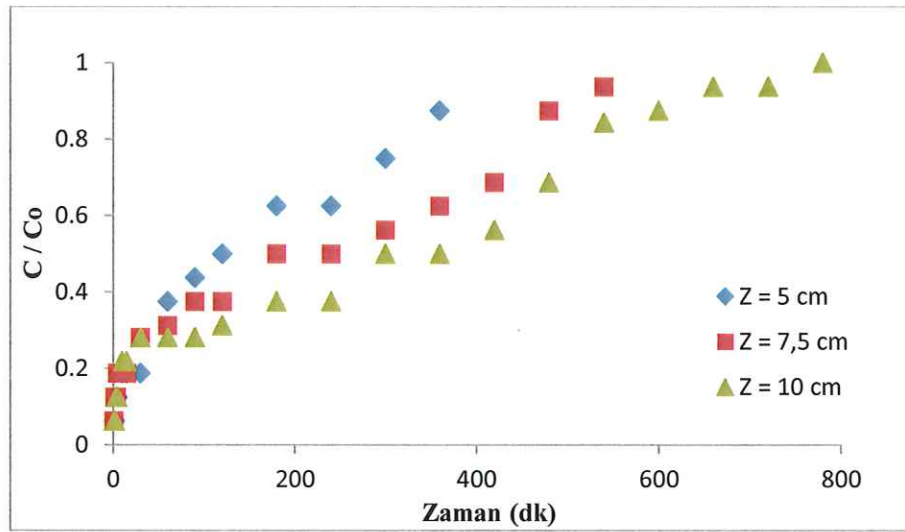
Şekil 5.7. Deterjan adsorpsiyonu için farklı yatak yüksekliklerinde deneysel kırılma eğrileri ($C_0 = 30$ mg/L, $Q = 20$ mL/dk, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$)

Şekil 5.7'de deterjan için adsorbent yatak yüksekliklerinin artmasıyla kırılma eğrisi zamanı (t_b) 30 dk'dan 90 dk'ya çıkmaktadır. 5 cm yatak yüksekliği için gözlenen kırılma eğrisinin şekli 7,5 ve 10 cm'ye göre daha diktir. Yatak derinliği azaldıkça, kolondaki adsorbent miktarı da azalır, bu da kolon içerisindeki kütle transfer bölgesinin daha kısa olması anlamına gelir (Charola ve diğ., 2018).

Tablo 5.2'ye göre kolonun toplam adsorpsiyon kapasitesi (q_{top}) 124 mg'dan 290 mg'a, denge anındaki kolon kapasitesi ($q_{e,den}$) ise 50 mg/g' dan 61 mg/g'a çıkmaktadır.

Yatak derinliği arttıkça adsorbentin yüzey alanı genişler ve adsorpsiyon için bağlanma bölgelerinin daha fazla olmasına yol açar (Vijayaraghavan ve diğ.,2004). Böylece derinliği en fazla olan yatak yüksekliğinde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır (10 cm, q_{top} = 290 mg).

Farklı yatak yüksekliklerinin KOİ adsorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 5.8'de verilmektedir. Kırılma eğrileri, zamana bağılı olarak kolon çıkışında alınan numunelerin Denklem (4.4) kullanılarak konsantrasyon cinsinden KOİ miktarlarına göre çizildi.



Şekil 5.8. KOİ adsorpsiyonu için farklı yatak yüksekliklerinde deneysel kırılma eğrileri (C_0 = 30 mg/L, Q = 20 mL/dk, T = 25 ± 2°C)

Şekil 5.8'de yatak yüksekliğinin 5 cm'den 10 cm'ye artmasıyla kolon servis zamanı (t_{top}) 300 dk'dan 780 dk'ya çıkmaktadır. Tablo 5.3'de ise artan yatak yüksekliği ile birlikte denge anında adsorpsiyon kapasitesi ($q_{den.}$) 161'den 255 mg/g'a, KOİ giderim verimliliği % 51'den % 60'a çıkmaktadır.

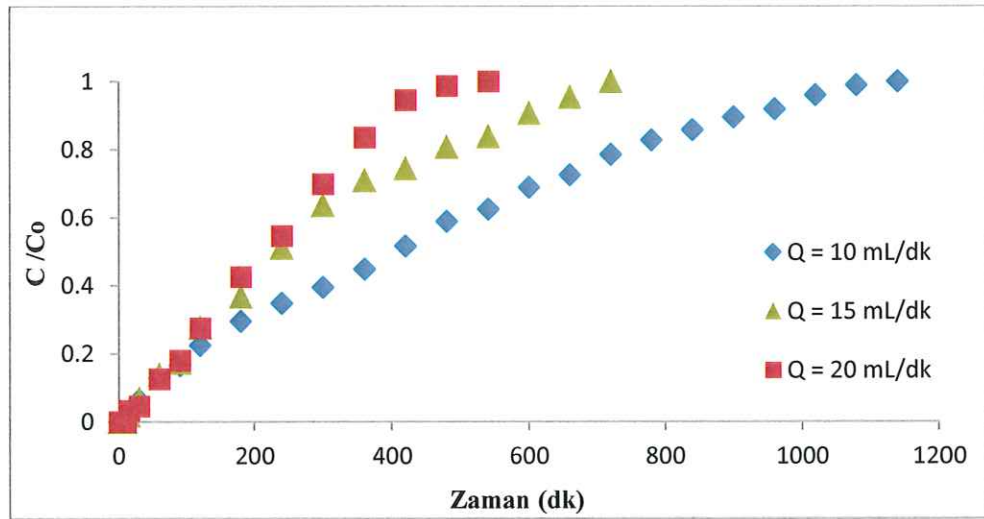
Yatak derinliği arttıkça arıtılan atık su hacmi ve organik madde miktarı artmaktadır. Aynı zamanda daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve kirletici giderim verimliliği ortaya çıkmaktadır. Çünkü artan adsorbent miktarı daha fazla yüzey alanı, daha yüksek iyon değişim kapasitesi ve adsorpsiyon için daha fazla zaman sağlar, bu da artan kütle transfer bölgesi ve daha uzun geçiş süresine yol açar (Bello ve diğ., 2014; Sızırıcı ve Yıldız, 2020; Petrova ve diğ., 2016).

Sonuç olarak partikül içi difüzyon süreci ve kolon adsorpsiyon kapasitesi, artan yatak yüksekliği ile artmaktadır. Bu nedenle kolon adsorpsiyonu için daha ideal olan, yatak yüksekliğini artırarak daha iyi kirletici giderim verimliliği elde etmektir (Charola ve diğ., 2018).

5.2.2. Akış hızı etkisi

Sürekli sistem kolon çalışmasında PANİ/CAK adsorbenti üzerine deterjan ve KOİ'nin giderimi için çözelti akış hızının adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırıldı. Bu amaçla giriş çözelti konsantrasyonu 30 mg/L ve 7,5 cm yatak yüksekliğinde sabit tutularak 10, 15 ve 20 mL/dk çözelti akış hızlarında zamana bağlı olarak deneyler gerçekleştirildi.

Farklı akış hızlarına bağlı olarak deterjan içinelde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.9'da yer almaktadır.



Şekil 5.9. Deterjan adsorpsiyonu için farklı çözelti akış hızlarında deneysel kırılma eğrileri ($C_0 = 30$ mg/L, $Z = 7,5$ cm, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$)

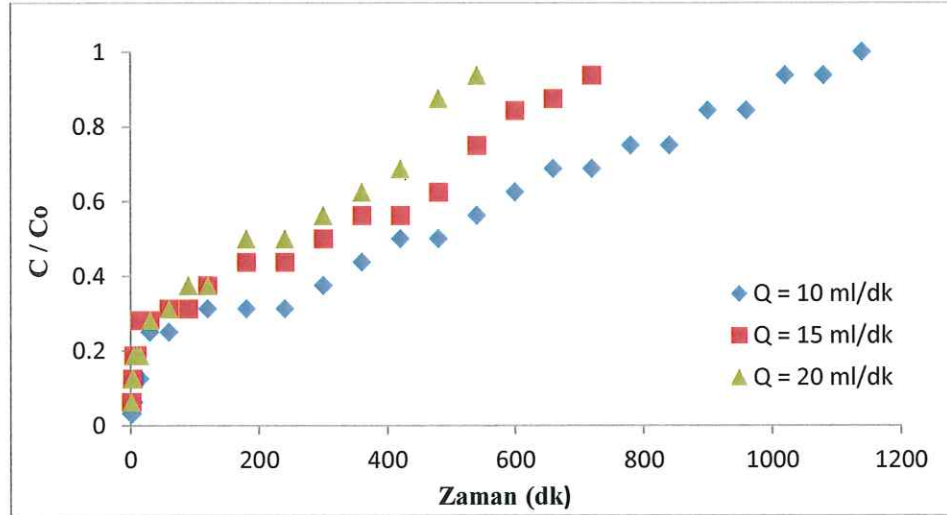
Şekil 5.9 incelendiğinde, akış hızı arttıkça kırılma eğrileri daha dik bir forma bürünerek, kolon doygunluk zamanına erken ulaşmaktadır. Bu durum, kütle aktarım hızındaki artışa ve buna bağlı olarak adsorpsiyon hızının da artmasından kaynaklanmaktadır (Sen ve diğ., 2002).

Tablo 5.2'de verilen sonuçlara göre akış hızı 10 mL/dk'dan 20 mL/dk'ya çıktığında kırılma zamanı için geçen süre 60 dk'dan 30 dk'ya düştü. Denge anında adsorplanan

deterjan miktarı (q_{den}) ise 58 mg/g'dan 51 mg/g'a azaldı. Ayrıca deterjan giderim verimliliği artan akış hızıyla ters orantılı bir şekilde % 64'ten % 60'a düştü. Bu davranışa daha yüksek akış hızında kolon içerisindeki deterjan iyonları ile PANİ/CAK adsorbenti arasındaki temas süresinin azalmış olması söylenebilir.

Aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen azalma, akış hızının artması sonucu kolonda çözünen maddenin adsorbentin gözeneklerine nüfuz etmek için daha kısa zaman ve sınırlı sayıda aktif alanla temas etmesi olarak gösterilebilir (Li ve diğ., 2011; Aksu ve Gönen, 2004).

Farklı çözelti akış hızlarında KOİ için elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.10'da verilmektedir.



Şekil 5.10. KOİ adsorpsiyonu için farklı çözelti akış hızlarında deneysel kırılma eğrileri ($C_0 = 30$ mg/L, $Z = 7,5$ cm, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$)

Şekil 5.10'da yer alan kırılma eğrileri grafiklerinde düşük akış hızında (10 mL/dk) kolonun daha iyi performans gösterdiği ve bu durumun adsorpsiyon kapasitesi ve doygunluk sürecini arttırdığı gözlenmektedir.

Ancak sentetik çözelti akmaya devam ettikçe, kolondaki kirlilik konsantrasyonu hızla arttı, adsorbent yatağı doymun hale geldi ve çözeltideki kirlilik göstergesinin (KOİ) konsantrasyonu hızla yükseldi. Böylece daha keskin geçiş eğrileri elde edildi (Ahn ve Lee, 2003).

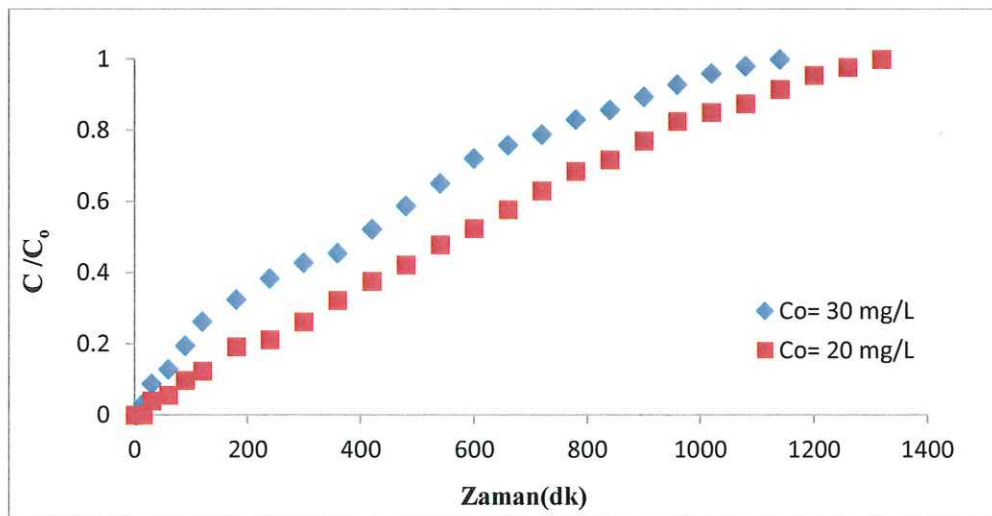
Tablo 5.3'te akış hızı 10 mL/dk'dan 20 mL/dk'ya çıktığında adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimliliği sırasıyla 860 mg'dan 760 mg'a ve %59'dan % 55'e düştü. Daha yüksek akış hızlarında, kolonda çözünen maddenin yetersiz kalış süresiyle adsorpsiyon dengesine ulaşamaz. Böylece adsorpsiyon kapasitesi ve kolon performansında azalma meydana gelir (Hosseini ve Fatemi, 2013).

Sonuç olarak daha yüksek akış hızında daha düşük adsorpsiyon kapasitesi (q_{toplam} , q_{denge}) elde edilmiş ve denge gerçekleşmemiştir. Her iki tabloda daha düşük çözelti akış hızı, sabit yataklı kolonda deterjan ve KOİ'nin ortamdan uzaklaştırılmasında daha iyi performans sağladığını göstermektedir. Literatürde yer alan farklı çalışmalarda benzer bulgulara rastlanmaktadır (Banerjee ve diğ., 2018; El Messaoudi ve diğ., 2016; Yagub ve diğ., 2015; Ahn ve Lee, 2003).

5.2.3. Giriş çözelti konsantrasyon etkisi

PANİ/CAK adsorbenti kullanılarak yapılan kolon çalışmasında giriş LABSA çözelti konsantrasyon değerleri 20 ve 30 mg/L olarak seçildi. Kolon içerisindeki adsorbentin yatak yüksekliği 7,5 cm ve 10 mL/dk sabit akış hızında zamana bağlı deneysel çalışmalar gerçekleştirildi.

Kolon adsorpsiyon çalışmasında farklı giriş konsantrasyonlarında deterjan için elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.11'de gösterilmektedir.

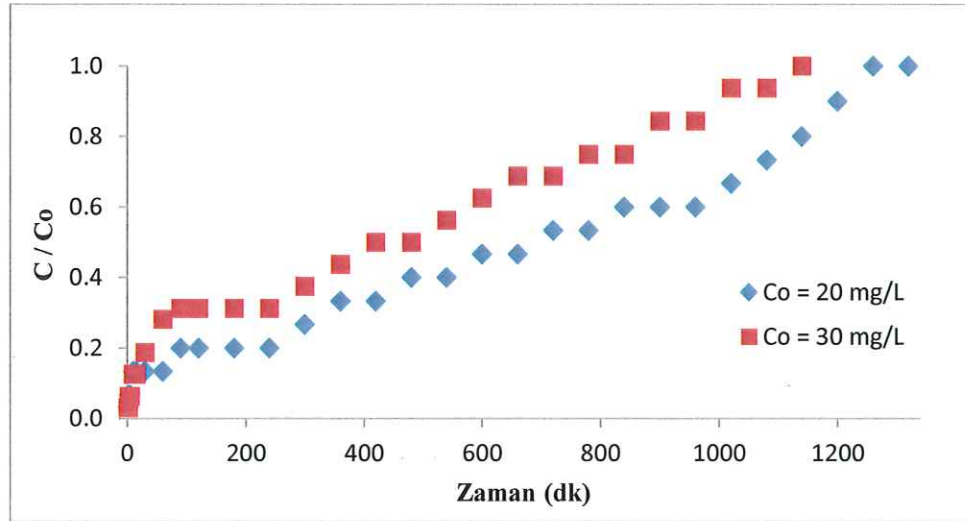


Şekil 5.11. Deterjan adsorpsiyonu için farklı giriş çözelti konsantrasyonlarında deneysel kırılma eğrileri ($Q = 10$ mL/dk, $Z = 7,5$ cm, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$)

Şekil 5.11'de giriş LABSA konsantrasyonu 20 mg/L'den 30 mg/L'ye artırıldığında adsorpsiyon prosesi daha hızlı doygunluğa ulaştı ve kırılma süresi (t_b) konsantrasyonun artmasıyla birlikte azaldı. Bunun sebebi, daha yüksek giriş konsantrasyonları adsorpsiyon prosesindeki kütle aktarım bölgesi ve partikül içi difüzyon için kuvvetli bir itici güç oluşturarak, kolon içerisindeki adsorbentın bağlanma bölgelerinin daha kısa sürede doygunluğa ulaşmasını sağlamasıdır (Han ve diğ., 2009; Banerjee ve diğ., 2018).

Tablo 5.2 incelendiğinde konsantrasyon artışıyla kolonun toplam adsorpsiyon kapasitesi (q_{top}) 147 mg'dan 216 mg'a, denge anındaki kolon kapasitesinin ($q_{e,den}$) ise 40 mg/g'dan 58 mg/g'a yükseldiği görülmektedir. Kolon giderim verimliliği de aynı şekilde artan konsantrasyonla birlikte % 56 oranından % 64'e yükselmektedir. Benzer bulgular farklı araştırmacıların yayınlarında da gözlenmektedir (El Messaoudi ve diğ., 2016; Banerjee ve diğ., 2018).

Farklı giriş çözelti konsantrasyonlarında KOİ adsorpsiyonu için elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.12'de verilmektedir.



Şekil 5.12. KOİ adsorpsiyonu için farklı giriş çözelti konsantrasyonlarında deneysel kırılma eğrileri ($Q = 10$ mL/dk, $Z = 7,5$ cm, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$)

Şekil 5.12 incelendiğinde giriş çözelti konsantrasyonu 20 mg/L'den 30 mg/L'ye çıktığında adsorbent yatağının daha hızlı tükendiği, bu da adsorpsiyon için bağlanma bölgelerinin iyonlarla doymuş olabileceğine işaret etmektedir (Sızırıcı ve Yıldız, 2020).

Tablo 5.3'te konsantrasyon artışıyla kolonun toplam adsorpsiyon kapasitesi (q_{top}) 788 mg'dan 860 mg'a, denge anındaki kolon kapasitesi ($q_{e,den}$) ise 210 mg/g'dan 229 mg/g'a yükselmektedir. KOİ giderim verimliliği de artan konsantrasyonla birlikte % 50 oranından % 59'a çıkmaktadır. Kütle aktarım hızındaki artış, daha yüksek giderim verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesine yol açmaktadır.

Bu sonuçlara göre, kolon deneyleri artan giriş konsantrasyonu ile daha kısa sürede tamamlanmakta olup, deterjan ve KOİ'nin adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimliliği artmaktadır. Özetle giriş konsantrasyon etkisinin kolonun tükenme hızı ve kırılma eğrileri üzerinde rolü olduğu söylenebilir.

5.3. Sabit Yataklı Kolonda Dinamik Model Uygulamaları

Dinamik model çalışmaları deterjan parametresi üzerinden yürütüldü. Deterjan analizi ile elde edilen kırılma eğrilerine Thomas ve Yoon-Nelson kinetik modelleri uygulanarak, mutlak hata analizleri yapıldı. Modellerde lineer regresyon kullanılarak kırılma eğrilerini teorik olarak tahmin etmek ve kolon için gerekli olan karakteristik parametreleri belirlemek amacıyla optimum deneysel veriler kullanıldı.

5.3.1. Thomas modeli uygulaması

PANİ/CAK adsorbenti ile yapılan kolon çalışmasında deterjan analizi ile elde edilen veriler, Thomas modelinin doğrusal denkleminde yer alan hız sabiti (k_{Th}) ve denge anında adsorpsiyon kapasitesini ($q_{den,Th}$) hesaplamak için Denklem (4.9)'da verilen formül kullanıldı.

Model çalışmasında kullanılan optimum deney şartları adsorbent yatak yüksekliği için 7,5 cm, çözelti akış hızı için 10 mL/dk ve giriş çözelti konsantrasyonu için 30 mg/L olarak belirlendi.

Tüm parametreler için hesaplanan k_{Th} , q_0 , lineer regresyon katsayısı (R^2) ve hata analizleri (% Hata) Tablo 5.4'te özetlenmektedir.

Tablo 5.4. Farklı deneysel koşullarda deterjan için hesaplanan Thomas kinetik model sabitleri

Z (cm)	Q (mL/dk)	C ₀ (mg/L)	Thomas			R ²	% Hata
			k _{Th} (mL/mgdk)	q _{den,Th} (mg/g)	q _{den,deny.} (mg/g)		
5	20	30	0,00073	44,6	50	0,924	0,72
7,5	20	30	0,00053	37,6	51	0,972	1,46
10	20	30	0,00037	42	61	0,964	1,42
7,5	10	30	0,0002	42,09	58	0,907	0,98
7,5	15	30	0,0004	39	53	0,897	1,26
7,5	20	30	0,00053	37,6	51	0,972	1,46
7,5	10	20	0,00025	35,02	40	0,943	0,40
7,5	10	30	0,0002	42,09	58	0,907	0,98

Thomas modeline göre belirlenen tüm deneysel parametrelerde R² (0,897-0,972) değerleri nispeten yüksek, hata değerleri ise (0,40-1,46) düşük bulundu. Diğer bir yandan deneysel olarak elde edilen q_{den,deny} ile Thomas modeli kullanılarak hesaplanan q_{den,Th} değerlerinin birbirine kısmen yakın olduğu söylenebilir.

Tablo 5.4'te yatak derinliği arttıkça K_{Th} değeri azalmıştır, q_{den,Th} ise başlangıçta azalmış, daha sonra artan bir eğilim göstermiştir.

Tablo 5.4'e göre, çözelti akış hızı arttıkça Thomas hız sabitinin (K_{Th}) değeri arttı, ancak maksimum katı faz konsantrasyonunun (q_{den,Th}) değeri azaldı. Bu durumun nedeni, yüksek akış hızlarında, kolon içerisinde çözünen maddenin kısa süreli kalması ve adsorbentin yüzeyindeki porlara taşınım hızının yetersizliği yüzünden kapasite değerinin düşük olmasıdır (Tan ve diğ., 2008).

Giriş çözelti konsantrasyonundaki artışla q_{den,Th} değeri arttı ancak k_{Th}'ın değerinde azalma meydana geldi.

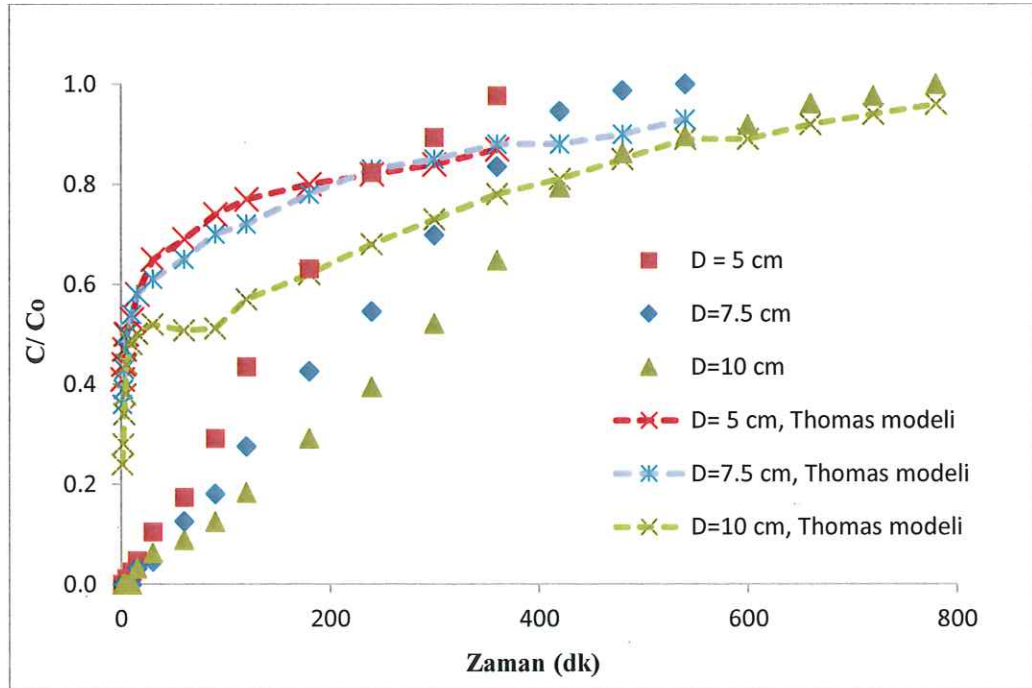
Bu durum, kolon adsorpsiyonu için itici kuvvetin, çözeltideki deterjan ile adsorbent üzerindeki deterjan miktarı arasındaki konsantrasyon farkından kaynaklanmaktadır.

Böylece, LABSA konsantrasyonundaki artış sonucu oluşan daha yüksek itici kuvvet, kolon performansının daha iyi olmasını sağlamıştır (Yagub ve diğ., 2015).

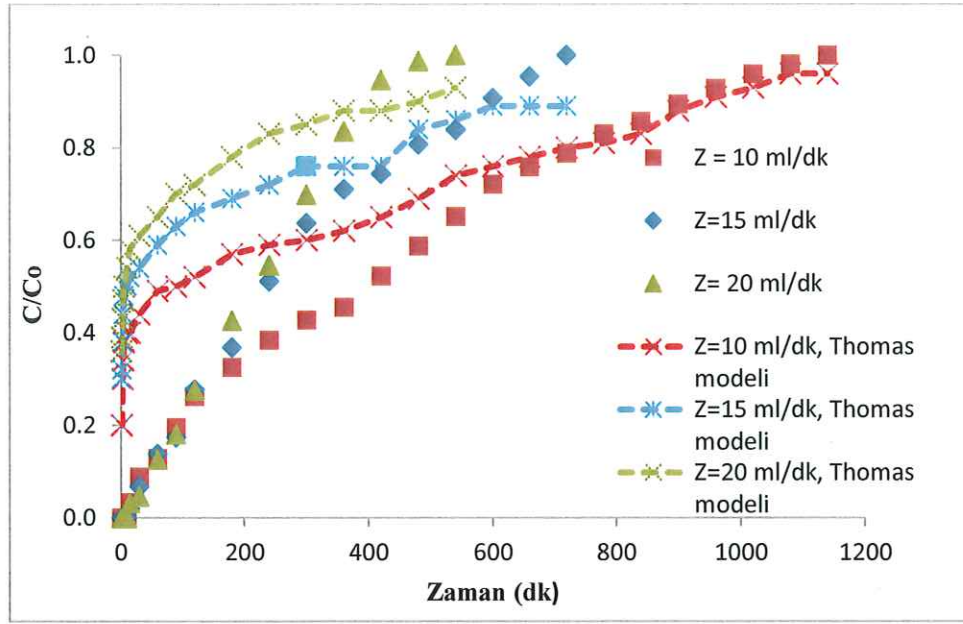
Tablo 5.4'teki veriler genel anlamda incelendiğinde Thomas modeli ile adsorpsiyon kolonlarının tasarlanmasında yüksek oranda deterjan giderimi için düşük çözelti akış hızlarının yanı sıra daha yüksek giriş konsantrasyonları kullanılmalıdır.

Farklı literatür çalışmalarında benzer tipte Thomas sabitleri ve sonuçları rapor edilmiştir (Tan ve diğ., 2008; Yagub ve diğ., 2015; Polat, 2019).

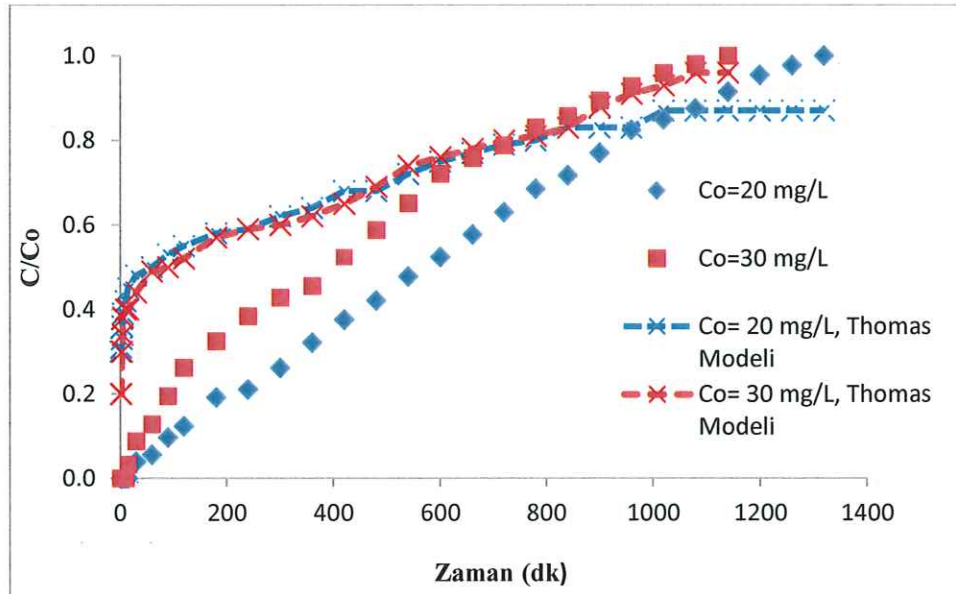
Thomas modeline göre farklı yatak yüksekliklerinde, çözelti akış hızlarında ve giriş çözelti konsantrasyonlarında çizilen teorik kırılma eğrileri ile deterjan adsorpsiyonu için çizilen deneysel kırılma eğrilerinin karşılaştırıldığı grafikler sırasıyla Şekil 5.13, Şekil 5.14 ve Şekil.15'te yer almaktadır.



Şekil 5.13. Thomas modeline göre deterjan için farklı yatak yüksekliklerinde elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 5.14. Thomas modeline göre deterjan için farklı çözelti akış hızlarında elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 5.15. Thomas modeline göre deterjan için farklı giriş konsantrasyonlarında elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 5.13, Şekil 5.14 ve Şekil 5.15 incelendiğinde deterjan adsorpsiyonu için çizilen deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki eğrilerin uyumlu olmadığı gözlenmektedir.

5.3.2. Yoon-Nelson modeli uygulaması

Kolon modelleri arasında uygulanması daha kolay bir model olan Yoon-Nelson modelinde, deterjan adsorpsiyonu ile elde edilen veriler Denklem (4.10)'da kullanılarak t'ye karşı çizilen $\ln [(C_t/(C_0-C_t))]$ grafiğinde, doğrunun kesim noktasından τ_{YN} (% 50 deterjan atılımı için geçen zaman) ve eğiminden k_{YN} (Yoon-Nelson hız sabiti) bulunmuştur.

Model çalışmasında kullanılan optimum deney şartları adsorbent yatak yüksekliği için 7,5 cm, çözelti akış hızı için 10 mL/dk ve giriş çözelti konsantrasyonu için 30 mg/L olarak belirlendi.

Tablo 5.5'te farklı deneysel koşullar için hesaplanan τ_{YN} , k_{YN} , R^2 (regresyon katsayısı) ve % Hata (mutlak hata analizi) sonuçları görülmektedir.

Tablo 5.5. Farklı deneysel koşullarda deterjan için hesaplanan Yoon-Nelson kinetik model sabitleri

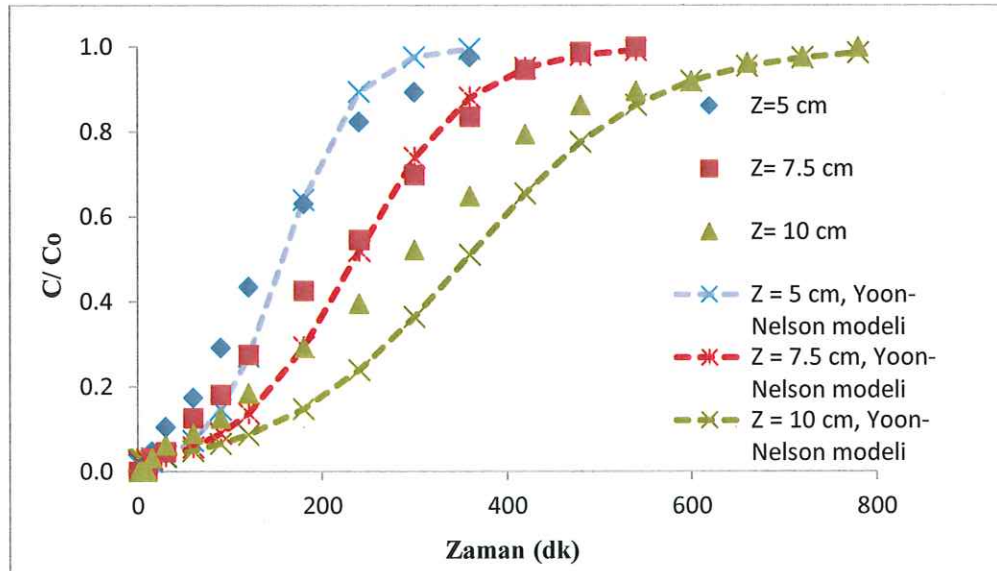
Z (cm)	Q (mL/dk)	C ₀ (mg/L)	Yoon-Nelson			R ²	% Hata
			K _{YN} (1/dk)	τ_{YN} (dk)	$\tau_{\%50,deny.}$ (dk)		
5	20	30	0,026	158	180	0,928	0,81
7,5	20	30	0,016	235	270	0,977	0,72
10	20	30	0,010	356	390	0,964	0,40
7,5	10	30	0,006	530	570	0,907	0,25
7,5	15	30	0,012	324	360	0,899	0,48
7,5	20	30	0,017	235	270	0,977	0,72
7,5	10	20	0,005	680	660	0,940	0,10
7,5	10	30	0,006	530	570	0,907	0,25

Tablo 5.5 dikkatle incelendiğinde R^2 değerleri (0,899-0,977) yüksek, yüzde hata değerleri ise (0,1-0,81) Thomas modeline göre oldukça düşük bulundu. Kolon adsorpsiyon çalışmasında deneysel olarak hesaplanan $\tau_{50, \text{deny}}$ ile Yoon-Nelson modeli ile bulunan τ_{YN} değerlerinin birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir.

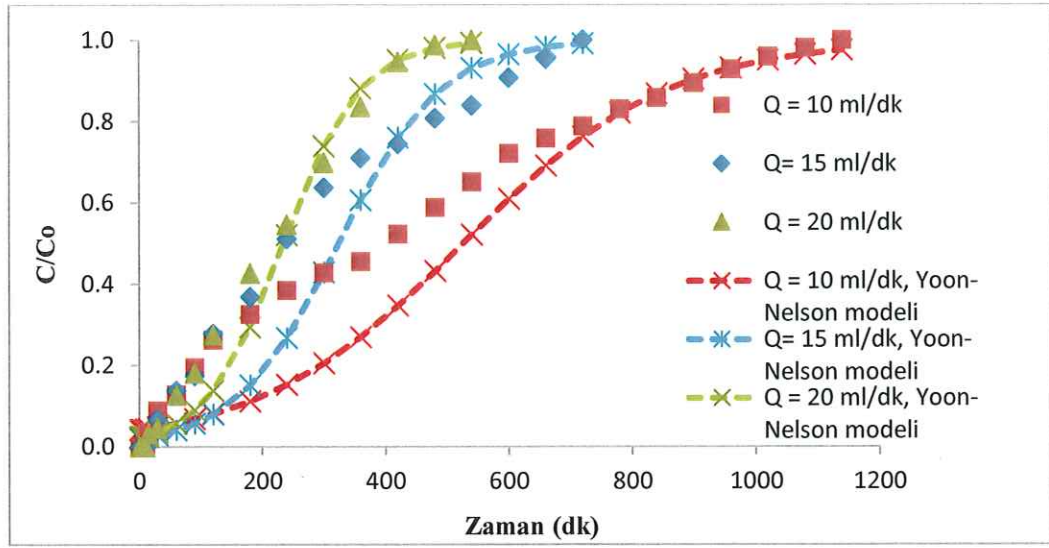
Tablo 5.5'te yatak derinliğinin artmasıyla k_{YN} değerleri azalan bir eğilim gösterirken, τ_{YN} değerleri artmıştır. Kolonda adsorbent yatak yüksekliği arttıkça, adsorpsiyon için gerekli alanların artması sonucu kolonun doygunluğa ulaşma zamanı da artar.

Ayrıca giriş LABSA konsantrasyonu ve çözelti akış hızları arttıkça k_{YN} değerleri artarken, τ_{YN} % 50 kırılma zaman değerleri azalmıştır. Giriş çözelti konsantrasyonu arttıkça, adsorbent ile kirletici arasındaki difüzyon hızı da artmaktadır, bu da kolon adsorpsiyon sürecinin kısalmasına sebep olur (Yagub ve diğ., 2015; Aslan, 2020).

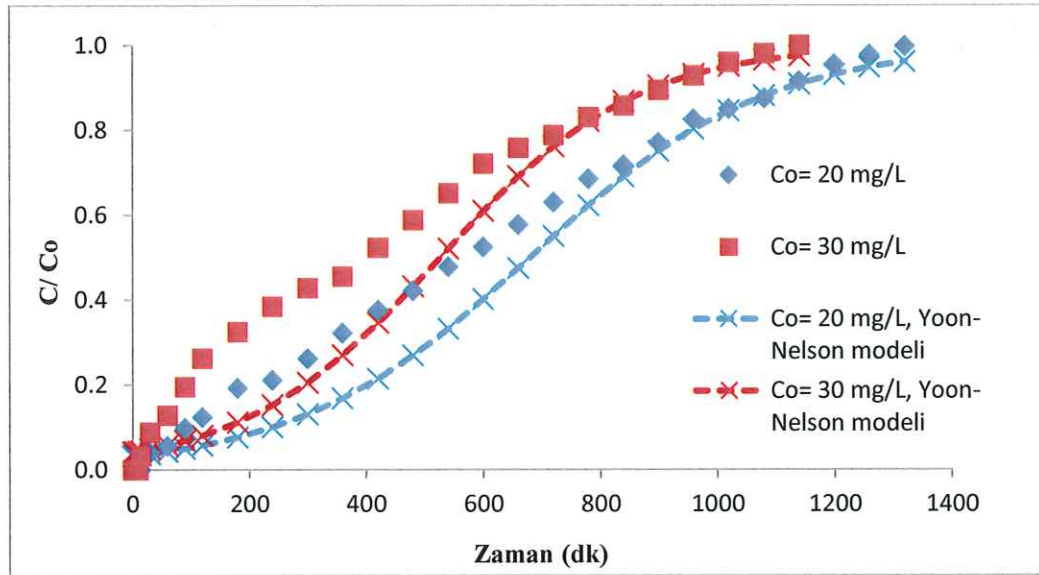
Yoon-Nelson modeli kullanılarak farklı yatak yüksekliklerine, çözelti akış hızlarına ve giriş konsantrasyonlarına göre çizilen teorik kırılma eğrileri ile deterjanın PANİ/CAK ile adsorpsiyonunda çizilen deneysel kırılma eğrilerinin karşılaştırılması sırasıyla Şekil 5.16, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'te verilmektedir.



Şekil 5.16. Yoon-Nelson modeline göre farklı yatak yüksekliklerinde deterjan için elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 5.17. Yoon-Nelson modeline göre farklı çözelti akış hızlarında deterjan için elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması



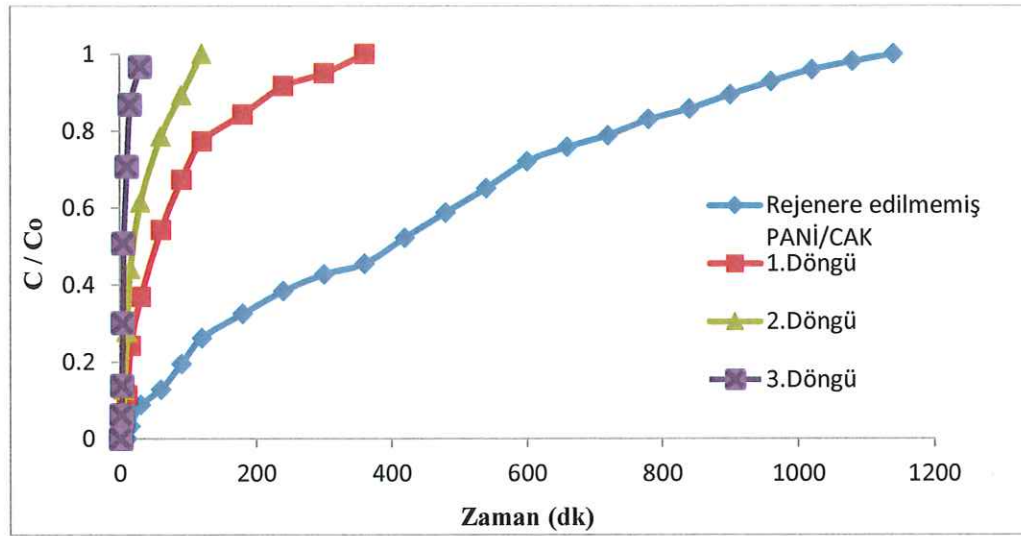
Şekil 5.18. Yoon-Nelson modeline göre farklı giriş konsantrasyonlarında deterjan için elde edilen deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması

Sonuç olarak Tablo 5.5'te yer alan deneysel sonuçlar ve çizilen kırılma eğrisi grafiklerinden Yoon-Nelson modelinin adsorpsiyon dengesini açıklamak için uygun olduğu söylenebilir.

5.4. Adsorbentin Rejenerasyon Çalışmaları

Sürekli akışlı sabit yataklı kolon çalışmasında adsorbentin tekrar kullanılabilirliğini test etmek için art arda 3 adsorpsiyon/rejenerasyon çalışması yapıldı. Bu amaçla, giriş çözelti konsantrasyonu 30 mg/L, çözelti akış hızı 10 mL/dk ve 7,5 cm adsorbent yatak yüksekliği optimum deney şartları olarak belirlendi.

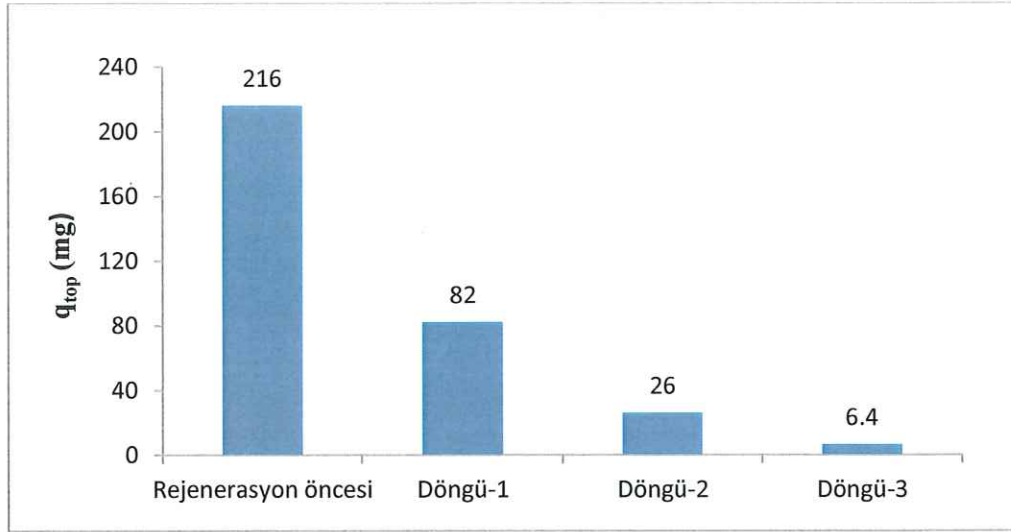
Şekil 5.19'da PANİ/CAK'ın rejenerasyon öncesi ve sonrası deterjan adsorpsiyon çalışması için çizilen kırılma eğrilerinin grafiği yer almaktadır.



Şekil 5.19. Rejenerasyon öncesi ve sonrası PANİ/CAK'ın sürekli akışlı sistemde LABSA adsorpsiyonu için elde edilen kırılma eğrileri ($C_0 = 30$ mg/L, $Q = 10$ ml/dk, $Z = 7,5$ cm)

Şekil 5.19 incelendiğinde rejenere edilmiş PANİ/CAK'a ait kırılma eğrileri her bir ardışık döngü sonrası daha dik ve daha hızlı doygun hale gelmektedir. Rejenerasyon sonrası adsorpsiyon deneyleri 30 ile 360 dk arasında gerçekleşti.

LABSA adsorpsiyonundan sonra ham ve rejene edilmiş PANİ/CAK'ın adsorpsiyon kapasiteleri Denklem (4.5) yardımıyla hesaplandı. Şekil 5.20'de rejenerasyon öncesi ve sonrası toplam adsorpsiyon kapasiteleri verilmektedir.



Şekil 5. 20. Adsorpsiyon-rejenerasyon döngüsü sonrası ham ve rejenere edilmiş PANİ/CAK üzerine LABSA'nın toplam adsorpsiyon kapasiteleri (q_{top}) (Rejenerasyon koşulları: pH= 13, T= 60 °C, 250 mL 0,5 M NaOH, t= 12 sa, m= 3,75g)

Şekil 5.20'de, 1. adsorpsiyon/rejenerasyon döngüsü ve sonrası q_{top} değerlerinde ciddi bir düşüş göze çarpmaktadır. Bunun nedeni, LABSA adsorpsiyonu esnasında PANİ/CAK yüzeyinde çok sayıda kimyasal reaksiyon meydana gelmesi ve gözenek yapısının bozularak LABSA molekülleri ile doymuş hale gelmesi olabilir (Li ve diğ., 2020; Şentürk ve Alzein, 2019).

Bu sonuçlar ele alındığında, rejenerasyon işlemi sonrası adsorbentin yatak kapasitesinin bozulduğu gözlenmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, tarımsal bir atık olan ceviz kabuğundan aktif karbon elde edilmiş ve PANİ'ye desteklenerek sentezlenmiş (PANİ/CAK) ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonu ile LABSA sulu çözeltisinin giderimi gerçekleştirilmiştir.

Anilin ile polimerizasyon sonucu üretilen PANİ/CAK'a ait kül içeriği % 2,61, nem içeriği % 1.21 ve iyot sayısı ise 492 mg/g olarak bulunmuştur.

PANİ/CAK kompozitine ait SEM görüntülerinde adsorbent yüzeyinde girinti çıkıntılarının artması ve yüzey alanının genişletilmesinden dolayı, adsorpsiyon sonrası LABSA moleküllerinin bir örtü tabakası şeklinde adsorbentin yüzeyini kapladığı görülmektedir.

PANİ/CAK kompozitinin FTIR görüntülerinde yer alan eğrilerde, PANİ spektrumunda belirlenen bazı keskin piklerin kaybolduğu ve bazılarının zayıfladığı belirlenmiştir. Bu da CAK partiküllerinin PANİ'nin polimerik ağ yapısına girdiğini göstermektedir.

PANİ/CAK'ın TGA ve DTA eğrilerinde, yapısında CAK moleküllerinin yer alması nedeniyle PANİ'ye göre termal kararlılığının arttığı gözlenmektedir.

Sabit yataklı kolonda, deterjan ve KOİ adsorpsiyonu için belirlenen optimum koşullarda kolonun toplam adsorpsiyon kapasitesi deterjan ve KOİ için sırasıyla, 216 ve 860 mg olarak bulunmuştur.

Kolon sistemi, artan yatak yüksekliği ve düşük akış hızlarında daha iyi performans göstermiştir. Bunun sebebi, yatak yüksekliğinin artmasıyla adsorbent üzerindeki aktif bağlanma bölgelerinin genişlemesi sonucu, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimin ve düşük akış hızından dolayı temas süresinin daha fazla olmasıdır. Ayrıca giriş LABSA konsantrasyonundaki artışın adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimliliği üzerinde önemli etkilere sahip olduğu görülmüştür.

Thomas modeli için bulunan lineer regresyon katsayı değerleri ($0,897 < R^2 < 0,972$) nispeten yüksek ve mutlak hata yüzde değerleri (%0,40-1,46) ise düşük bulunmuştur.

Yoon-Nelson modelinde elde edilen regresyon katsayı değerleri ($0,899 < R^2 < 0,978$) Thomas modeline göre daha yüksek ve mutlak hata yüzdeleri ise (%0,10-0,81) düşük bulunmuştur. Bu model için çizilen deneysel ve teorik kırılma eğrileri arasında iyi bir uyum olduğu gözlenmiştir ve adsorpsiyon dengesini açıklamak için uygun bulunmuştur.

PANİ/CAK rejenerasyonu optimum koşullarda 3 tekrarlı olarak çalışılmış ve adsorpsiyon kapasite değerleri hesaplanmıştır. Rejenerasyon öncesi PANİ/CAK'ın toplam adsorpsiyon kapasitesi (q_{top}) 216 mg iken, 3.rejenerasyon döngüsü sonrası (q_{top}) değeri 6,4 mg bulunmuştur.

Bu sonuçlar, PANİ/CAK'ın sabit yataklı bir kolon sisteminde, anyonik özellik gösteren sulu çözeltilerden deterjan ve KOİ adsorpsiyonu için yüksek potansiyele sahip olduğu ve gerçek çamaşırhane atık sularının arıtılması için bir ön çalışma olarak kabul edilebilir.

KAYNAKLAR

Abbas A., Treatment of Industrial Wastewater by Natural Clay Adsorption Method, Degree of Master of Science, University of the Punjab, Institute of Chemistry, Pakistan, 2017.

Abdullah N. S., Hussin M.H., Sharifuddin S.S., Yusoff M.A.M., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Moringa Oleifera Seed Pod, *Science International (Lahore)*, 2017, **29**(1), 7-11.

Acar Yazgı Z., Yüzey Modifiyeli Şeker Pancarı Küspesi Adsorbenti ile Tekstil Boyarmaddesi Adsorpsiyonunun Sürekli Düzende Çalışan Dolgulu Kolonda İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2016, 456919.

Acikgoz C., Sahbaz D.A., Balbay S., Determination of Anionic Surfactant Adsorption Capacity of Expanded Perlite from Aqueous Solution, *Fresenius Environmental Bulletin*, 2016, **25**(9), 34472.

Açıkalın K., Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerin Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010, 296930.

Adak A., Bandyopadhyay M., Pal A., Removal of Anionic Surfactant from Wastewater by Alumina: A Case Study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **254**(1-3), 165-171.

Ahluwalia S.S., Goyal D., (2005) Removal of Heavy Metals by Waste Tea Leaves from Aqueous Solution, *Bioresource Technology*, 2007, **98**(12), 2243-2257.

Ahmad A.A., Hameed B.H., Fixed-bed Adsorption of Reactive Azo Dye Onto Granular Activated Carbon Prepared from Waste, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **175**(1-3), 298-303.

Ahn, H., Lee C., (2003) Adsorption Dynamics of Water in Layered Bed for Air-Drying TSA Process, *AIChE Journal*, 2003, **49**(6), 1601-1609.

Ajmal M., Ali Khan Rao R., Anwar S., Ahmad J., Ahmad R., Adsorption Studies on Rice Husk: Removal and Recovery of Cd(II) from Wastewater, *Bioresource Technology*, 2003, **86**, 147-149.

Aksu Z., Gönen F., Biosorption of Phenol by Immobilized Activated Sludge in A Continuous Packed Bed: Prediction of Breakthrough Curves, *Process Biochem.*, 2004, **39**(5), 599-613.

Al Jammal N., Juzsakova T., Review On the Effectiveness of Adsorbent Materials in Oil Spills Clean Up, *7th International Conference of ICEEE*, Budapest, Hungary, 17-19 of November 2016.

Amuda O.S., Giwa A.A., Bello I.A., Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon, *Biochem. Eng. J.*, 2007, **36**, 174–181.

Annadurai G., Juang R.S., Lee D.J., Adsorption of Heavy Metals from Water Using Banana and Orange Peels, *Water Sci. Technol.*, 2003, **47**(1), 185–190.

Argun M.E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M., Heavy Metal Adsorption by Modified Oak Sawdust: Thermodynamics and Kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **141**, 77–85.

Arslan, F., Fındık Kabuğu ve Ceviz Kabuğunun Pirolyzi ile Biyokömür Üretimi ve Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Gideriminde Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum, 2018, 542131.

Aslan A., Badem Kabuğu ve Kayısı Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Sabit Yataklı Kolonda Adsorpsiyon ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2020, 615220.

ASTM 2866-94, Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2004.

ASTM D4607-94, Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Number, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2006.

Ayu Haslija A., Abdulrazzak R., Treatment of laundry wastewater using chemically treated sugarcane bagasse, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, **463**, 012076.

Babajanzadeh B., Sherizadeh S., Ranji H., Detergents and Surfactants: A Brief Review, *Journal of Science*, 2019, **3**(3): 94-99.

Bajpai D., Tyagi V. K., Laundry Detergents: An Overview, *Journal of Oleo Science*, 2007, **56**(7), 327–340.

Balpetek G.F., Gülümser T., The Effects of Some Ingredients in the Structure of Household Laundry Detergents Over the Whiteness of Textile Materials, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2016, **22**(7), 597-604.

Banerjee M., Basu R.K., Das S.K., Cr(VI) Adsorption by A Green Adsorbent Walnut Shell: Adsorption Studies, Regeneration Studies, Scale-Up Design and Economic Feasibility, *Process Safety And Environmental Protection*, 2018, **116**, 693–702.

Baral S.S., Das N., Ramulu T.S., Sahoo S.K., Das S.N., Roy-Chaudhury G., Removal of Cr(VI) by Thermally Activated Weed *Salvinia Cucullata* in a Fixed-Bed Column, *Journal of Hazardous Materials.*, 2009, **161**, 1427–1435.

Bello M.M., Nourouzi M.M., Abdullah L.C., Tertiary Treatment of Biologically Treated POME in Fixed-Bed Column: Color and COD Removal, *Advances in Environmental Biology*, 2014, **8**(3), 565-571.

Bhatnagar A., Sillanpää M., Witek-Krowiak A., Agricultural Waste Peels as Versatile Biomass for Water Purification: A Review, *Chemical Engineering Journal*, **270**, 244–271.

Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D. I., Reynel-Ávila H.E., *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, 1st ed., Springer Nature, Cham, 2017.

Braga J.K., Varesche M.B.A., Commercial Laundry Water Characterisation, *Am. J. Anal. Chem.*, 2014, 05, 8-16.

Brown P., Atly Jefcoat I., Parrish D., Gill S., Graham E., Evaluation of the Adsorptive Capacity of Peanut Hull Pellets for Heavy Metals in Solution, *Advances in Environmental Research*, 2000, **4**(1), 19–29.

Buss M.V., Ribeiro E.F., Schneider I.A.H., Tratamento Dos Efluentes de Uma Lavanderia Industrial: Avaliação da Capacidade de Diferentes Processos de Tratamento, *Revista de Engenharia Civil IMED*, 2015, **2**(1): 2-10.

Charola S., Yadav R., Das P., Maiti S., Fixed-Bed Adsorption of Reactive Orange 84 Dye Onto Activated Carbon Prepared from Empty Cotton Flower Agro-Waste, *Sustainable Environment Research*, DOI:10.1016/j.serj.2018.09.003.

Chen S., Wei Z., Qi X., Dong L., Guo Y.G., Wan L., Li L., Nanostructured Polyaniline-Decorated Pt/C@PANI Core-Shell Catalyst with Enhanced Durability and Activity, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(32), 13252–13255.

Cheng K.C., Khoo Z.S., Lo N.W., Tan W.J., Chemmangattuvalappil N.G., Design and Performance Optimisation of Detergent Product Containing Binary Mixture of Anionic-Nonionic Surfactants, *Heliyon: A Cell Press journal*, 2020, **6**(5), 2405-8440.

Çeltikli Okyay D., Anyonik ve Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Toprak Ortamında Parçalanabilirliklerinin Tarla Koşullarında Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 2013, 332318.

Dalkılınç M., Düşük Maliyetli Biosorbent ile Sabit Yataklı Kolonda Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 Boyar Maddelerin Giderimi ve Atılım Eğrilerinin Modellemesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2015, 392161.

Demirbaş Ö., Viktorya Mavisinin Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2001, 112646.

Dimoglo A., Veli S., Gönenç P., Endüstriyel Çamaşırhanelerde Atıksuyun Geri Kazanımına Yönelik Arıtım Süreçlerinin Geliştirilmesi, *TÜBİTAK Öncelikli Alanlar Araştırma ve Geliştirme Programı*, 115Y797, 1-195, 2019.

Dwivedi C.P., Sahu J.N., Mohanty C.R., Mohan B.R., Meikap B.C., Column Performance of Granular Activated Carbon Packed Bed for Pb(II) Removal, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **156**(1-3), 596-603.

El Messaoudi N., El Khomri M., Dbik A., Bentahar S., Lacherai A., Bakiz B., Biosorption of Congo Red in a Fixed-Bed Column From Aqueous Solution Using Jujube Shell: Experimental And Mathematical Modeling, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**(4), 3848-3855.

Fathima N.N., Aravindhan R., Rao J.R., Nair B.U., Solid Waste Removes Toxic Liquid Waste: Adsorption of Chromium(VI) by Iron Complexed Protein Waste, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(8), 2804-2810.

Foo, K.Y., Hameed B.H., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Sunflower Seed Oil Residue Via Microwave Assisted K₂CO₃ Activation, *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 9794-9799.

Fu Y., Viraraghavan T., Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: A Review, *Bioresource Technology*, 2001, **79**(3), 251-262.

Fung H., Wibowo C., Ng K.M., Product-centered Process Synthesis and Development: Detergents Chemical Product Design, Editors: Gani R., NG K.M., Dam-Johansen K., *Chemical Product Design: Toward a Perspective Through Case Studies*, 1st ed., Elsevier Science, New York, 239-274, 2007.

Ghorai S., Pant K.K., Investigations on the Column Performance of Fluoride Adsorption by Activated Alumina in A Fixed-Bed, *Chemical Engineering Journal*, 98(1-2), 165-173.

Gupta V.K., Ali I., Removal of Lead and Chromium from Wastewater Using Bagasse Fly Ash: A Sugar Industry Waste, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **271**(2), 321-328.

Güler M., Düşük Maliyetli Çevre Dostu Bir Adsorbent Olarak Tarçın Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Anyonik ve Katyonik Boyaların Giderilmesi için Adsorpsiyon Yöntemlerinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2019, 546359.

Gündoğdu A., Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010, 270654.

Güngör C., Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010, 283104.

Gürses M., Çamaşır Makinelerinde Durulama Performansı Ölçüm Metodu Oluşturma Yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014, 363604.

Han R., Wang Y., Zhao X., Xie F., Cheng J., Tang M., Adsorption of Methylene Blue By Phoenix Tree Leaf Powder in a Fixed-Bed Column: Experiments and Prediction of Breakthrough Curves, *Desalination*, 2009, **245**, 284-297.

Ince M., Ince O.K., Asam E., Önal A., Using Food Waste Biomass as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatmentf Cu(II) Removal, *Atomic Spectroscopy*, 2017, **38**(5), 142- 148.

Kandasamy J., Vigneswaran S., Hoang T.T.L., Adsorption and Biological Filtration in Wastewater Treatment, Water and Wastewater Treatment Technologies, *Encyclopedia of Life Support Systems(EOLSS)*, 2009.

Karimi S., Yarakı M.T., Karri R.R., A Comprehensive Review of the Adsorption Mechanisms and Factors Influencing the Adsorption Process from the Perspective of Bioethanol Dehydration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, **107**, 535–553.

Kogawa A.C., Cernic B.G., do Couto L.G.D., Salgado H.R.N., Synthetic detergents: 100 Years of History, *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2017, **25**(6), 934–938.

Krishnani K.K., Meng X., Christodoulatos C., Boddu V.M., Biosorption Mechanism of Nine Different Heavy Metals onto Biomatrix from Rice Husk, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **153**(3), 1222–1234.

Kumaş C., Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Elde Edilmesinde Fosforik Asit ve Bor Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 2015, 398568.

Kummarakuntla V., Color Removal of Dye and Milk Wastewater Using Peanut Hull by the Process of Adsorption and Micro-Filtration, Bachelor of Thesis, Cleveland State University, College of Engineering, Ohio, 2018.

Kutmen Y., Deterjan İçeren Bir Atık Sudan Lineer Alkil Sülfonat' ın (LAS) Aktif Karbonla Adsorbsiyonu ile Temizlenmesi ve Aktif Karbonun Rejenerasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1989.

Latif W.M.M., Fixed Bed Adsorption for Wastewater Treatment, Bachelor of Thesis, Universiti Malaysia Pahang, Faculty of Chemical-Natural Resources Engineering, Pahang, 2012.

Levey M., The Early History of Detergent Substances: A Chapter in Babylonian Chemistry, *Journal of Chemical Education*, 1954, **31**(10), 521.

Li H., Liu L., Cui J., Cui J., Wang F., Zhang F., High-Efficiency Adsorption and Regeneration of Methylene Blue and Aniline onto Activated Carbon from Waste Edible Fungus Residue and Its Possible Mechanism. *Royal Society of Chemistry*, 2020, **10**(24), 14262–14273.

Li F., Wichmann K., Otterpohl R., Review of the Technological Approaches for Grey Water Treatment and Reuses, *Science of The Total Environment*, 2009, **407**(11), 3439–3449.

Li W., Yue Q., Tu P., Ma Z., Gao B., Li J., Xu X., Adsorption Characteristics of Dyes in Columns of Activated Carbon Prepared from Paper Mill Sewage Sludge, *Chem. Eng. J.*, 2011, **178**, 197–203.

Li, X.S., Lu J.F., Li Y.G., Liu J.C., Studies on UNIQUAC and SAFT Equations for Nonionic Surfactant Solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, **153**(2), 215–229.

Lim J.C., Phase Equilibrium, Dynamic Behavior and Detergency in Surfactant Systems, Rice University, Doctor of Philosophy, Texas, 1991, 9136045.

Martín M., Martínez A., A methodology for Simultaneous Process and Product Design in the formulated Consumer Products Industry: The Case Study of the Detergent Business, *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, **91**(5), 795–809.

Moon D.K., Yun J.Y., Osakada K., Kambara T., Yamamoto T., Synthesis of Random Copolymers of Pyrrole and Aniline by Chemical Oxidative Polymerization, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2007, **464**(1), 177–185.

Mousavi S.A., Khodadoost F., Effects of detergents On Natural Ecosystems and Wastewater Treatment Processes: A Review, *Environmental Science and Pollution Research*, DOI:10.1007/s11356-019-05802-x

Nasar A., Mashkoor F., Application of Polyaniline-Based Adsorbents for Dye Removal from Water and Wastewater: A Review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**, 5333–5356.

Nicolaidis C., Vyrides I., Closing the Water Cycle for Industrial Laundries: An Operational Performance and Techno-Economic Evaluation of A Full-Scale Membrane Bioreactor System, *Resources, Conservation and Recycling*, 2014, **92**, 128–135.

O’Connell D.W., Birkinshaw C., O’Dwyer T.F., Heavy Metal Adsorbents Prepared from the Modification of Cellulose: A Review, *Bioresour. Techno.*, 2008, **99**, 6709–6724.

Özan K., Açıkalın Ç., Gül D.Ü., Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit (LABSA) İçeren Sentetik Atıksuyun Membran Biyoreaktör (MBR) Sisteminde Arıtımı, *3rd International Symposium on Environment and Morality (ISEM)*, Alanya, Turkey, 4-6 Kasım, 2016.

Özdemir U., Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat'ın (Sdbs) Adsorpsiyonunda Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 301646.

Patel H., Fixed-bed column Adsorption Study: A Comprehensive Review, *Applied Water Science*, 2019, **9**(3), 1-17.

Petrova Y.S., Pestov A.V., Neudachina L.K., Removal of Metal Ions in Fixed Bed from Multicomponent Solutions Using N-(2-Sulfoethyl) Chitosan-Based Sorbents Separation, *Separation Science and Technology*, 2016, **51**, 1437–1445.

Pham T.T., Wastewater of Industrial Laundry, Bachelor's Thesis, Tampere University of Applied Sciences, Institute of Science, Finland, 2020.

Pilli S.R., Goud V.V., Mohanty K., Biosorption of Cr(VI) on Immobilized Hydrilla verticillata in a Continuous Up-Flow Packed Bed: Prediction of Kinetic Parameters and Breakthrough Curves, 2012, **50**(1–3), 115–124.

Polat İ., Sabit Yataklı Kolonda Şeftali Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2019, 604133.

Puchta R., Cationic Surfactants in Laundry Detergents and Laundry After Treatment Aids, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1984, **61**(2), 367–376.

Qiang J., Yu Z., Wu H., Yun D., Polyaniline Nanofibers Synthesized by Rapid Mixing Polymerization, *Synthetic Metals*, 2008, **158**(13), 544-547.

Ramcharan T., Bissessur A., Electrocoagulative and Biological Treatment of Laundry Wastewater, Editors: Farooq R., Ahmad Z., *Biological Wastewater Treatment and Resource Recovery*, 1st ed., IntechOpen, Rijeka Croatia, 180-194.

Rashed M.N., Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater, *IntechOpen*, DOI: 10.5772/54048.

Rouf S., Nagapadma M., Modeling of Fixed Bed Column Studies for Adsorption of Azo Dye on Chitosan Impregnated with a Cationic Surfactant, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2015, **6**(2), 538-544.

Sablayrolles C., Montréjaud Vignoles M., Silvestre J., Treilhou M., Trace Determination of Linear Alkylbenzene Sulfonates: Application in Artificially Polluted Soil: Carrots System. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 1-6.

Saka C., BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, Iodine Number Analysis and Preparation of Activated Carbon from a corn Shell by Chemical Activation with ZnCl_2 , *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, **95**, 21-24.

Salvador F., Martin-Sanchez N., Sanchez-Hernandez R., Sanchez-Montero M.J., Izquierdo C., Regeneration of Carbonaceous Adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, **202**, 277-296.

Sayın Z.E., Kumaş C., Ergül B., Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2016, **16**(2), 409-419.

Schouten N., Re-use of Laundry Rinsing Water by Low Cost Adsorption Technology, Doctor of Philosophy, Eindhoven University of Technology, Institute of Science, Eindhoven, 2009.

Sen T.K., Mahajan S., Khilar K.C., Colloid-Associated Contaminant Transport in Porous Media: 1. Experimental Studies, *AIChE Journal* 2002, **48**(10), 2366 - 2374.

Seredych M., Charnas B., Jabłońska-Pikus T., Gierak A., Preparation of Synthetic Carbon Adsorbents and Investigation on Porous Structure of Obtained Adsorbents with as Method, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **82**(1), 165-172.

Seyed Hosseini N., Fatemi S., Experimental Study and Adsorption Modeling of COD Reduction by Activated Carbon for Wastewater Treatment of Oil Refinery, *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, 2013, **32**(3), 81-89.

Singh N.B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna, Water Purification by Using Adsorbents: A Review, *Environmental Technology & Innovation*, 2018, **11**, 187-240.

Siswoyo E., Utari A.W., Mungkari L.G.N., Adsorption Combined Phytoremediation System for Treatment of Laundry Wastewater, *MATEC Web of Conferences*, 2019, **280**, 05002.

Sizirici B., Yildiz I., Removal of Organics and Metals in Fixed Bed Using Gravel and Iron Oxide Coated Gravel, *Results in Engineering*, 2020, **5**, 100093.

Smith V.H., Tilman G.D., Nekola J.C., Eutrophication: Impacts of Excess Nutrient Inputs on Freshwater, Marine, and Terrestrial Ecosystems, *Environmental Pollution*, 1999, **100**(1-3), 179-196.

Smulders E., *Laundry detergents*, 3527600450, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

Smulders E., Von Rybinski W., Sung E., Rahse W., Steber J., Wiebel F., Nordskog A., Laundry Detergents, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007, DOI: 10.1002/14356007.a08_315.pub2.

Sostar Turk S., Petrinic I., Simoncic M., Laundry Wastewater Treatment Using Coagulation And Membrane Filtration, *Res. Conserv. Recycl.*, 2005, **44** (2) 185-196.

Srivastava N.K., Majumder C.B., Novel Biofiltration Methods for the Treatment of Heavy Metals from Industrial Wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **151**(1), 1–8.

St. Laurent J.B., De Buzzaccarini F., De Clerck K., Demeyere H., Labeque R., Lodewick R., Van Langenhove L., Laundry Cleaning of Textiles. *Elsevier B.V.*, 2007, 57–102.

Sun K., Jiang J.C., Xu J.M., Chemical Regeneration of Exhausted Granular Activated Carbon Used in Citric Acid Fermentation Solution Decoloration, *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering(IJCCE)*, 2009, **28**(4), 79-83.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, *T.C. Resmi Gazete*, Sayı: 25687, 2004.

Swartz C.D., Swanepoel G., Welz P.J., Muanda C., Bonga A., NATSURV 8: Water and Wastewater Management in the Laundry Industry, *Water Research Commission*, TT 703/16, 1-48, 2017.

Şamdan C.A., Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi, Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2013, 348594.

Şentürk I., Alzein M., Acidic Dye Removal from Aqueous Solution in Continuous System Column Using Pistachio Shells Activated with H₂SO₄, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering.*, 2019, **19**, 697–708.

Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H., Adsorption of Basic Dye Using Activated Carbon Prepared from Oil Palm Shell: Batch and Fixed Bed Studies, *Desalination*, 2008, **225**, 13-28.

Tripathi S., Brown D.G., Effects of Linear Alkylbenzene Sulfonate on the Sorption of Brij 30 and Brij 35 onto Aquifer Sand, *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(5), 1492-1498.

URL-1: https://cleaning.loveknow.com/Laundry_Detergent_History/ (Ziyaret Tarihi: 17 Kasım 2020).

URL-2: <https://www.biolinscientific.com/blog/what-is-critical-micelle-concentration/> (Ziyaret Tarihi: 18 Kasım 2020).

URL-3: <https://sites.google.com/site/bcpnano1/standard-1/Micelle-Formation> (Ziyaret Tarihi: 10 Aralık 2020).

URL-4: <https://www.hunker.com/13422706/fillers-used-in-laundrydetergents/> (Ziyaret Tarihi: 21 Ekim 2020).

URL-5: https://en.wikipedia.org/wiki/Fabric_softener/ (Ziyaret Tarihi: 17 Ekim 2020).

URL-6: <http://www.eniscuola.net/en/2016/11/03/what-is-eutrophication-causes-effects-and-control/> (Ziyaret Tarihi: 7 Aralık 2020).

URL-7:<https://www.ahmetsamsunlu.com/2016/08/suvecevre/membran-bioreaktorlere-genel-bir-bakis/> (Ziyaret Tarihi: 25 Kasım 2020).

URL-8:<https://rekain.com/service/ultrafiltration-membrane> (Ziyaret Tarihi: 25 Kasım 2020).

URL-9:<https://www.tib.eu/en/search/id/tema%3ATEMA20080902319> (Ziyaret Tarihi: 26 Ekim 2020).

URL-10:<https://inovatifkimyadergisi.com/labsa> (Ziyaret Tarihi: 5 Mayıs 2020).

URL-11:<https://cevre.files.wordpress.com/2009/01/deterjananyonikyuzeyaktif-madde-analiz-yontemi.pdf> (Ziyaret Tarihi: 15 Nisan 2020).

URL-12:<https://dosyalar.nevsehir.edu.tr/faf4cece7683915e407ab85fe24bfdef/deney-foyubirlestirilmis-hali.pdf> (Ziyaret Tarihi: 7 Nisan 2020).

Valizadeh S., Younesi H., Bahramifar N., Highly Mesoporous K_2CO_3 and KOH/Activated Carbon for SDBS Removal from Water Samples: Batch and Fixed-Bed Column Adsorption Process. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2016, **6**, 1–13.

Veli S., Isgoren M., Arslan A., Topkaya E., Gülümser Ç., Kurtkulak H., Belat B., Zeybek Ş., Zor S., Dimoglo A., Modeling of the Adsorption Process of Industrial Laundry Wastewaters with the Sunflower Seeds- Pyrrole- $FeCl_3$ Composite, *ICONST EST*, Prizren, Kosova, 26-30 August 2019.

Vergili I., Kaya Y., Gönder Z.B., Barlas H., Column Studies for the Adsorption of Cationic Surfactant onto an Organic Polymer Resin and a Granular Activated Carbon, *Water Environment Research*, 2010, **82**(3), 209–215.

Vijayaraghavan K., Jegan J., Palanivelu K., Velan M. Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution Using Crab Shell Particles in a Packed Bed Up-Flow Column, *J. Hazard. Mater.*, 2004, **113**, 223–230.

Wang L., Shi C., Pan L., Zhang X., Zou J.J., Rational Design, Synthesis, Adsorption Principles and Applications of Metal Oxide Adsorbents: A Review, *Nanoscale*, DOI: 10.1039/C9NR09274A.

Williams J.J., Formulation of Carpet Cleaners, Editors: Johansson I., Somasundaran P., *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*, 1st ed., Elsevier Science, New York, 103–123, 2007.

Witek-Krowiak A., Szafran R.G., Modelski S., Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions onto Peanut Shell as A Low-Cost Biosorbent, *Desalination*, 2011, **265**(1-3), 126–134.

Woodard F., *Industrial Waste Treatment Handbook*, 1st ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.

Xu Z., Cai J., Pan B., Mathematically Modeling Fixed-Bed Adsorption in Aqueous Systems, *Journal of Zhejiang University Science A (Applied Physics & Engineering)*, 2013, **14**(3), 155–176.

Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., Fixed-bed Dynamic Column Adsorption Study of Methylene Blue (MB) onto Pine Cone, *Desalination Water Treat.*, 2015, **55**(4), 1026–1039.

Yahya M.A., Mansor M.H., Zolkarnaini W.A.A.W., Rusli N.S., Aminuddin A., Mohamad K., Ozair L.N., A Brief Review on Activated Carbon Derived from Agriculture by Product, *AIP Conference Proceedings*, Negeri Sembilan, Malaysia, 2018.

Yang J., Qiu K., Preparation of Activated Carbons from Walnut Shells Via Vacuum Chemical Activation and Their Application for Methylene Blue Removal, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **165**(1), 209–217.

Yang T., Lua A.C., Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells by Physical Activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **27**(2), 408–417.

Yargeau V., Water and Wastewater Treatment: Chemical Processes, Editor: Zeman F., *Metropolitan Sustainability*, 1st ed., Woodhead Publishing, 2012, 390–405.

Yıldız A., Reaktif Azo Boyanın Kitosan ile Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2008, 233164.

Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S.S., Dorris K.L., The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption Removal of Copper, *J. Hazard. Mater.*, 2000, **80**(1-3), 33–42.

Yu Y., Zhao J., Bayly A.E., Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, **16**(4), 517–527.

Zeybek Ş., Ceviz Kabuğundan Aktif Karbon Eldesi ve Adsorpsiyon Yöntemi ile Fosfor Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2019, 592705.

Zhu C., Luan Z., Wang Y., Shan X., Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Adsorption on Granular Red Mud (GRM), *Sep. Purif. Technol.*, 2007, **57**(1), 161–169.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Veli S., Isgoren M., Arslan A., Topkaya E., Gülümser Ç., Kurtkulak H., **Belat B.**, Zeybek Ş., Zor S., Dimoglo A., Modeling of the Adsorption Process of Industrial Laundry Wastewaters with the Sunflower Seeds- Pyrrole-FeCl₃ Composite, *2nd International Conferences on Science and Technology, Engineering Science and Technology (ICONST-EST)*, 26-30 August 2019, Prizren, Kosovo.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve ortaöğretimini Sapanca İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini ise Sapanca Şehit Albay Güner Ekici Lisesi'nde tamamladı. 2012 yılında girdiği Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden 2017 yılında mezun oldu. 2018-2021 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimi aldı.