

Astrazon Black MBL boyasının yenilikçi bir adsorbent ile giderimi: Taguchi metodu ile işletme parametrelerinin optimizasyonu

The removal of Astrazon Black MBL with an innovative adsorbent: Optimization of operating parameters with Taguchi method

Elanur ADAR^{1*} 

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Artvin Çoruh Üniversitesi, Artvin, Türkiye.
aelanur@artvin.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 30.12.2019
Kabul Tarihi/Accepted: 01.09.2020

Düzeltilme Tarihi/Revision: 04.06.2020

doi: 10.5505/pajes.2020.34734
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Tekstil sanayisinde çeşitli boyalar kullanılmaktadır. Bu boyaların büyük kısmını da kararlı ve toksik olan azo boyaları oluşturmaktadır. Bu çalışmada azo boya gruplarından Astrazon Black MBL boyasının yenilikçi bir adsorbent ile giderimi araştırılmıştır. Adsorbentin verimi renk giderimi, oksidasyon ve redüksiyon potansiyeli (ORP), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer), pH ve iyon sayısı açısından ele alınmıştır ve elde edilen sonuçlar Taguchi metodu ile optimize edilmiştir. Çalışma sonucunda kullanılan yenilikçi adsorbent ile %98.4-%99.6 aralığında renk giderim verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası sıvı ürünlerin pH'ı 6.10-6.89 aralığında ve ORP 18.1 ve 64.2 mV aralığında ölçülmüştür. FTIR analizi sonuçlarından Astrazon Black MBL boyasının çok kararlı olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak çalışmada kullanılan adsorbent ile atığın başarılı bir şekilde değerlendirilebileceği gözlenmiştir. Ayrıca kullanılan adsorbent bir maliyete sahip olmadığı için işletme maliyetinin az olmasından dolayı maliyet açısından da yöntemin uygulanabilirliğini sağlamaktadır.

Anahtar kelimeler: Katyonik boya, Adsorpsiyon, Renk, ORP, FTIR.

Abstract

Various dyes are used in the textile industry. Azo dyes, stable and toxic, constitute the majority of these dyes. In this study, the removal of Astrazon Black MBL belonging to azo group with an innovative adsorbent was investigated. The efficiency of adsorbent was evaluated in terms of color removal, oxidation and reduction potential (ORP), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer), pH and ion count, and the results were optimized with Taguchi method. As a result of the study, color removal efficiency in the range of 98.4%-99.6% was obtained with the innovative adsorbent used. The pH and ORP of the liquid products after adsorption was measured in the range of 6.10-6.89 and in the range of 18.1-64.2 mV, respectively. From FTIR analysis results, Astrazon Black MBL dye was observed to be very stable. As a result, it was observed that waste can be evaluated successfully with adsorbent used in the study. In addition, since the adsorbent used does not have a cost, it provides the applicability of the method in terms of cost because the operating cost is low.

Keywords: Cationic dye, Adsorption, Color, ORP, FTIR.

1 Giriş

Tekstil, aşırı üretim ve tüketime sahip bir sektör olup çevre kirlenmesi açısından dikkate alınması gerekmektedir. Çünkü ağartma, boyama ve yıkama işlemlerinde boyarmaddeler, yüzey aktif maddeler, zehirli ve organik bileşikler, ağır metaller, sabun, deterjan, tuz gibi kirleticiler oluşan atık suda bulunmaktadır. Dünya genelinde tekstil endüstrisinde kullanılmak üzere yıllık 7-10*10⁵ ton boyarmaddenin üretildiği tahmin edilmektedir. 8 ton'luk bir üretime sahip tekstil sanayisinde 1.6 milyon m³lük su kullanıldığı ve yıllık olarak 2.8*10⁵ ton tekstil atık suyunun oluştuğu [1] ve kullanılan boyanın %15-20'si atık su ile deşarj edildiği tahmin edilmektedir [2]. Oluşan bu atık su ise değişen pH aralığı, farklı boyarmadde/renk, yüksek sıcaklık (50-70 °C) ve çeşitli organikler açısından oldukça kirlidir. Tehlikeli madde sınıfındaki boyarmaddeleri içeren tekstil atık sularının alıcı ortamlara (su ve toprak) verilmesi birçok tehlikeyi beraberinde getirmektedir. Sucul ortamda fotosentetik ve solumun aktivitesini olumsuz etkileyerek su ekosisteminin bozulmasına, estetik görünümün bozulmasına ve azo bağının indirgeyici bölünmesi ile toksik ürünlerin oluşabilmesine neden olmaktadır [3]. Dahası ışık geçirgenliğinin azalmasına ve

gazların çözünürlüğünün azalmasına neden olurlar [4]. Boyaların insanlara mutajenik ve kanserojenik etkisi vardır [3].

Sentetik boyalar başlıca üç grupta (katyonik, anyonik, noniyonik) olup bazık boyalar en büyük ve en kalıcı sınıfı oluşturur. Bazık boyalar azot atomlarının etrafındaki kromoforik sistem boyunca delokalize edilen katyonik yapılara sahiptir. İpek, yün, naylon ve akrilik boyamada yaygın şekilde kullanılırlar [5]. Yaygın şekilde kullanılmalarının sebepleri düşük enerji tüketimi, kolay kullanımı ve üretimi, yıkama sırasındaki yüksek stabilitesi (sıcaklığa, güneş ışığına vb.) ve renk çeşitliliğidir. Sülfö ve azo gruplarına sahip sentetik boyalar aynı zamanda ağır metalleri içermektedir. Bu sebeple de biyolojik ayrışmaya karşı dirençlidirler [6],[7]. Bu yapısal özellikleri ise ekosistem üzerinde endişeyi artırdıkları için çevreye salınmadan önce kontrolleri sağlanmalıdır [3].

Atık sudaki azo boyaların yönetiminde konvansiyonel arıtım prosesleri boyaların yapısal özelliklerinden dolayı yeterli olmamaktadır yani verim düşük olabilmektedir [6],[7]. İleri oksidasyon prosesleri bu boyaların verimli giderimini sağladığı ifade edilmiştir. Fiziksel/fizikokimyasal bir yöntem olan adsorpsiyon da bir ileri oksidasyon prosesidir. Mekanizması kirletici ve adsorbent üzerindeki etkileşim sonucu yüzeye tutunma ve oksidasyona dayanmaktadır. Adsorpsiyon prosesi de diğer yöntemler gibi avantajlar yanısıra dezavantajlara da

*Yazışılan yazar/Corresponding author

sahiptir. En önemli dezavantajı adsorbentin ekonomik olmaması ve kullanılmış adsorbentin bertaraf gerektirmesidir. Adsorpsiyonda çok çeşitli kirleticinin giderimini sağlayan yüksek aktiviteye sahip olan aktif karbon yerine ekonomik ve yüksek verim sağlayan adsorbentlerin kullanımı sistemin işletme maliyeti açısından çok önemlidir. Adsorpsiyon, rengi atık sudan uzaklaştıran az sayıdaki arıtma yöntemlerinden biridir [8]. Bu sebeple de adsorpsiyon ile ilgili çeşitli çalışmalar [9]-[13] yürütülmüştür. Farklı üretim veya arıtım proseslerinden oluşan atıklar da adsorbent olarak değerlendirilmektedir. Örneğin bitkisel atıklar, atık suların arıtımı sonucu oluşan arıtma çamuru vb. farklı kirleticilerin giderimi için tercih edilmektedir.

Bu çalışmanın amacı bazik boya olan Astrazon black MBL'in adsorpsiyon yöntemi ile giderimini pH, adsorbent miktarı, boya konsantrasyonu ve reaksiyon süresi işletme şartlarında incelemek ve optimize etmektir. Adsorbent olarak arıtım sonrası oluşan atığın değerlendirilmesi dikkate alınmıştır. Kullanılan adsorbent kentsel atık suların arıtımı sonucu oluşan arıtma çamurunun 250 bar ve 450 °C'de süperkritik su gazifikasyon sisteminde bertaraf edildikten sonra oluşan katı ürün kullanılmıştır. Farklı işletme şartlarında sistemin verimliliği renk, oksidasyon-indirgeme potansiyeli (ORP), pH ve FTIR parametreleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, Taguchi yöntemi ile optimize edilmiş ve regresyon analizi gerçekleştirilmiştir.

2 Materyal ve metot

2.1 Materyaller

Çalışmada kullanılan Astrazon Black MBL 300 % (AB) tekstil boyar maddesi DyStar A.Ş.'den temin edilmiştir ve temin edildiği gibi kullanılmıştır. 1 g/L stok çözelti hazırlanmıştır. AB boyasında dalga boyunu belirlemek için spektrum taraması ve organik içeriğini belirlemek için kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizi gerçekleştirilmiştir. AB'nin dalga boyu ve KOİ değeri sırasıyla 613 nm ve 3340 mg/L'dir. 800 mg/L AB boyasının pH, ORP ve iyon sayısı sırasıyla 4.18, 174.6 mV ve 1.08×10^{-3} mol/L olarak ölçülmüştür.

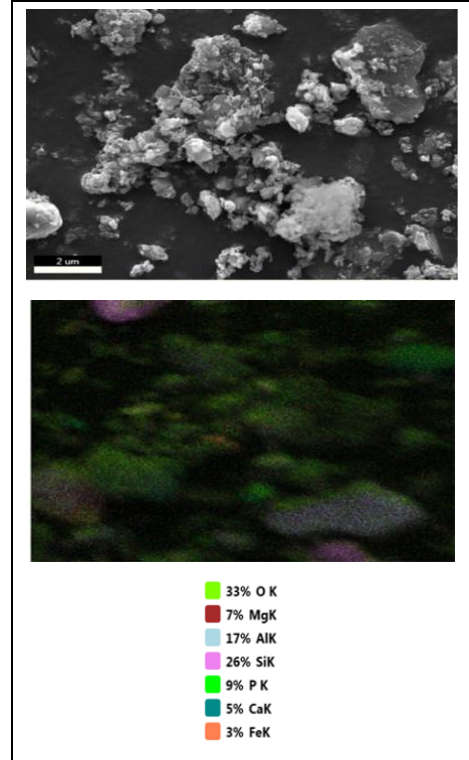
pH ayarı için 0.1 N NaOH ve 0.1 N H₂SO₄ (Carlo Erba, %99 saflık), ve tuz etkisini çalışmak için NaCl (Sigma Aldrich, %99.5 saflık) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar laboratuvar kalitesinde olup gerekli çözeltilerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan adsorbent, Paşaköy atıksu arıtma tesisinden temin edilen arıtma çamurunun süperkritik şartlarda işletilmesinden (%1 katı madde içeriği, 250 bar, 450 °C, katalist ilavesi yok) oluşan katı üründür. Süperkritik su gazifikasyon sistemi etkin bir arıtma ya da bertaraf yöntemidir. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta işletilmesinden dolayı yaygın şekilde kullanılan yakma yöntemine kıyasla ekonomik fakat atık için kullanılan düzenli depolama ya da atıksu için kullanılan aktif çamur sistemlerinden pahalıdır. Bu teknoloji, atık ya da atıksuları susuzlaştırma gerektirmeksizin kısa sürede yüksek verimde arıtılmasını/bertarafını sağlarken aynı zamanda %50'nin üzerinde H₂ gazı elde edilebilmektedir [14]. Önceki çalışmada kullanılan arıtma çamuru, Paşaköy atıksu arıtma tesisi kurutma ünitesinden temin edilen bir çamur olup pH, iletkenlik ve uçucu katı madde içeriği sırasıyla 5.84, 1939 µS/cm ve %57.4'tür. Daha detaylı özellikleri önceki çalışmamızda verilmiştir [14]. Arıtma çamurunun süperkritik su gazifikasyon sisteminde gazlaştırıldıktan sonra oluşan katı ürün, atık olarak değerlendirilmektedir ve henüz faydalı

kullanımı ile ilgili çalışma yoktur. Gazlaştırma sonrası oluşan katı ürün 105 °C'de 2 sa. kurutulmuştur. Başka bir ön işlem uygulanmamıştır. Adsorbentin pH, ORP ve iyon sayısı sırasıyla 6.92; 16.8 mV ve 5.19×10^{-1} mol/L olarak ölçülmüştür.

2.2 Metotlar

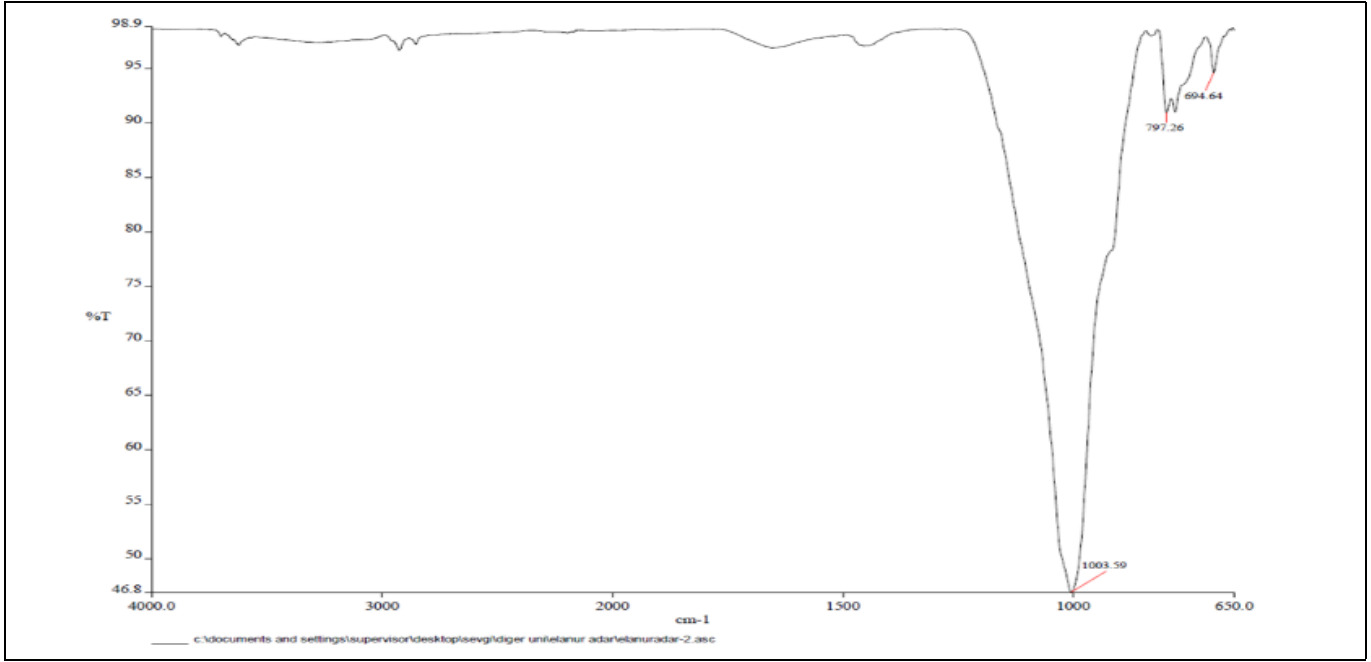
Boya çözeltilisinin spektrum taraması, KOİ ve renk analizleri Spectroquant Prove 300 Spectrophotometer (Merck) ile gerçekleştirilmiştir. pH, ORP ve iyon sayısı ölçümleri Mettler Toledo Seven Compact marka pH metre ile ölçülmüştür. KOİ analizleri APHA 5220-D metoduna göre gerçekleştirilmiştir [15]. Adsorbentin fonksiyonel gruplarını, yüzeyel ve gözenek boyutu, yüzey alanı gibi fiziksel özelliklerini belirlemek için Fourier Transform Infrared Spectrometer-Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) 4000-650 cm⁻¹ aralığında Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı ile, Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Analysis (SEM-EDAX) Zeiss EVO LS10 cihazına bağlı EDS dedektörü (EDAX Element EDS dedektörü) cihazı ile ve Brunauer, Emmett and Teller (BET) analizleri Micromeritics ASAP 2020 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, hem AB boyasında hem de adsorpsiyon sonrası sıvı ürünlerde fonksiyonel gruplardaki değişimi belirlemek için FTIR-ATR analizleri gerçekleştirilmiştir. AB boyasında gerçekleştirilen SEM-EDAX analizi sonucunda adsorbentin gözenekli yapıda olduğu ve %33 oksijen (O), %7 magnezyum (Mg), %17 alüminyum (Al), %26 silisyum (Si), %9 fosfor (P), %5 kalsiyum (Ca) ve %3 demir (Fe) içerdiği belirlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Adsorbentin SEM-EDAX analizi sonuçları.

Figure 1. Adsorbent SEM-EDAX analysis results.

FTIR-ATR analizi sonucunda başlıca 3 pik oluşmuştur (Şekil 2). Bu pikler parmak izi bölgesinde; 1003.59 cm⁻¹, 797.26 cm⁻¹ ve 694.64 cm⁻¹'de oluşmuştur. Bu pikler sırasıyla 600-800 cm⁻¹ ve 1000-1400 cm⁻¹ aralığındaki pikler alkil halit grubundaki C-Ci bağına ve C-F bağına atfedilebilir.



Şekil 2. Adsorbentin FTIR-ATR analizi sonuçları.

Figure 2. Adsorbent FTIR-ATR analysis results.

Ayrıca, 675-1000 cm^{-1} arası pikler alken grubundaki=C-H bağına da atfedilebilir. BET analizi ile yüzey alanı $40.3006 \pm 0.1415 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacmi $0.065694 \text{ cm}^3/\text{g}$, mikro gözenek hacmi $0.010652 \text{ cm}^3/\text{g}$, gözenek aralığı 1.7-300 nm (0.17-30 Å), ve ortalama gözenek genişliği 6.52045 nm (0.62 Å) olarak ölçülmüştür. Adsorbent, mikropor ve mezopordan oluşmaktadır. BET sınıflandırmasına göre, adsorbentin adsorpsiyon izoterminin tipik J şekilli Tip III izoterm tipine uygun olduğu belirlenmiştir. Tip III izotermi, adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçük olduğu hallerde görülür ve nadiren rastlanır. Tip III izotermi basınç eksenine göre dış bükeydir. Sınırsız çok katmanlı oluşum süreci ve Langmuir modelinden büyük sapma gösterir. Adsorbe edilmiş moleküller arasındaki yanıl etkileşimler, adsorbent yüzeyi ve kirlenici arasındaki etkileşimlere kıyasla güçlüdür. Adsorbent yüzeyi, aynı bölgelerle karakterize edilir.

2.3 Kesik ölçekli sistem

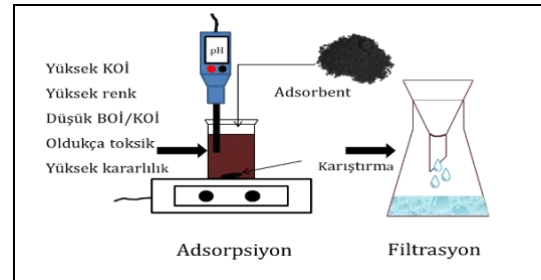
Literatür taraması sonucunda dikkate alınan işletme parametrelerinin en etkili olan seviyeleri seçilmiştir. Taguchi ile oluşturulmuş deney şartları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Deneysel şartlar.

Table 1. Experimental conditions.

Numune	Adsorbent g	Boya Konsantrasyonu mg/L	pH	Reaksiyon Süresi dk.
1	1	125	3	45
2	1	250	7	90
3	1	500	10	180
4	2	125	7	180
5	2	250	10	45
6	2	500	3	90
7	3	125	10	90
8	3	250	3	180
9	3	500	7	45

Uygun oranda seyreltilen boya karışımından 50 mL, 250 mL'lik erlene alınmıştır. pH ayarı, uygun adsorbent miktarı ilave edildikten sonra 120 rpm karıştırma hızında uygun sürede oda sıcaklığında çalıştırılmıştır. Çalışma sonucunda 0.45 μm 'lik filtreden süzölmüştür ve ilgili deneyler yürütülmüştür. Çalışmada kullanılan sistem Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Çalışmada kullanılan sistem.

Figure 3. The system used in the study.

Zaman ve maliyet açısından daha az deney yapma prensibine dayanan yöntemlerden biri Japon Bilim adamı Genichi Taguchi'nin geliştirmiş olduğu "Taguchi Yöntemi"dir [16]. Çıkış değerleri (örneğin giderim verimleri), sinyal/gürültü oranına (S/N) dönüştürülerek değerlendirilir. S/N oranındaki S ve N sırasıyla sinyal faktörünü ve gürültü faktörünü ifade eder. Sinyal faktörü, sistemden alınan gerçek değeri ifade ederken gürültü faktörü, deney tasarımına katılmayan ancak deneyin sonucunu etkileyen faktörleri ifade eder. Gürültü kaynakları, elde edilen performans karakteristiklerinin hedef değerden sapmasına neden olan değişkenlerdir. Böylece, S/N oranındaki gürültü faktörlerini ifade eden N değeri ne kadar küçük olursa, istenen hedef değere o kadar yakın olur. Bu analizin amacı S/N oranını en üst ya da en alt düzeye çıkarmaktır. Literatürde birçok S/N oranı vardır. Ancak, bu çalışmada Nussetli için "en iyi" (1) kriteri kullanılmıştır [17].

$$S/N = -10 * \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right] \quad (1)$$

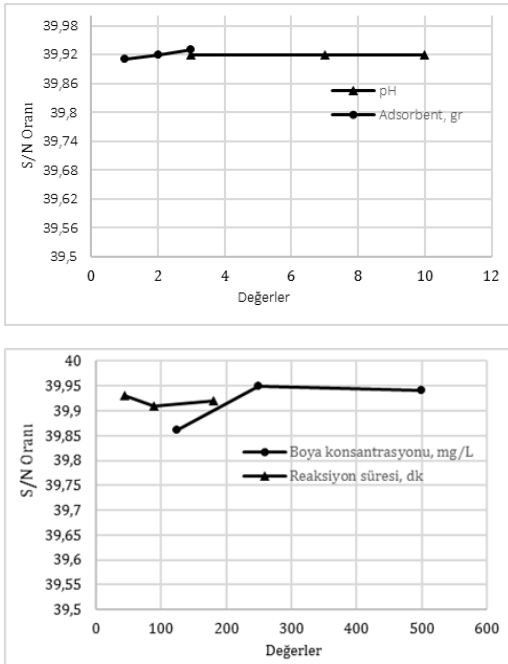
Burada; y_i , performans karakteristik değerini (Nusselt sayısı), n ise y değerlerinin sayısını belirtir.

Taguchi metodu ile optimizasyon ve istatistiksel analizler, Minitab 18 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Verilere, tek yönlü varyans analizi yapılmıştır. Taguchi metodu, ortogonal dizileri kullanan bir deney tasarımıdır. Bu çalışmada 4 işletme parametresi dikkate alınmıştır; ve hepsi 3 seviyeden oluşan L9 ortogonal dizisi (3^4) ve en büyük en iyidir yaklaşımı kullanılmıştır.

3 Sonuçlar

3.1 Renk giderim verimine işletme parametrelerinin etkisi

Adsorpsiyon ile renk giderimi farklı pH, adsorbent miktarı, yüksek boya konsantrasyonu ve reaksiyon sürelerinde incelenmiştir ve Taguchi metodu ile elde edilen S/N oranları Şekil 4'te verilmiştir. Renk giderimi için en büyük en iyi yaklaşımı kullanıldığı için Şekil 4'teki en yüksek veriler optimum değerlerdir. Üç farklı pH değerinde (3-7-10) çalışmalar yürütülmüştür. Fakat pH'nın renk giderim verimi üzerine hiç etkisi olmamıştır. Bu durum, tekstil atıksuları ve bunun gibi değişken pH içeriğine sahip atıksular için bir avantajdır. pH, adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli bir parametredir. Literatürdeki boya giderimi ile ilgili çalışmalarda genellikle nötre yakın ya da alkali şartların etkili olduğu belirtilmiştir [18]. Fakat bu çalışmada böyle bir etki görülmemiştir. Bu kullanılan adsorbentin özellikleri (örneğin nadir görülen BET III tip izotermi, pH vb.) ile ilgili olabilir. pH'nın etkisinin olmamasının bir diğer sebebi de yüksek sıcaklığa maruz kalmış bir adsorbentin kullanılmış olması olabilir.



Şekil 4. İşletme parametrelerinin S/N oranları.

Figure 4. S/N ratios of operating parameters.

Adsorbent miktarı arttıkça renk giderim veriminde azda olsa bir artış olmuştur. Artan adsorbent miktarı ile yüzey alanı ve aktif yüzeylerin artması ile verimin artması beklenen bir durumdur [19]. Adsorbent miktarının 1 g'dan 3 g'a artırılması büyük bir değişime neden olmamıştır. Bu da adsorbentin çok aktif olmadığını göstermektedir. Ayrıca, yüksek miktarda adsorbentin kullanılması sonucunda, adsorbent partikülleri arasındaki mesafeler azalabilmekte ve böylece birçok aktif bölgeye bağlanma olamamaktadır. Kümelenme, üst üste binme ve aşırı kalabalık gibi partiküller arasındaki etkileşimler yüksek adsorbent konsantrasyonunda meydana gelebilir ve toplam yüzey alanında azalmaya yol açabilir [20].

Üç farklı reaksiyon süresinde de renk gideriminde büyük bir değişim gözlenmemiştir. Çalışmada kullanılan adsorbentin çok aktif olmadığını, aktif bölgelerinde 45 dk.'da doygunluğa ulaştığını göstermektedir. Çok aktif bir adsorbent olsa idi süre arttıkça giderim verimi az da olsa liner bir artış gösterirdi.

Boya konsantrasyonu AB'nin renk gideriminde en önemli etkiye neden olmuştur. Gerçek tekstil atıksuyunu temsil etmek için yüksek konsantrasyon aralığında (125-500 mg/L) çalışmalar yürütülmüştür. Boya konsantrasyonu arttıkça verim artmıştır. En yüksek S/N değeri 250 mg/L'de elde edilmiştir. Artan boya konsantrasyonu ile verimin artması kütle transferinin itici bir güç olduğunu göstermektedir [9]. Bu durumu etkileyen en önemli faktörde kullanılan adsorbentin olduğu söylenebilir. 250 mg/L'den 500 mg/L'ye arttığında az da olsa azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi de hem adsorbentin aktifliği ile ilgili hem de boya moleküllerinin artan rekabeti olduğu söylenebilir.

Farklı işletme şartları için adsorpsiyon kapasitesi 3.3-39.8 mg/g aralığında değişmiştir. 7 No.lu numune için 3.3 mg/g iken 3 No.lu numunede 39.8 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu numunelerin aynı pH'da farklı adsorbent miktarı, boya konsantrasyonu ve sürede olduğu Tablo 1'den görülmektedir. Az adsorbent miktarı, yüksek boya konsantrasyonu ve uzun reaksiyon süresinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Bu sonuçlar, kütle aktarımı itici kuvvetinin daha büyük hale gelmesi ve dolayısıyla başlangıç konsantrasyonu arttıkça daha yüksek boya adsorpsiyonu ile sonuçlanmış olabilir [21]. Adsorpsiyon kapasitesi adsorbent miktarındaki bir artış ile azaldı. Bunun nedeni, adsorban dozajındaki bir artışla, çözeltideki boyanın kalıntı konsantrasyonunun azalmasıdır. Denge sınırlamaları nedeniyle, boyanın düşük konsantrasyonlarda alım kapasitesi genellikle yüksek konsantrasyonlardan daha düşüktür [22].

Taguchi metodu sonucunda boya konsantrasyonunun en önemli, adsorbent miktarı ve sürenin eşit öneme ve pH'nın en az öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan adsorbente 105°C'de kurutma haricinde başka bir ön işlem uygulanmamıştır. Bu sebeple de reaksiyon süresini kısaltmak için kimyasal, yüksek ısı vb. yöntemler ile arıtma çamurunun süperkritik su gazifikasyonu sonucunda oluşan katı ürün daha aktif hale getirilebilir. Ayrıca 450 °C yukarısı sıcaklıklarda ve daha uzun reaksiyon sürelerinde işletme sonrası oluşan katı ürünün daha aktif olabileceği söylenebilir.

3.2 pH, ORP, FTIR ve boya giderim verimliliğinin değişimi

AB boyasının adsorbente tutunabilirliğini gözlemek için çıkış sularında renk, pH, ORP ve iyon sayısı analizleri (Tablo 2) gerçekleştirilmiştir. AB boyasında renk giderim verimi %98.4-%99.6 aralığında elde edilmiştir. Oldukça yüksek

oranda giderim verimi elde edilmiştir. Tüm şartlarda yüksek verim elde edilmesinin sebebi kullanılan bu adsorbent üzerine en etkileyici parametrenin boya konsantrasyonu olmasıdır. Önceki bölümde de ifade edildiği pH'nın, adsorbent miktarının ve reaksiyon süresinin büyük bir etkisi olmamıştır.

Tablo 2. Adsorpsiyon sonrası pH, ORP, iyon sayısı ve renk veriminin değişimi.

Table 2. Changes in pH, ORP, ion number and color yield after adsorption.

Numune	Renk Verimi %	pH	ORP mV	İyon Sayısı mol/L
1	98.4	6.10	64.2	8.18e ⁻²
2	99.2	6.70	29.5	3.17e ⁻¹
3	99.2	6.84	21.1	4.40e ⁻¹
4	98.4	6.84	21.3	4.37e ⁻¹
5	99.6	6.89	18.1	4.94e ⁻¹
6	99.2	6.34	50.4	1.41e ⁻¹
7	98.4	6.80	23.8	3.96e ⁻¹
8	99.6	6.54	38.7	2.22e ⁻¹
9	99.6	6.65	32.3	2.84e ⁻¹

Adsorpsiyon işlemi sonrasında çıkış sularında (süzüntü) pH, ORP ve iyon sayısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı pH değerlerinde çalışılmasına rağmen reaksiyon sonrası tüm numunelerin pH'ı 6.10-6.89 aralığında ölçülmüştür. pH'nın değişimi ortamda reaksiyon olduğunun göstergesidir. Ayrıca pH'nın 6-8 aralığında olması ise çıkış suyunun alıcı ortama deşarjının pH açısından uygunluğunu göstermektedir. Çünkü alıcı ortam deşarj edilirken ekosisteme zarar verilmemesi için 6-9 aralığında olması istenmektedir. ORP (yükseltgenme-indirgenme potansiyeli) 18.1 ve 64.2 mV aralığında ölçülmüştür. ORP'yi ortamın pH'ı, sıcaklığı vb. etkilemektedir. İyon sayısı (konsantrasyonu), farklı aralıkta ölçülmüştür.

Çalışmada kullanılan adsorbent bir arıtım sonrası oluşan atık olduğu için maliyeti ihmal edilebilir. Bu durumda hem renk giderimi hem de FTIR sonucuna bakılarak 3 g adsorbent, 500 mg/L boya konsantrasyonu, pH 7 ve 45 dk. reaksiyon süresi en iyi işletme şartları olarak belirlenmiştir.

Regresyon analizi sonucu renk giderimi ve ORP değişimi için elde edilmiş denklemler ve R² değerleri Tablo 3'te verilmiştir. R² değerleri 46'nın üzerinde elde edilmiştir.

Tablo 3. Renk ve ORP için regresyon denklemleri.

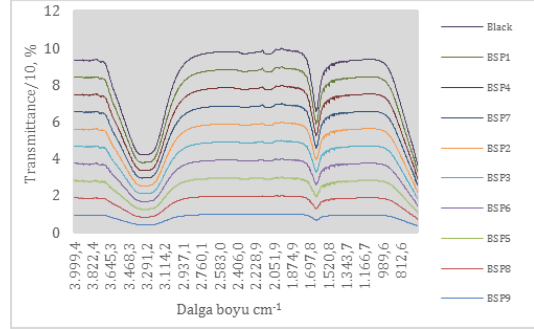
Table 3. Regression equations for color and ORP.

Parametre	Denklem	R ²
Renk	98.267 + 0.133Adsorbent + 0.00206Konsantrasyon - 0.0000pH - 0.00063Süre	46.60
ORP	78.1 - 3.33Adsorbent - 0.0009Konsantrasyon - 4.384pH - 0.0829Süre	88.33

ORP'nin R² si daha yüksek (88.33) elde edilmiştir. Bu da işletme parametrelerinin ORP ile ilişkisinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. ORP değerini pH ve adsorbent miktarı büyük ölçüde etkileyen parametrelerin olduğu sonucuna ulaşılmıştır. ORP değeri birçok parametreye bağlı olup atıksu arıtma proseslerinin kontrolünde kullanılacak esnek ve kolay bir parametredir.

Renk giderimi için R² değeri düşük elde edilmiştir. Bunun sebebi de çalışılmış işletme parametrelerinden adsorbent miktarı hariç diğer parametrelerden etkilenmemiş olması olabilir. Tablo 3'teki denklemden de en yüksek katsayıya sahip olan parametrenin adsorbent miktarı olduğu görülmektedir.

Ham ve modifiye edilmiş portakal kabuğu ile Rhodamine B boyasının giderimi çalışmasında boya ve COD giderimleri için R² değerleri sırasıyla %73.3 ve %74.55; ve %96.92 ve %90.06 olarak elde edilmiştir [23]. Korelasyon katsayısının farklılığı işletme parametreleri yanısıra adsorbent özelliğinden de etkilendiğinin göstergesidir.



Şekil 5. Adsorpsiyon sonrası numunelerde FTIR-ATR analizleri

Figure 5. FTIR-ATR analysis on samples after adsorption.

AB boyasında ve adsorpsiyon sonrası sıvı numunelerde FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. FTIR analizleri sonucunda başlıca iki pik oluşmuştur. Bu piklerin giriş ve çıkış suyunda sadece yoğunluğu değişmiştir. Giriş suyundaki piklerin çıkış suyunda da tespit edilmesi bu grupların kararlılığını göstermektedir. Pikler fonksiyonel grup bölgesinde (3291 cm⁻¹ ve 1638 cm⁻¹) yani 1500 cm⁻¹ üzerinde oluşmuştur. Bu pikler sırasıyla amin ve amidlerdeki N-H veya fenollerdeki O-H uzama titreşimi; ve alken grubundaki C=C uzama titreşimi veya amidlerdeki N-H eğilme titreşimine atfedilebilir.

3.3 Fayda, maliyet ve risk açısından değerlendirme

İleri oksidasyon yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon, kirleticilerin katı üzerine tutunması esasına dayanan fiziksel/fizikokimyasal bir yöntemdir. Yöntemin avantajları, toksikliği azaltmak için ön arıtım olarak kullanılacağı gibi kirliliği yüksek oranda gidermek için son arıtım olarak kullanılması, yüksek oranda kirleticiden arındırdığı için suyun geri kazanımını sağlaması, işletiminin kolay olması ve sistemin tasarımın basit olmasıdır. Biyolojik arıtıma kıyasla zor olan toksik içerikli atıksuların arıtımını sağlaması [22],[24], kimyasal arıtıma kıyasla çok az kimyasal kullanımı gerektirmesi ve termal arıtıma kıyasla da ucuz olması başlıca avantajlarıdır. Yöntemin işletiminin basitliği fazla insan gücü gerektirmemektedir. Dahası kimyasal kullanılmaması sonucu farklı renk oluşmamaktadır [4]. Bu husus renk giderimi açısından çok önemlidir.

Dezavantajları ise kullanılan adsorbentin tek kullanımlık olması ve/veya rejenerasyon gerektirmesi, ve adsorbent türüne bağlı olarak bazen bulanıklığa neden olmasıdır. Kullanılmış adsorbentin bertarafının gerekliliğidir. Fakat tüm arıtım prosesi sonucunda yönetilmesi gereken bir atık mevcuttur. Sadece kullanılmış adsorbentin miktarını azaltmak için çok fazla yüzey alanına sahip, çok küçük partikül boyutuna sahip veya da manyetik özellikli adsorbentler üretilmelidir. Ticari aktif karbon yüksek spesifik yüzey alanına, geniş

kullanabilirliğe, asidik/bazik ortamda ve yüksek sıcaklıklarda yapısal stabilitiyeye sahip olup çok çeşitli kirleticilerin (inorganik, organik, tat, koku, renk vb.) gideriminde kullanılan etkili bir adsorbenttir [25]. Bu özelliklere sahip ekonomik adsorbent üretilmelidir.

Adsorpsiyonun yatırım maliyeti sistemin basitliğinden dolayı birçok yönetime kıyasla ekonomiktir. Adsorpsiyon ünitesi maliyeti, ömrü, yıllık faiz oranı, yıllık debisi ve reaksiyon süresi sırasıyla 10000 \$/m³ [26], 10 yıl, %4, 30000 m³ (günde 8 sa. yılda 300 gün çalıştırma) ve 45 dakika alındığında sistemin yatırım maliyeti yaklaşık 0.39 \$/m³ olarak hesaplanmıştır. En yüksek renk gideriminin gerçekleştiği 45 dk. reaksiyon süresi, 3 g adsorbent, 500 mg/L boya konsantrasyonu ve pH 7 şartları dikkate alınmıştır.

İşletme maliyetini adsorbent, kirlenmiş/kullanılmış adsorbentin rejenerasyonu, pH ayarlaması için kullanılan kimyasallar (NaOH, H₂SO₄ vb.), sıcaklık ve sistemin kontrolü vb. için elektrik tüketimi oluşturmaktadır. Adsorbent satın alındığında işletme maliyetinin büyük kısmını oluşturduğu ifade edilmiştir. Arıtım sonrası oluşan katı ürün adsorbent olarak kullanılacaksa adsorbent (taşıma vs.) ve rejenerasyon maliyeti ihmal edilebilir. Rejenerasyon da asit ve/veya bazik çözeltiler ile gerçekleştirilmektedir. Ayrıca kirlenmiş/kullanılmış adsorbentin bertarafı da maliyeti artırmaktadır. Fakat tüm arıtım yöntemlerinde bertaraf edilmesi gereken bir atık (katı, sıvı, gaz) oluştuğu için büyük bir problem olduğunu söylemek doğru olmaz. Sadece mümkün oldukça aktif bir adsorbent üretilip kullanılarak oluşan atık miktarı yükü azaltılmalıdır. Böylece de hem maliyet azaltılmış olunacak hem de yakma/düzenli depolama sistemlerinin yükü azaltılmış olunacaktır [27]. İşletme maliyeti hesabında enerji tüketimi ve bakım maliyeti (yatırım maliyetinin %2'si kabulü ile) dikkate alınmıştır. Bakım maliyeti 0.008 \$/m³ (yatırım maliyetinin %2'si) ve elektrik tüketim maliyeti yaklaşık 0.14 \$/m³ [26] kabul edilirse toplam işletme maliyeti yaklaşık 0.15 \$/m³ elde edilmektedir. Böylece toplam maliyet (yatırım+işletme) 0.54 \$/m³tür. Uygun bir değer elde edilmesinin en büyük sebebi adsorbent fiyatının dikkate alınmamasıdır. Süperkritik şartlar altında arıtma çamuru bertaraf edildiği ve oluşan katı ürün atık olarak değerlendirildiği için adsorbentin maliyeti dikkate alınmamıştır. Eğer oluşan katı ürünün maliyeti dikkate alınırsa yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta işletmeden dolayı adsorpsiyon prosesinin işletme maliyeti hiç ekonomik olmayacaktır.

Adsorpsiyon prosesi işletme şartlarının ekstrem olmaması (yüksek sıcaklık, yüksek basınç vs.) ve sistemin basitliğinden dolayı büyük bir riske neden olmamaktadır. Adsorpsiyon sistemini işletirken yaşanabilecek kazalar ve kullanılan adsorbentin bertarafı esnasında oluşan dökülmeler/sızıntılar sonucu insan ve çevre sağlığına az da olsa risk oluşabilmektedir.

Kirletici ile kontamine olmuş (kullanılmış adsorbent), tekrar kullanılabiliriyorsa istenilen verimi sağlayana kadar kullanılabilir ki genellikle her bir tekrar kullanımda en aktif adsorbentin verimi bile azalmaktadır. Aksi takdirde, günümüzde en yaygın atık yönetimi için kullanılan düzenli depolama metodu ile kontrol altına alınabilir. Elbette, kullanılan adsorbentin içeriği tehlikeli olup olmadığı belirlendikten sonra uygun (tehlikeli ya da tehlikesiz) düzenli depolama tesislerine gönderilir.

4 Sonuç

Azo boya grubundan Astrazon Black MBL (AB) boyasının gerçek tekstil atıksuyunu temsil edecek şekilde (yüksek boya konsantrasyonu) adsorpsiyon ile arıtımı gerçekleştirilen bu çalışmada farklı parametrelerin verime etkileri sadece renk açısından değil ORP, FTIR ve pH değişimleri açısından da incelenmiştir.

Çalışmada dikkate alınan farklı işletme parametreleri sonucunda atığın değerlendirilmesi amacı ile kullanılan adsorbent ile %98 üzerinde giderim verimi (500 mg/L boya konsantrasyonu, 45 dk. 3 g adsorbent ve pH 7) elde edilmiştir. FTIR analizi sonuçlarından Astrazon Black MBL boyasının çok kararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Sonuç olarak pH ayarı hariç kimyasal kullanımı gerektirmeyen, basit sistemi ve işletimi kolay olan bu yöntem ile tekstil boyarmaddeleri gibi toksik bileşikler başarılı bir şekilde giderilebilmektedir. Arıtma çamurunun süperkritik su şartlarında gazlaştırılması sonucu oluşan katı ürünün bir toz aktif karbon kadar olmasa da renk giderimi açısından kullanılabilir bir adsorbent olduğu söylenebilir. Adsorbent fiyatının ucuz olması durumunda adsorpsiyon, işletme ve yatırım maliyeti açısından çok ekonomik bir yöntemdir.

Gelecek çalışmalar için aynı şartlarda üretilen katı ürün ile karıştırma hızı etkisi, sıcaklık vb. diğer parametrelerin etkileri çalışılabilir. Ayrıca farklı işletme şartlarında arıtma çamurunun süperkritik su gazifikasyonu (>450 °C) sonucu oluşan katı ürün ile de çalışmalar yapılabilir.

5 Conclusions

In this study, where Astrazon Black MBL (AB) dye from the azo dye group was treated with adsorption to represent real textile wastewater (high dye concentration), the effects of different parameters on yield were examined not only in terms of color but also in terms of ORP, FTIR and pH changes.

As a result of the different operating parameters considered in the study, removal efficiency over 98% (500 mg/L dye concentration, 45 min, 3 g adsorbent and pH 7) was obtained with the adsorbent used to evaluate the waste. It was concluded from the FTIR analysis results that Astrazon Black MBL dye is very stable.

As a result, toxic compounds such as textile dyestuffs can be successfully removed with this method, which does not require the use of chemicals except for pH adjustment, has a simple system and is easy to operate. It can be said that the solid product formed as a result of gasification of sewage sludge under supercritical water conditions is an adsorbent that can be used for decolorization, although not as much as a powder activated carbon. If the adsorbent price is cheap, adsorption is a very economical method in terms of operating and investment costs.

For future studies, the effects of other parameters such as mixing speed, temperature, etc. with the solid product produced under the same conditions can be studied. In addition, studies can also be carried out with the solid product formed as a result of supercritical water gasification of the treatment sludge under different operating conditions (> 450 °C).

6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Elanur ADAR fikrin oluşması, tasarımın yapılması, literatür taraması, kullanılan malzemelerin temin edilmesi, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve yazılması, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında katkı sunmuştur.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için laboratuvar imkânlarının kullanılmasını sağlayan Prof. Dr. Filiz Nuran ACAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Arıtma çamurunun temin edildiği Paşaköy Atık Su Arıtma tesisi yetkililerine de teşekkür ederim.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur. Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

8 Kaynaklar

- [1] Türkeş S. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Fenton ve Foto-Fenton Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 2019.
- [2] Babaei AA, Kakavandi B, Rafiee M, Kalantarhormizi F, Purkaram I, Ahmadi E, Esmaeili S. "Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNP@C)". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 163-174, 2017.
- [3] Khan J, Tariq M, Muhammad MH, Mehmood M, Ullah I, Raziq A, Akbar F, Saqib M, Rahim A, Niaz A. "Kinetic and thermodynamic study of oxidative degradation of acid yellow 17 dye by Fenton-like process: effect of HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- and SO_4^{2-} on dye degradation". *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 33 (2), 243-254, 2019.
- [4] Çakmak M, Taşar Ş, Selen V, Özer D, Özer A. "Removal of astrazon golden yellow 7GL from colored wastewater using chemically modified clay". *Journal of Central South University*, 24, 743-753, 2017.
- [5] Bayrak-Tezcan E, Ceylan Z, Acar FN. "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of the adsorption behavior of basic yellow 51 onto rice husk and burned rice husk". *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(4), 1977-1988, 2019.
- [6] Sennaoui A, Alahiane S, Sakr F, Assabbane A, Addi EHA, Hamdani M. "Advanced oxidation of reactive yellow 17 dye: a comparison between Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, anodic oxidation and heterogeneous photocatalysis processes". *Portugaliae Electrochimica Acta*, 36, 163-178, 2018.
- [7] Eren Z, Acar FN, İnce NH. "Fenton and Fenton-like oxidation of CI basic yellow 51: a comparative study". *Coloration Technology*, 126, 337-341, 2010.
- [8] Lee JJ. "Equilibrium, kinetic and thermodynamic parameter studies on adsorption of acid yellow 14 using activated carbon". *Korean Chemical Engineering Research*, 54, 255-261, 2016.
- [9] Gao J, Zhang Q, Su K, Chen R, Peng Y. "Biosorption of acid yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge". *Journal of Hazardous Materials*, 174, 215-225, 2010.
- [10] Acevedo B, Rocha RP, Pereira MFR, Figueiredo JL, Barriocanal C. "Adsorption of dyes by ACs prepared from waste tyre reinforcing fibre. Effect of texture, surface chemistry and pH". *Journal of Colloid and Interface Science*, 459, 189-198, 2015.
- [11] Aktaş D, Dizge N, Yatmaz HC, Çalışkan Y, Ozay Y, Çaputçu A. "The adsorption and Fenton behavior of iron rich terra rosa soil for removal of aqueous anthraquinone dye solutions: kinetic and thermodynamic studies". *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 76, 3114-3125, 2017.
- [12] Ertugay N. "The removal of crystal violet (CV) dyestuff by wheat bran: kinetic studies". *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 11, 435-450, 2018.
- [13] Dinçer A, Sevilik M, Aydemir T. "Optimization, isotherm and kinetics studies of azo dye adsorption on eggshell membrane". *International Journal of Chemistry and Technology*, 3, 52-60, 2019.
- [14] Adar E, İnce M, Bilgili MS. "Supercritical water gasification of sewage sludge by continuous flow tubular reactor: a pilot scale study". *Chemical Engineering Journal*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123499>.
- [15] APHA AWWA WEF. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". American Water Works Association, Washington, DC, 2012.
- [16] Erat N. Sulu Ortamdan Astrazon Yellow 5GL Boyar Maddesinin Fenton ve UV/H₂O₂ Prosesleri ile Gideriminin Taguchi Metodu Kullanılarak Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye, 2018.
- [17] Serençam H, Uçurum M. "Performance evaluation of adsorption properties for Ni(II) removal with flying ash using taguchi experimental design". *Omer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*, 8(1), 336-344, 2019.
- [18] Ertugay N. "The removal of crystal violet (CV) dyestuff by wheat bran: kinetic studies". *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 11, 435-450, 2018.
- [19] Khamparia S, Jaspal D. "Adsorptive removal of direct red 81 dye from aqueous solution onto Argemone Mexicana". *Sustainable Environment Research*, 26, 117-123, 2016.
- [20] Farah JY, El-Gendy NS. "Performance and kinetic studies on biosorption of Astrazon Blue dye by dried biomass of Baker's yeast as a low cost biosorbent". *Bioscience Biotechnology Research Asia*, 4, 359-370, 2007.
- [21] Özbaş EE, Öngen A, Gökçe CE. "Removal of astrazon red 6B from aqueous solution using waste tea and spent tea bag". *Desalination and Water Treatment*, 51(40-42), 7523-7535, 2013.
- [22] Marungrueng K, Pavasant P. "Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa Lentillifera*". *Journal of Environmental Management*, 78, 268-274, 2006.
- [23] Oyekanmi AA, Ahmad A, Hossain K, Rafatullah M. "Statistical optimization for adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solutions". *Journal of Molecular Liquids*, 281, 48-58, 2019.
- [24] GilPavas E, Dobrosz-Gomez I, Gomez-Garcia MA. "Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H₂O₂/Fe(2+)/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment". *The Science of the Total Environment*, 651, 551-560, 2019.

- [25] Dang-Son BH, Quang Mai V, Xuan Du D, Hai Phong N, Quang Khieu D. "A study on astrazon black AFDL dye adsorption onto Vietnamese diatomite". *Journal of Chemistry*, 2016, 1-11, 2016.
- [26] Gar-Alalm M, Nasr M. "Artificial intelligence, regression model, and cost estimation for removal of chlorothalonil pesticide by activated carbon prepared from casuarina charcoal". *Sustainable Environment Research*, 28, 101-110, 2018.
- [27] Rosales E, Anasie D, Pazos M, Lazar I, Sanroman MA. "Kaolinite adsorption-regeneration system for dyestuff treatment by Fenton based processes". *The Science of the Total Environment*, 622-623, 556-562, 2018.