

**ÇİMENTO FABRİKASI ELEKTROFİLTRE GERİ
DÖNÜŞ TOZU İLE BOYARMADDE
ADSORPSİYONU**

İSMAİL NALBANT

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
KASIM – 2006**

**ÇİMENTO FABRİKASI ELEKTROFİLTRE GERİ DÖNÜŞ TOZU İLE
BOYARMADDE ADSORPSİYONU**

İSMAİL NALBANT

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Prof.Dr.Halil KUMBUR**

**MERSİN
KASIM - 2006**

ÖZET

Bu çalışmada çimento fabrikası elektrofiltre geri dönüş tozu ile boyarmadde adsorpsiyonu çalışılmıştır. Çalışmada adsorbent olarak kullanılan çimento fabrikası elektrofiltre geri dönüş tozu'nun özgül yüzey alanı $1,92\text{m}^2/\text{g}$ ve ortalama tane boyutu $6,965\mu\text{m}$ 'dir. Adsorpsiyon deneylerinde iki farklı bazik boyarmaddenin (Setacryl Black ve Astrozom Blue FGRL) adsorpsiyonu çalışılmış ve adsorpsiyonun hangi tip izoterme uygun olduğu araştırılmıştır.

Adsorpsiyona; sıcaklık, pH, adsorbent dozu ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Her iki boyarmaddenin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığı, pH 4,5-9,5 aralığında her iki boyarmadde için adsorpsiyon kapasitesinin değişmediği saptanmıştır. Artan adsorbent dozlarında adsorplanan boyarmadde miktarı artarken birin adsorbent miktarı başına adsorplanan boyarmadde miktarının azaldığı tespit edilmiştir.

Adsorbentin oda sıcaklığında maksimum boyarmadde adsorplama kapasitesinin Astrozom Blue FGRL için $73,53\text{mg}/\text{g}$, Setacryl Black için $54,65\text{mg}/\text{g}$ olduğu bulunmuştur.

Çimento fabrikası elektro filtre geri dönüş tozunun özellikle yüksek sıcaklığa sahip tekstil endüstrisi atıksularından geniş bir pH aralığında boyarmadde giderimi için adsorbent olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, boyarmadde, adsorbent, elektro filtre geri dönüş tozu

ABSTRACT

In this thesis, the adsorption of dye onto the cement industry electro-filter recycle powder was studied. The cement industry electro-filter recycle powder, which use as an adsorbent for this study, has $1,92\text{m}^2/\text{g}$ specific surface area and $6,965\ \mu\text{m}$ average particle size. In the adsorption experiments, the adsorptions of two different basic dyes (Setacryl Black and Astrozom Blue FGRL) onto adsorbent were investigated and the type of isotherm of the adsorption process was determined based on the experiment results.

The effects of temperature, pH, adsorbent dosage and contact time on the adsorption were studied and following results were obtained: The adsorption of the both dyes were increased with the increasing temperature. No change was observed within the range of pH 4,5–9,5 in the adsorption of both dyes. Although percent of adsorption was increased with increasing adsorbent dosage, adsorbent capacity was decreased.

The maximum adsorption capacity of the adsorbent in the room temperature was found $73,53$ and $54,65\text{mg}/\text{g}$ for Astrozom Blue FGRL and Setacryl Black, respectively.

As a result, the cement industry electro-filter return powder was found as a suitable adsorbent for dye removal from especially hot textile wastewaters within a wide range of pH.

Key Words: Adsorption, dye, adsorbent, electro-filter return powder

TEŐEKKÖR

Tez alıŐmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen danıŐmanım Prof.Dr.Halil KUMBUR'a, alıŐmamda emekleri olan Do.Dr.SavaŐ ŞENER'e, Araştırma gÖrevlileri Zafer ÖZER ve Duygu ÖZSOY'a ve arkadaşlarım Azat ÖZYILMAZ ve Nurullah S. YEKEN'e teŐekkÖrü bor bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı.....	2
2. KAYNAK ARAŞTIRMALAR	4
2.1. BOYA VE BOYARMADDE.....	4
2.2. RENK TEORİLERİ.....	4
2.2.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	6
2.2.1.1.Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	6
2.2.1.1.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler.....	6
2.2.1.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler.....	7
2.2.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	8
2.2.1.2.1. Bazik (Katyonic) Boyarmaddeler.....	8
2.2.1.2.2. Asidik (Anyonik) Boyarmaddeler.....	8
2.2.1.2.3. Direkt Boyarmaddeler	9
2.2.1.2.4. Mordan Boyarmaddeler.....	9
2.2.1.2.5. Reaktif Boyarmaddeler.....	9
2.2.1.2.6. Küpe Boyarmaddeleri.....	10
2.2.1.2.7. İnkişaf Boyarmaddeleri.....	10
2.2.1.2.8. Metal-kompleks Boyarmaddeler.....	10
2.2.1.2.9. Dispersiyon Boyarmaddeleri.....	10
2.2.1.2.10. Pigment Boyarmaddeleri.....	10
2.2.1.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma.....	11

2.2.2. Azo Boyarmaddeleri.....	11
2.2.2.1. Azo boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	12
2.2.2.2. Azo boyarmaddelerin özellikleri.....	12
2.2.2.3. Azo boyarmaddelerin boyama özellikleri.....	13
2.3. ENDÜSTRİYEL ATIK SULARIN ÇEVRESEL ETKİLERİ VE ARITMA YÖNTEMLERİ.....	14
2.3.1. Endüstriyel Atık Su Arıtım Yöntemleri.....	14
2.3.1.1. Biyolojik arıtım yöntemleri.....	15
2.3.1.2. Aerobik biyolojik bozunma.....	15
2.3.1.3. Anaerobik biyolojik bozunma.....	15
2.3.2. Fizikokimyasal yöntemler.....	16
2.3.2.1. Flokülasyon ve koagülasyon.....	17
2.3.2.2. Flotasyon (Yüzdürme).....	17
2.3.2.3. Elektrokimyasal yöntemler.....	17
2.4. ADSORPSİYON.....	19
2.4.1 Su Arıtımında Kullanılan Adsorbentler.....	21
2.4.2. Adsorpsiyon mekanizmaları.....	23
2.4.3. Adsorpsiyon izotermi.....	26
2.4.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	30
2.4.5. Zeta Potansiyeli.....	31
2.4.6. Yüzey Gerilimi Adsorpsiyon İlişkisi.....	33
2.5. ÇİMENTO SEKTÖRÜ.....	35
2.5.1. Çimento Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	35
2.5.1.1. Ana Hammaddeler.....	35
2.5.1.2. Çimento Sanayinde Kullanılan Katkı Maddeleri.....	39
2.5.1.3. Çimento Hammaddeleri Rezervleri.....	40
2.5.2. Çimento Üretimi.....	41
2.5.2.1. Hammadde Üretim ve Hazırlama.....	41
2.5.2.2. Çimento Üretimi.....	41

3. MATERYAL VE METOT	48
3.1. Adsorbent Örneklerinin Temini ve Özellikleri.....	48
3.2. Adsorbentin Hazırlanması.....	49
3.3. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler.....	49
3.4. Adsorpsiyon Deneylelerinin Yapılışı.....	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	55
4.1. Adsorplama Kapasitesine Temas Süresinin Etkisi	55
4.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	58
4.3. Adsorplama Kapasitesine Sıcaklığın Etkisi.....	62
4.4. Adsorplama Kapasitesine pH'ın Etkisi	65
4.5. Adsorplama Kapasitesine Adsorbent Dozunun Etkisi	67
4.6. Kinetik Çalışmaları.....	69
4.7 Termodinamik Çalışmaları.....	72
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge1.Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma kriterleri	25
Çizelge 2. Türkiye'deki Kalker Oluşumlarının Dağılımı.....	36
Çizelge 3. KUHL tarafından CaCO ₃ oranına göre yapılan sınıflandırma.....	39
Çizelge 4. Elektro filtre geri dönüş tozunun kimyasal bileşimi	49
Çizelge 5. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin farklı konsantrasyonlardaki adsorpsiyon deney sonuçları	55
Çizelge 6. Setacryl Black boyarmaddesinin farklı konsantrasyonlardaki adsorpsiyon deney sonuçları.....	57
Çizelge 7. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin izoterm verileri	59
Çizelge 8. Setacryl Black boyarmaddesinin izoterm verileri	61
Çizelge 9. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	63
Çizelge10. Setacryl Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	64
Çizelge11.Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi....	65
Çizelge12. Setacryl Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	66
Çizelge13.Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi.....	67
Çizelge14. Setacryl Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi	68
Çizelge 15. Kinetik verileri.....	71
Çizelge 16.Astrazon Blue FGRL boyarmaddesi adsorpsiyonu termodinamik verileri.....	73
Çizelge 17 . Setacryl Black boyarmaddesi adsorpsiyonu termodinamik verileri.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom gruplar.....	5
Şekil 2. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromojen ve oksokrom gruplar.....	6
Şekil3. Bir adsorbent partikülünün genel görünüşü	20
Şekil 4. Bir karbon taneciğinin çözelti içerisindeki durumu.....	22
Şekil 5. Giles izoterm sınıflandırması.....	26
Şekil 6. Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	27
Şekil 7. Zeta Potansiyeli.....	31
Şekil 8. Zeta Potansiyeli Ölçümü.....	32
Şekil 9.Yüzey gerilimi sonucu oluşan azalmış arakesit.....	34
Şekil10. Yüzey gerilimi sonucu oluşan normal katı-sıvı arakesit	34
Şekil11. Yüzey gerilimi sonucu oluşan Çok fazla sıvı-katı arakesit	34
Şekil82. Çimento Üretim Şeması.....	47
Şekil13. Adsorbent partikül boyutu dağılımı.....	46
Şekil14. Adsorbent XRD Grafiği.....	49
Şekil15. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin maksimum absorbansı gösterdiği dalga boyu.....	50
Şekil16. Setacryl Black boyarmaddesinin maksimum absorbansı gösterdiği dalga boyu.....	50
Şekil 17. C.I. Basic blue 159'un kimyasal yapısı.....	51
Şekil 18. C.I. Basic blue 3'ün kimyasal yapısı.....	51
Şekil 19. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi	52
Şekil 20. Setacryl Black boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi	53
Şekil 21. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin farklı boyarmadde konsantrasyonlarındaki adsorpsiyonu	56
Şekil 22. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin Cd-qd Grafiği.....	56
Şekil 23. Setacryl Black boyarmaddesinin farklı boyarmadde konsantrasyonlarındaki adsorpsiyonu	57
Şekil 24. Setacryl Black boyarmaddesinin Cd-qd grafiği.....	58
Şekil 25. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin Langmuir adsorpsiyon izotermi...59	

Şekil 26. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin Freundlich adsorpsiyon izotermi..60	60
Şekil 27. Setacrly Black boyarmaddesinin Langmuir adsorpsiyon i.zotermi.....61	61
Şekil 28. Setacrly Black boyarmaddesinin Freundlich adsorpsiyon izotermi.....62	62
Şekil 29. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi..63	63
Şekil 30. Setacrly Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....64	64
Şekil 31. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....65	65
Şekil 32. Setacrly Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi..... 66	66
Şekil 33. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi.....68	68
Şekil 34. Setacrly Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi69	69
Şekil 35. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin Pseudo-Second-Order modeli grafiği.....70	70
Şekil 36. Setacrly Black boyarmaddesinin Pseudo-Second-Order modeli grafiği....71	71
Şekil 37. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin $\ln K_C - 1/T$ grafiği.....73	73
Şekil 38. Setacrly Black boyarmaddesinin $\ln K_C - 1/T$ grafiği.....73	73

1. GİRİŞ

Hızla büyüyen, endüstrileşen ve Avrupa'nın en genç toplumuna sahip olan ülkemizde nüfus gittikçe artmaktadır. Nüfus artışıyla, temel yaşam ihtiyacını karşılayan doğal kaynaklar yenilenemeyecek kadar azalmakta ve çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan birisi de su kirliliği olup günümüzde karşılaşılan çevre sorunlarının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır.

Sanayileşmeden dolayı çevrenin bilinçsizce kirlenmesi, giderek artmaya başlamış ve bunun sonucunda kirlenen çevrenin temizlenmesi oldukça masraflı ve kompleks tesisler gerektiren bir durum almıştır. Bu nedenle günümüzde çevrenin yeniden eski halini alması ve atıklardan arıtılması için çalışmalar önem kazanmaya başlamıştır. Çevre kirliliğinde en önemli çalışmalar su kirliliği konusunda yapılmaktadır. Çünkü kullanılabilir ve içilebilir durumdaki su miktarının dünyadaki toplam su kütesinin ancak %3 gibi küçük bir kesrini oluşturması bu alandaki çalışmaların hızla artmasına sebep olmuştur [1].

Çeşitli endüstriyel atık sular, biyolojik olarak parçalanması zor ya da imkansız olan boyarmaddeler içerirler. Boyarmadde içeren atık su oluşturan sanayiler arasında tekstil, boya, gıda ve deri endüstrileri sayılabilir. Boyarmaddeler, genellikle biyolojik olarak parçalanması zor bileşiklerden oluştuğu için giderimlerinde fizikokimyasal yöntemlerin kullanılması daha uygundur [2].

Sentetik boyarmaddeler; tekstil boyamada, renkli basımda, fotoğrafçılıkta ve katkı maddesi olarak da petrol ürünlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dünya çapında 7.10^5 ton' un üzerinde ve yaklaşık olarak 10.000 farklı boyarmadde ve pigment üretilir. Boyama işlemlerinde, çıkış suyu atığında boyarmaddenin %10-15'inin atıldığı tahmin edilmektedir [3].

Pek çok endüstri, boyarmadde ve pigmentleri ürünlerini renklendirmek için kullanırlar. Pek çok boyarmadde, alıcı ortamlara verildiğinde inert ve non-toksiktir ancak kullanılan suya istenilmeyen renk verirler. Suda bulunan bu renk güneş ışığının geçişini engelleyerek sucul yaşamı olumsuz etkiler. Bazı boyarmadde içeren

atık sular, özellikle de oldukça toksik metal kompleksli boyarmaddeler (örneğin Cr veya Co kompleksleri) aquatik ortamlar için zararlıdır. Tekstil atık sularından renk giderilmesi klasik kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemlerinin uygulanmasının zorluğu nedeniyle büyük bir çevresel problemdir [4].

Tekstil fabrikaları, biyokimyasal oksijen ihtiyacı(BOİ) ve askıda katı madde miktarı oldukça fazla olan renkli atıksuları alıcı ortama verirler. Bu atıklar, boşaltılmadan önce arıtılmalıdır. BOİ ve askıda katı madde giderimi için genellikle oldukça etkili olan biyolojik arıtım prosesleri, tekstil atık sularının arıtımı için oldukça sık kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler atıksudan renk gideriminin de çok etkili değildirler. Sonuçta arıtılmış atık su alıcı ortama verildiğinde hala önemli oranda boyarmadde ihtiva edebilirler.

Atık sulardan boyarmadde giderimi için koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel metotlarla, biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilir. Fakat bu metotların hiçbiri tek başlarına etkin olarak kullanılamaz. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atık sudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atık sulardan renk giderimi için uygun metodun seçilmesini daha da zorlaştırmaktadır [5].

1.1. Çalışmanın Amacı

Adsorpsiyon atık sulardan boyarmadde, pestisit, fenol vb. gibi çeşitli çözünebilir organik maddelerin gideriminin de kullanıldığı gibi içme suyundan doğal renk, koku, tat unsurlarını gidermek amacıyla da uygulanabilir. Atık su arıtımında adsorban olarak genellikle aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak aktif karbonun eldesinin ve rejenerasyonunun oldukça pahalı olması, aktif karbonun kullanımını kısıtlamaktadır. Adsorpsiyonla renk gideriminin yaygınlaştırılması ve geliştirilmesi için adsorpsiyon kapasitesi yüksek, elde edilmesi kolay, rejenerasyon gerektirmeyen, ucuz adsorban maddelerin bulunması için çalışmalar yapılmaktadır[6].

Bu amaçla yapılan çalışmalarda; çeşitli tarımsal atıklar[7-10], çeşitli sanayi atıkları[11-15], perlit[16], zeolit[17], profilit[18] ve sepiyolit[19] gibi doğal silikat

ve killer, arıtma çamurları[20] ve bunun gibi materyaller adsorbent olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada da çimento fabrikası elektro filtre geri dönüş tozunun atıksulardan boyar madde giderimin de ucuz alternatif adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Daha önceki bazı çalışmalarda çimento tozları adsorbent olarak kullanılmıştır, bu çalışmalarda kadmiyum[21], bakır ve demir[22], arsenik[23] ve fosfat[24] giderimi çalışılmıştır. Ancak çimento tozunun boyarmadde giderimin de adsorbent olarak kullanıldığı bir çalışmayla ilgili herhangi bir literatür bilgisine ulaşamamıştır.

2. KAYNAK ARAŐTIRMALARI

2.1. BOYA VE BOYARMADDE

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesi ile ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korumak ya da güzel bir görünüm elde edilmesi için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere **boya** denir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olabilirler. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişlik yapmazlar [25].

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise **boyarmadde** denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmektedir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu almamaktadır [25].

2.2. RENK TEORİLERİ

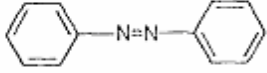
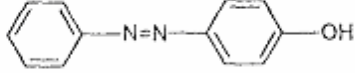
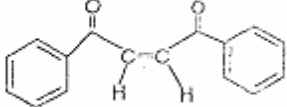
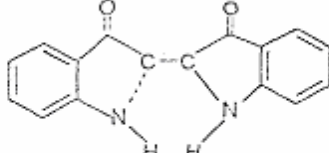
1868 yılında Grabe ve Lieberman organik bileşiklerin renkli olmasının doymamış karakterde olmaları ile ilişkili olduğunu fark etmişlerdir. Yapılan denemelerde, renkli organik bileşiklere hidrojen katıldığında rengin kaybolduğunu, aynı bileşiklerden hidrojen çıkarıldığında ise rengin tekrar ortaya çıktığı görülmüştür. Bu denemenin sonucu olarak ileri sürülen, rengin moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği tezi bugün de diğer nedenlerle birlikte renkliliğin temel şartları arasında sayılmaktadır [26].

Bunu izleyen çalışmalardan biri de 1876'da Witt tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisidir. Witt'e göre bir bileşğin renkliliği, molekülünde doymamış karakterde nitrozo(-N=O), nitro(-NO₂), karbonil(>C=O), azo(-N=N-) gibi gruplar ile zayıf asidik veya zayıf bazik karakterde hidroksil (-OH), amino (-NH₂) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmektedir [26].

Doymamış karakterdeki gruplara, renk verici anlamına gelen "kromofor" diğerine ise renk artırıcı anlamına gelen "oksokrom", bu grupları taşıyan bileşiklere de "kromojen" adını vermiştir. Bu gruplar, Şekil 1.ve Şekil 2.'de verilmektedir [26].

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
—N=N—	Azo	—NH_2	Amino
>C=O	Karbonil	—NHR	} Sübitüe amino
—N=O	Nitro	—NR_2	
>C=C<	Etilen	—OH	Hidroksil
>C=NH	Karbamino	—SH	Tiyoalkol
>C=S	Tiyokarbonil	—OCH_3	Metoksi
—N=O	Nitrozo	$\text{—SO}_3\text{H}$	Sülfonik Asid
		$\text{—O—C}_6\text{H}_5$	Fenolik

Şekil 9. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom gruplar

Kromojen	Oksokrom	Boyarmadde
 <p>Azobenzen</p>	<p>—OH</p>	 <p>p-hidroksi-azobenzen</p>
 <p>Dibenzoyl etilen</p>	<p>H</p> <p>—N—</p>	 <p>Indigo</p>

Şekil 10. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromojen ve oksokrom gruplar

2.2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler bir kaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir.

2.2.1.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

2.2.1.1.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözülebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterlerine göre üçe ayrılır[25-26].

Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerir ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$).

Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-NH_2$), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunur.

Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler: Bunların moleküllerinde hem asidik, hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

2.2.1.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Substratta Çözünen Boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu gruba girer.

Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprej veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içindeyken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.

Polikondensasyon Boyarmaddeleri: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

Elyaf içinde Oluşturulan Boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanimler bu sınıfa girer.

Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar[25-26].

2.2.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar), boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırırlar[25-26].

2.2.1.2.1. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında, K-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir[25-26].

2.2.1.2.2. Asidik (Anyonik) Boyarmaddeler

Genel formülleri $Bm-SO_3-Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asidik boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle, yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asidik boyarmaddeleri ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzlan oluşudur. Asidik boyarmaddeler kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asit boyarmaddeler sınıfına girmez. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir[25-26].

2.2.1.2.3. Direkt Boyarmaddeler

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından birbirlerinden farklıdırlar. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir[25-26].

2.2.1.2.4. Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Bir çok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeyi karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir, daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır.

2.2.1.2.5. Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif, birde moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir[25-26].

2.2.1.2.6. Küpe Boyarmaddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgemeye suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirler[25-26].

2.2.1.2.7. İnkişaf Boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftadır[25-26].

2.2.1.2.8. Metal-kompleks Boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid; bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır[25-26].

2.2.1.2.9. Dispersiyon Boyarmaddeleri

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir[25-26].

2.2.1.2.10. Pigment Boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin, elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçinelerle elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur[25-26].

2.2.1.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

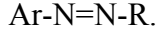
Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırılırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmında esas kabul edilebilir. Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre aşağıda belirtilen şekillerde sınıflandırılırlar[26].

1. Nitroboyalar; yapısında nitrogrup olan boyalardır.
2. Azo boyarmaddeleri,
3. Nitrozoboyalar,
4. Arilmetanboyalar; yapısında kinoid grubu olan diaril- ve triarilmetanın türevleridir.
5. Kinakridonlar; yapısında akridon grubu olan bileşiklerdir.
6. Kinonimin boyalar; oksazinler, tiazinler, azinlerdir. Bunlar genellikle deri boyaması için kullanılır.
7. Antrakinin boyaları; antrakinin türevleridir. Bu sınıf boyalar oksid ve aminoantrakinin boyalarına ayrılır.
8. Polisiklik küb boyaları; yapısında en az iki karbonil grubu olan ve birbiri ile doymamış bağlarla birleşen bileşiklerdir.
9. İndigo boyaları; indigo ve onun türevleri, tioindigo ve onun türevleridir.
10. Kükürtlü boyalar; suda çözünen kükürtlü boyalardır.
11. Polimetin boyaları; yapısında polimerin (-CH=) ve heteroatomlar olan bileşiklerdir. Bu sınıf boyalar katyonik boyalar olup poliakrilonitril liflerinin (nitron) boyanması için kullanılır.
12. Azometin boyaları; yapısında $>C=N-$ grubu olan bileşiklerdir.

2.2.2. Azo Boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerin sayısı, diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise fenolleşebilen alifatik zincire bağlı bir

grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddeleri genel olarak şu şekilde formüllendirilir[26].



burada, R: Aril, heteroaril veya anoleşebilen alkildir.

Azo boyarmaddelerin molekül yapısında bir veya birkaç azo grup (-N=N-) bulunabilir. Azo gruplar genel olarak, aromatik radikaller arasında olup, aromatik radikali heterosiklik, alifatik veya iki heterosiklik radikalle birleştirirler.

Azo boyarmaddelerin tüm boya maddeleri içinde en önemli yeri tutarlar. Tekstil, lak-boya, poliografiya, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik lifler ve diğer sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Muhtelif sanayi alanlarında kullanılan boyarmaddelerin %50'si azo boyarmaddelerdir.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyarmaddelerin hiç birinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar.

2.2.2.1. Azo boyarmaddelerin sınıflandırılması

Azo boyarmaddeler, yapısındaki azo-grubun sayısına bağlı olarak monoazoboya (1 azo-gruplu), dis-azoboya (2 azo-gruplu), tris-azoboya (3 azo-gruplu) ve poli-azo boya (3'den fazla azo-gruplu) olmak üzere dört farklı şekilde isimlendirilirler[26].

2.2.2.2. Azo boyarmaddelerin özellikleri

Azo boyarmaddelerin yapısında amino- veya oksigrup olduğundan dolayı bazik veya asidik karaktere sahip olabilirler. Azo boyarmaddenin asidik karakteri,

molekül yapısına bir veya birkaç sülfogrup dahil edildiğinde yükselir. Yapısında sülfogrup olan azo boyarmaddeler çözünen Na-tuzları şeklinde ve çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde kullanılır.

Azo boyarmaddeler grubuna bütün renkli boyalar (sarı, kırmızı, mor, mavi, kök rengi yeşil, kahve, siyah) dahildir. Azo boyarmaddelerin yapısı ile renk arasında belirli bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Öyle ki, boyarmadde molekülündeki azogrupların miktarı arttığında renk koyulaşmaktadır[26].

Bazik Azo Boyarmaddeler (Aminozoboyarmaddeler): Bazik azo boyaların molekülünde bir veya birkaç amino-grup olur, fakat molekülünde hiçbir sülfogrup, karboksil-grubu bulunmaz. Bu boyalar pratik olarak suda çözünmediğinden HCl tuzları şeklinde kullanılırlar.

Asidik Azo Boyarmaddeler: Asidik azo boyarmaddeler genellikle yün ve ipliklerin boyanması için kullanılır. Asidik boyarmaddelerin molekül yapısında bir veya birkaç sülfogrup bulunmaktadır. Ayrıca karboksil gruplu asidik boyarmaddeler de vardır. Bu boyarmaddeler çözünebilir Na tuzları şeklinde kullanılır.

Metal Terkipli Asidik Azo Boyarmaddeler: Bu boyalar -dioksiazo boyarmaddelerin veya -aminooksi azo boyarmaddelerin krom veya kobalt kompleksleridir. Bu grup boyarmaddeler daha şeffaf renkler elde etmek için kullanılır.

Liner Azo Boyarmaddeler: Liner azo boyarmaddeler aromatik azo-bileşiklerdir, onun çözünürlüğü aromatik halkasına sülfogrup dahil edilmekle sağlanır. Genellikle, Na tuzları şeklinde kullanılır. Bu boyarmaddeler hem yün, hem de selüloz pamuk-kağıt lifleri boyama özelliğine sahiptirler.

2.2.2.3. Azo boyarmaddelerin boyama özellikleri

Bazik özellikli azo boyarmaddeler genellikle pamuk boyanması için kullanılır. Asidik azo boyarmaddeler ise hayvani liflerin boyanması için kullanılır.

Bazı dis- ve poliazo boyarmaddeler pamuk, viskoz lifleri boyanması için kullanılabilir[26].

2.3. ENDÜSTRİYEL ATIK SULARIN ÇEVRESEL ETKİLERİ VE ARITMA YÖNTEMLERİ

Endüstriyel atık sular arıtılmadan nehir yada deniz gibi alıcı ortamlara verildiğinde ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkilemektedirler. Arıtılmadan deşarj edilen atıksuların olumsuz etkilerinden bazıları aşağıdaki şekilde sıralanabilir [27].

- 1- Nehir veya deniz tabanının da çamur oluşumuna neden olarak mevcut canlıların gelişmesini engellerler,
- 2- Suyun oksijenini tüketerek canlıların oksijensiz kalmasına neden olurlar,
- 3- Anaerobik ayrışmaya uğrayarak zararlı gazlar çıkarırlar,
- 4- Oluşturdukları renk, güneş ışığının suyun derinliklerine ulaşmasını engelleyerek fotosentezi önler,
- 5- Renkli maddelerin bakır ve demir gibi metallerle kompleks oluşturarak sucul organizmaların metabolizmalarını etkilerler.

2.3.1. Endüstriyel Atık Su Arıtma Yöntemleri

Endüstriyel atık su arıtım yöntemleri, prosesin özelliğine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir[28].

1)Biyolojik Yöntemler

- Aerobik biyolojik bozulma
- Anaerobik biyolojik bozunma

2)Fizikokimyasal Yöntemler

- Flokülasyon ve koagülasyon
- Flotasyon (yüzdürme)
- Elektrokimyasal yöntemi
 - Elektrokoagülasyon yöntemi
- Adsorpsiyon

2.3.1.1. Biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik arıtma, çevreyi kirleten maddelerin deşarj edilmeden önce belli bir yerde toplanarak biyokimyasal bozunmalarının daha hızlı ve kontrollü bir şekilde yapıldığı yaygın bir yöntemdir. Canlı organizmalarla biyolojik bozundurma, endüstriyel proseslerden katı ve sıvı ekosistemlere transfer edilen organik maddelerin en önemli arıtım prosesidir. Biyolojik arıtmanın ana ilkesi mikroorganizmaların atık sularda çözünen ve çözünmeyen organik maddeleri çıkardıkları enzimler yardımıyla özümleyerek kolay ayrılabilen çamurlar haline getirmeleridir[28].

2.3.1.2. Aerobik biyolojik bozunma

Oksijenli biyolojik bozunma, toprak veya yüzey suları gibi doğal ekosistemlerde ve çevrede sık sık meydana gelen bir prosestir. Kimyasal bileşiklerin biyoyokimyasal olarak bozunabilirliğinin belirlenmesine yönelik bir çok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler, Çözünmüş Oksijen Konsantrasyonu (ÇOK) ve Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) değerlerinin ve son bozunma ürünü olan karbondioksit oluşumunun belirlenmesi esasına dayanır. Aerobik şartlarda gerçekleşen tipik bir biyokimyasal reaksiyon aşağıdaki gibidir [29].

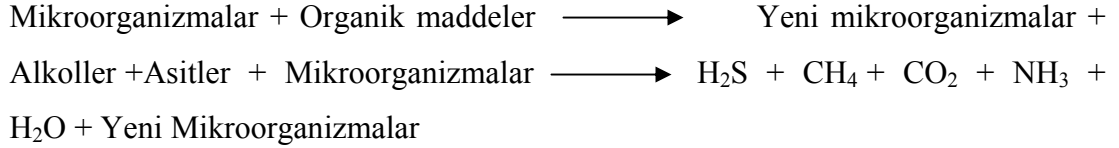


2.3.1.3. Anaerobik biyolojik bozunma

Anaerobik şartlar; nehir kıyıları, nehir yatakları, göller, havuzlar ve daha düşük sediment tabakalarında doğal olarak meydana gelebildiği gibi insan kaynaklı kirliliklerin arıtılması için yapay olarak ta oluşturulur.

Atıksularda az çözünebilir veya kuvvetlice katıya adsorplanabilen herhangi bir materyal, organizmalar için iyi bir potansiyel substrat olmaktadır. Öncelikle; asidojenik bakteriler, karbohidrat, yağ veya protein gibi organik materyalleri düşük molekül ağırlıklı metabolitlere (alkol ve kısa zincirli yağ asitleri) dönüştürürler. Sonuç olarak asidojenik bakteriler, bu fermentasyon ürünlerini asetat, karbondioksit

ve moleküler hidrojene dönüştürürler. Ayrıca metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Atık suların anaerobik arıtılmasıyla ilgili çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Anaerobik şartlarda meydana gelebilecek tipik biyokimyasal reaksiyon aşağıdaki gibidir[30].



2.3.2. Fizikokimyasal yöntemler

Fizikokimyasal yöntemler, gerek arıtmanın başlangıcında süspansiyondaki maddelerin ayrılmasında gerekse biyolojik işlemler sonucu katı maddelerin ayrılmasında kullanılır. Su ekosisteminde biyolojik bozunmayı gerçekleştirmek için kullanılan çok az sayıda yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin uygulanmasında süre önemli bir parametredir. Bazı organik maddeler için oldukça uzun süreler bile biyolojik parçalanmayı gerçekleştirmek için yeterli olamamaktadır. Bu tür maddeler için biyolojik yöntemler dışındaki diğer yöntemlere ihtiyaç duyulmakta ve en önemli alternatif yöntemlerden birisi olarak adsorpsiyon gözükmektedir. Adsorpsiyon, endüstriyel atık sularının arıtılması ve renk gideriminde uygulanan en etkili fiziksel yöntemlerden birisidir [31].

2.3.2.1. Flokülasyon ve koagülasyon

Flokülasyon ve koagülasyon işlemlerinde kireç, alüminyum ve demir tuzları gibi maddeler, atık maddelerin koagülasyonu amacıyla uzun zamandan beri koagülant olarak kullanılmaktadır. Ancak bazı durumlarda atık sularda bulunan maddelerin bu kimyasallarla uzaklaştırılması mümkün olmayabilmektedir. Bu amaçla organik polimerler kullanılmakta ve bunlarla inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen, tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır[32].

Bu yöntemler, renkli atık suların arıtılmasında başlangıç veya son aşamalarda ana proses olarak uygulanabilir. Uygulama sonucunda ortaya çıkan en büyük

problem oluşan ok miktardaki toksik amurun yakılmasının gerekliliğidir. Koagölasyon ve flokülasyon, biyolojik sistemlerle bir arada veya tek başlarına kullanıldıklarında iyi sonuçlar alınabilmektedir [32].

Kimyasal koagölasyonun tek başına veya diğer yöntemlerle kullanıldığında uygulama esasında, polielektrolit kullanımının etkinliği artırdığı ancak, son atıkta bazı zararlı etkilerinin olduğu belirtilmektedir. Son derece etkili bir yöntem olan kimyasal koagölasyon, kontrolsüz ve aşırı dozda kimyasal kullanımı gibi dezavantajlara sahiptir[32].

2.3.2.2. Flotasyon (Yüzdürme)

Flotasyon yöntemi, atık sulardan renk giderimi için uygulanan basit ve etkili yöntemlerden birisidir. Köpük yapıcı madde ve hava eşliğinde karıştırmak suretiyle oluşturulan bir ortamda gerçekleştirilen bu proseste köpük yardımıyla konsantre hale getirilen maddeler köpük kırıcı maddeler kullanılarak flotasyon ortamından uzaklaştırılır[32].

2.3.2.3. Elektrokimyasal yöntemler

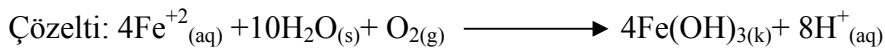
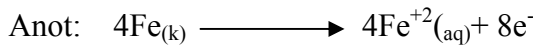
Elektrokimya, endüstriyel proseslerde kirlilik problemlerinin giderilmesi için yeni ufuklar açmaktadır. Bu yöntemin avantajları; ana reaktifin elektron olması, elektrokimyasal işlem sonucunda yeni ürünlerin geliştirilmesi veya mevcut atıkların daha az zararlı hale getirilmesini sağlayarak ekolojik dengeyi bozmamasıdır. Bu işlem endüstriyel prosesin son aşamasında katı, sıvı ve gazlardan toksik bütün maddelerin uzaklaştırılmasını kapsamaktadır. Kirlilik oluşturan bileşenlerin azaltılması veya uzaklaştırılması elektrokimyasal hücrede materyalin elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenmesinin direkt veya indirekt olarak yerine getirilmesiyle mümkün olabilmektedir. Elektrokimyasal prosesler, katı, sıvı ve gazlarda bulunan ve kirlilik oluşturan bileşenlere uygulanabilirlik, seyreltik yada derişiklik, direkt veya indirekt indirgenme ve yükseltgenme, mikro litreden tonlarca litredeki hacimlere sahip miktarlara uygulanabilme gibi avantajlara sahiptir. Bu prosesler, diğer arıtım proseslerinde gerekenden daha düşük sıcaklık gerektirmesi, elektrotlar ve hücrelerdeki yan reaksiyonlarda, voltaj düşmesi veya akımın homojen

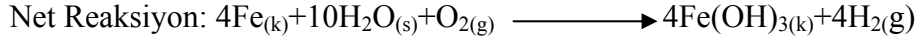
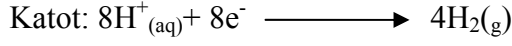
dağılmaması durumunda meydana gelen güç kayıplarını en aza indirmenin mümkün olması gibi avantajlara da sahiptir. Bunun yanında elektrokimyasal proseslerin ortamdaki elektrolit ve elektrot ara yüzeyindeki heterojen reaksiyonlar üzerinden gerçekleşmesinden dolayı, elektrodun yüzey büyüklüğü ve kütle transferinin sınırlı olması verimini etkilemektedir [32].

Elektrokoagülasyon yöntemi

Elektrokoagülasyon, elektroliz sonucu anodun çözünmesiyle temizlenecek atık su içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasından ibaret olan bir prosestir. Alışılmış koagülasyon/flokülasyon uygulamalarına kıyasla, elektrokoagülasyon, elektriksel alanın varlığından dolayı en küçük kolloidal parçacıkları bile uzaklaştırabilme avantajına sahiptir.

Elektrokoagülasyon, elektroliz ürünü H₂ ve O₂ gazlarının üretimi, Fe ve Al gibi aşınabilen anotların oksidasyonundan kaynaklanan çok değerlikli katyonların oluşturulmasına dayalı olarak kombine bir avantaja sahiptir. Metal iyonları; H₂ gazının üretimi esnasında katotta oluşan OH⁻ iyonları ile reaksiyona girerek, çözünmeyen hidroksitler şeklinde bileşenleri çöktürebilir veya ortamda mevcut olabilen negatif yüklü kolloidal tanecikleri nötralize ederek koagülasyona katkıda bulunabilir. Elektrokoagülasyonla üretilen katı çamurun kimyasal koagülasyonla üretilen çamurdan daha yoğun olabileceği belirtilmektedir. Elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon atık sulardaki organik maddeleri uzaklaştırmada başarıyla kullanılmaktadır. Elektrooksidasyon prosesi genel olarak yükseltgenme, indirgenme, ayrışma ve birikmeden ibaret iken, elektrokoagülasyon prosesi koagülasyon, adsorbsiyon, çökeltme ve flotasyon mekanizmalarını da içerir, demir ve çelik elektrotlar ile yapılan elektrokimyasal bir proseste anot ve katotta aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir [32].





Elektrokoagülasyon; çok küçük kolloidal tanecikleri uzaklaştırabilme, az miktarda kimyasal gerektirme, nispeten daha az çamur üretme, biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırabilme veya biyolojik arıtıma hazır hale getirme, koagülant dozajının kolayca kontrol edilebilmesi, hidroksitler şeklindeki çökelekler veya floklar üzerinde adsorpsiyonla ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilme, sürekli pH kontrolü gerektirmeme, iyi dizayn edilmiş sistemlerde %90 civarında yüksek verim elde edilebilme, yaklaşık 10 dakika gibi kısa temas süresi gerektirme ve nispeten düşük yatırımı maliyeti gerektirme gibi avantajlara sahiptir. Ancak bu proses; katotta üretilen H₂ gazının çökelmeyi engellemesi, arıtılan sudaki demir ve alüminyum iyonlarının konsantrasyonlarının nispeten yüksek olması, üretilmiş çözünmeyen hidroksitlerin elektrotlar arasında birikmesi gibi dezavantajlara da sahiptir elektrokimyasal yöntemlerle atık su arıtımı son zamanlarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır[32].

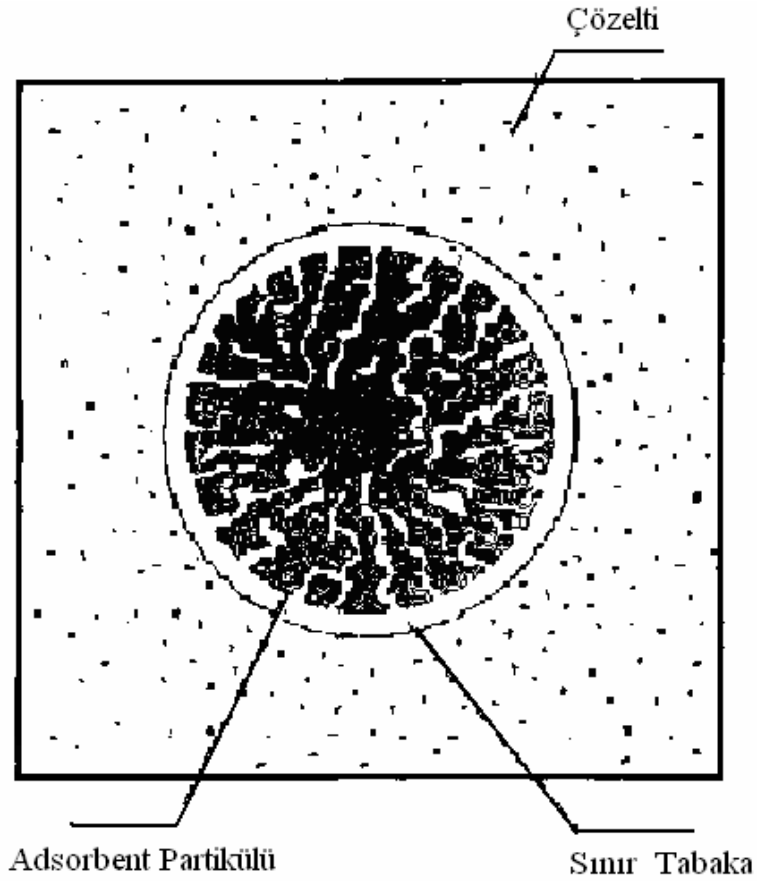
2.4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır[33].

Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltildeki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltildeki maddelerin katı yüzeyine **adsorpsiyonu** gerçekleşir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına **desorpsiyon**, adsorplayan maddeye **adsorban** ve adsorplanan maddeye **adsorbat** denir[34][35].

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümlelenerek o fazın yapısı içine girmesine ise **adsorpsiyon** denir. Her iki olay yani adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa bu olaya da **sorpsiyon** denir.

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon başlangıçta hızlı bir olaydır. Dengeye adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olur. Adsorpsiyon, adsorbanla adsorbat arasındaki etkileşim kuvvetlerinin sonucu olarak ortaya çıktığı için, bu kuvvetler üzerinde etkili olan her faktör adsorpsiyonun hızını ve dengesini etkiler [36].



Şekil 11. Bir adsorbent partikülünün genel görünüşü

Günümüzde adsorpsiyon, bir çok doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işlemi de sıklıkla kullanılmaktadır.

Katılar üzerinde adsorpsiyonda adsorbanın kimyasal bileşimi, kristal yapısı, gözenekli olup olmayışı (gözenek çapı), tane boyutu, hazırlanırken geçirmiş olduğu işlemler ve yüzey alanı etkin rol oynar. Çözeltilerden adsorpsiyonda ise çözeltinin konsantrasyonu (gaz ise basıncı), çözücüyle adsorbat moleküllerinin birbiri ile etkileşimi, solvasyon (veya hidrasyon) derecesi ve sıcaklık, adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir.

2.4.1 Su Arıtımında Kullanılan Adsorbentler

Su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknikleri için çeşitli maddeler kullanılmaktadır. Alimüna, silikajel, fuller toprağı, macro poröz reçineler, iyon değıştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbentlerdir. Aktif karbon adsorpsiyonu çok etkilidir. Aktif karbonun adsorplama kapasitesi çok yüksek; turba , linyit , kömür ve mangal kömüründen ve hindistan cevizi kabuğundun çeşitli işlemler sonucu hazırlanmaktadır. Aktif karbonun hazırlanmasında buhar aktivasyon prosesi veya kimyasal aktivasyon prosesi uygulanmaktadır. Aktif karbon iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET - yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilmektedir. Su arıtımında kullanılan aktif karbonların iç yüzey alanı $500-1500m^2/g$ 'dır. Genellikle karbon taneciklerinin iç yüzey alanı yaklaşık $1000m^2/g$ olması istenmektedir. Ancak aktif karbonun yüksek maliyeti kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu yüzden araştırmacılar daha ucuz alternatif adsorbent bulunmasına yönelik çalışmalar yapmaktadırlar.

Adsorbsiyon için por yapısı toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Porlar ortalama yarı çaplarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir.

-makro porlar	$r = 1000 \text{ nm}$
-mezo porlar	$r = 100 \text{ nm}$
-mikro porlar	$r = 1 \text{ nm}$

Mezo porlar ve mikro porlar iç yüzeyin en önemli kısmını teşkil etmektedirler(% 95). Makro porlar adsorbsiyon için relatif olarak önemli değildirler ancak mikro porlara doğru hızlı difuzyon için iletici olarak gerekmektedir[37].



Şekil 12. Bir karbon taneciğinin çözelti içerisindeki durumu

DeneySEL yoldan elde edilen adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için çok sayıda denklem türetilmiştir [38].

Çözeltinin başlangıç derişimi C_0 , denge derişimi C ise adsorpsiyon %' si;

$$\%Ads = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

olarak verilir. Çözelti hacmi V , adsorban miktarı m olmak üzere, adsorplanan madde miktarı, aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanabilir;

$$X = (C_0 - C) \cdot \frac{V}{m}$$

Bu formülde $\frac{V}{m}$ oranı $L \cdot g^{-1}$ alınırsa, X $mol \cdot g^{-1}$ cinsinden hesaplanır. Adsorplanan madde miktarı X ayrıca;

$$X = C_0 \cdot \%Ads \cdot \frac{V}{m}$$

bağıntısından da hesaplanabilir.

2.4.2. Adsorpsiyon mekanizmaları

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorbe olan molekül, katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır. Yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Dununla birlikte, adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur [34].

Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Moleküller, yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın, adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi aktifleştirme prosesleri uygulanır[38].

İyonik Adsorpsiyon

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

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar

Adsorpsiyon temelleri tartışılırken, yalnız bağıl olarak zayıf moleküler arası kuvvetler gerektiren **fiziksel adsorpsiyon** ve esas itibariyle sorplanan moleköl ve adsorplayıcı yüzeyi arasında kimyasal bir bağı oluşumunu gerektiren **kimyasal adsorpsiyon** arasındaki ayırımı yapmak yararlıdır. Bu fark kavramsal olarak her ne kadar yararlı ise de, çoğı durumlarda bu iki olay birlikte gerçekleşir ve belirli bir sistemi açık bir biçimde sınıflandırmak her zaman mümkün değildir.

Fiziksel adsorpsiyon aşağıdaki kriterlerden birine veya daha fazlasına göre kimyasal adsorpsiyondan ayırt edilebilir [39].

1. Fiziksel adsorpsiyon elektronların paylaşımını veya transferini gerektirmez ve böylece etkileşen türlerin özelliğini korur. Etkileşmeler tamamen tersinirdir, aynı sıcaklıkta desorpsiyon gerçekleşebilir, ancak bu işlem difüzyon etkileri sebebiyle yavaş olabilir. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağlanmayı gerektirir ve tersinmezdir.
2. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir; adsorplanan moleküller bütün yüzeyi kaplamada serbesttirler. Bu, katı adsorplayıcıların yüzey alanı ölçümlerini mümkün kılar. Aksine, kimyasal adsorpsiyon spesifiktir, kemisorplanmış moleküller belirli yerlerde sabittirler.
3. Fiziksel adsorpsiyon ısısı kimyasal adsorpsiyon ısısına nazaran düşüktür; bununla birlikte, adsorpsiyon ısısı genellikle kesin bir kriter değildir. Adsorpsiyon ısısı 60 kJ/mol'ün altında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon ve adsorpsiyon ısısı 60 kJ/mol'ün üzerinde olan etkileşimler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir.
4. Fiziksel adsorpsiyonda atom, moleköl ya da iyon şeklinde olan adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan **Van der Waals** türü çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyonda ise tanecikler ve yüzey arasında bir kimyasal bağı ve genellikle de **kovalent** bağı oluşmaktadır.

5. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı yani monoromoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilmektedir. Ayrıca çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar yürütülemez. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı - adsorplanan ikilisine bağlı olarak meydana gelebilir. Kimyasal adsorpsiyon ikili sistemin türüne ve ikili arasındaki özel bir kimyasal ilgiye bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyonun hızı, aktiflenme enerjisine bağlıdır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbirleriyle karşılaştırılması Çizelge 1.1.'de verilmiştir [40].

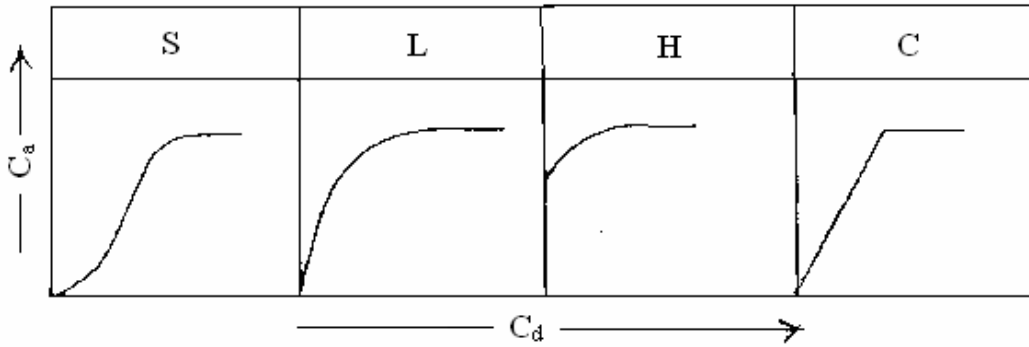
Çizelge 6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri.

Karşılaştırma Kriteri	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cereyan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir ve her ikili arasında cereyan etmez.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve genelde sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir(5–10kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısısı seviyesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol).
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanılırsa beklenmedik başka reaksiyonlara yol açılabilir.

2.4.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilmektedir. Çözültide kalan derişim "C" ile adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı "q" ile arasındaki ilişkiler, adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon izotermlerinin matematiksel açıdan uygun formüllerle ifadesi için, başlıca geliştirilen iki yaklaşım; Langmuir ve Freundlich izotermidir.

Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve dört kategoride sınıflandırmıştır. Bunlar L-, S-, H- ve C- tipleridir (Şekil5.). Bu sınıflama orijinde izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanır. Ancak yüksek derişimler de alt sınıflar vardır (Şekil 6)[25-40].



Şekil 13. Giles izoterm sınıflandırması

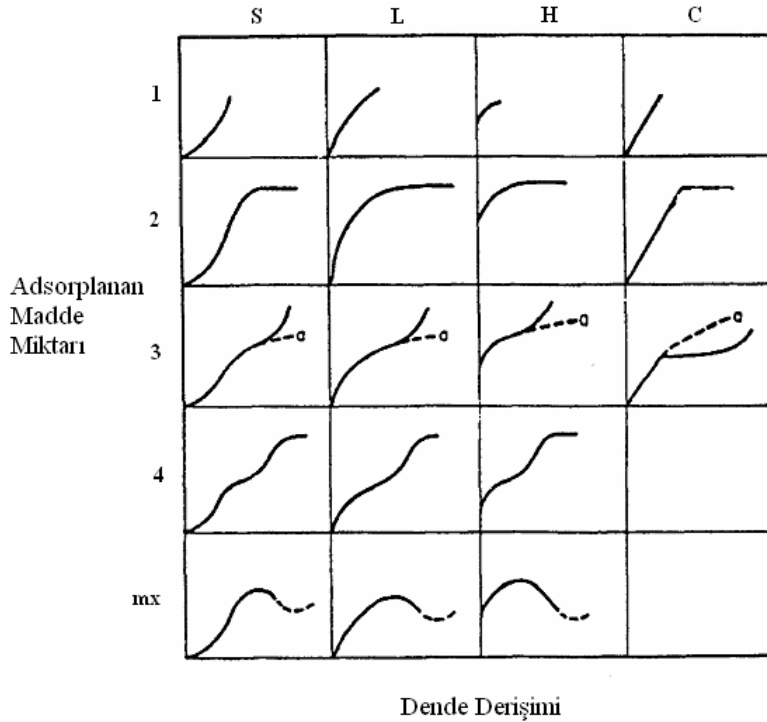
S- tipi; Bu tip izoterm absis eksenine doğru dış bükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşmenin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkar. S- tipi izoterm, tercih edilmeyen bir adsorpsiyon tipidir.

L- tipi; Langmuir izotermi olarak adlandırılır. Bu tipte, başlangıç eğimi çözültideki madde derişimi ile artmaz. Bu özellik, adsorbatın yüzey fazlası arttıkça adsorpsiyon

yüzeyinin artan miktarı ve düşük derişimlerdeki maddenin, adsorbana yüksek relatif ilgisinin bir sonucudur.

H- tipi; L- tipi izotermin, aşırı uç şeklidir. Çok seyreltik çözeltide bile adsorban ile adsorbat arasında çok yüksek bir ilgi söz konusudur. Bu izoterimde başlangıç eğimi çok büyüktür. Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgide, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C- tipi; Orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır.



Şekil 14. Adsorpsiyon izoterm tipleri

Langmuir Adsorpsiyon izotermi

Tek tabakalı adsorpsiyon için en basit teorik modeldir ve aşağıdaki varsayımları içerir;

- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesini göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.

- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcuttur. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon; adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Bu varsayımlara göre yapılan modelin matematiksel eşitlikleri;

$$q = (Q^{\circ} \cdot b \cdot C_{den}) / (1 + b \cdot C_{den})$$

$$q = (C_o - C_{den}) / m$$

Burada;

q = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_{den} = Dengedeki çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

C_o = Başlangıç çözünen derişimi (mg/L)

m = Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)

b = Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit

Q° = Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)' dır.

Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli bulunmaktadır ;

$$C_{den} / q = (1/b \cdot Q^{\circ}) + (C_{den} / Q^{\circ})$$

$$1 / q = (1 / Q^{\circ}) + (1/b \cdot Q^{\circ} \cdot C_{den})$$

Adsorpsiyon çok az yani “ $b.C_{den} \ll 1$ ” ise özgül adsorpsiyon çözeltideki adsorplananın son derişimi ile orantılıdır.

$$q = Q^{\circ} \cdot b \cdot C_{den}$$

şeklinde doğrusal bir adsorpsiyon bağıntısı elde edilir. Adsorpsiyonun fazla olduğu durumlarda, $b.C_{den} \gg 1$ ise ;

$$q = Q^{\circ} \text{ dir.}$$

Freundlich modeli

Bu model Langmuir modelinde bulunan b 'nin ve q 'nun bir fonksiyonu olarak değiştii heterojen yüzey enerjileri için özel bir durum ifade eder;

$$q = K_f \cdot C_{den}^{1/n}$$

Bu eşitlikteki K_f ve n sabitleri sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağılıdır, n 'in değeri 1 'den büyük olmalıdır.

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli; eğimi $1/n$ ve kayması K_f olan bir doğru denklemi ile ifade edilir.

$$\ln q = \ln K_f + (1/n) \ln C_{den}$$

Deneysel veriler ortalama derişim miktarlarında ise Freundlich eşitliği Langmuir eşitliğine çok iyi uyar. Çok yüksek derişimlerde ise yüzey tamamen örtülerek ‘ n ’ değeri belli bir limite ulaştığından her iki modelin uyumsuzlukları artar.

Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli

Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eden BET modeli çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtir.

$$Q_{den} = B \cdot C_{den} \cdot Q^{\circ} / (C_s - C_{den}) + (B + 1) \cdot (C_{den} / C_s)$$

Burada;

C_s : Çözünen doymunluk derişimi(mg/l),

B: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabiti göstermektedir.

2.4.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır[41].

pH

Ortam pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkiler[41].

Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri

Genellikle hidrofobik yapıdaki sorbentlerde, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters orantı vardır. Çözünürlük arttıkça çözünen - çözücü bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az olarak, hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanırlar. Ayrıca; basınç azaldıkça birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı azalmaktadır. Sabit basınç altında sıcaklık arttırılırsa genelleme yapılamasa da, adsorplanan madde miktarı azalmaktadır[41].

Sıcaklık

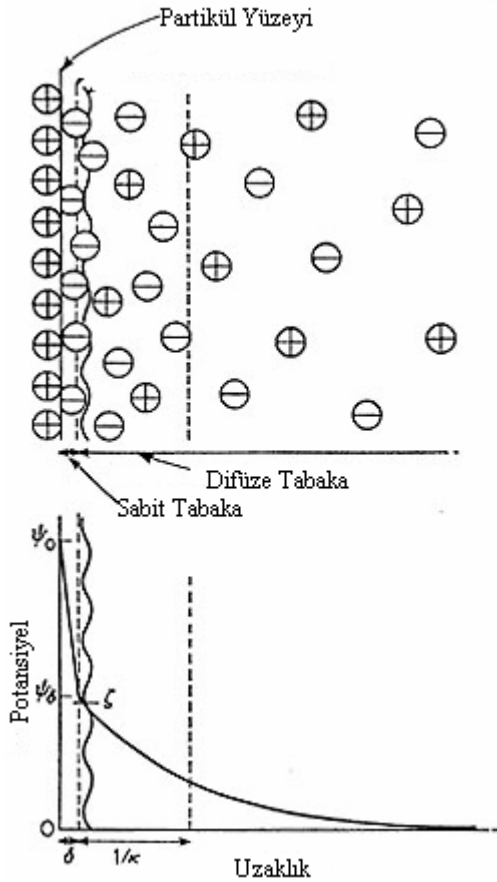
Adsorbsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorbsiyon büyüklüğü artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarı fiziksel adsorbsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorbsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir [41].

Polarite

Adsorbsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan fazı tercih edeceğidir. Yani polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanacaktır[41].

2.4.5. Zeta Potansiyeli

Belli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker, sonuç olarak, yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve daha sonra da yüklü tanenin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış bu yüzey içerisinde "kayma yüzeyi" diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyel değerleri belirler[42]



Şekil 7. Zeta potansiyeli

Katı-sıvı arayüzü alanında oluşan elektriksel alan iki kısımdan oluşur. Bunlardan birincisi yüzeye göre daha güçlü iyon bağları içeren iç kısımdır. Diğeri ise iyon dağılımlarının elektrostatik kuvvetler ve düzensiz termal hareketler tarafından belirlendiği dış kısımdır. Bu kısımdaki potansiyel yüzeyden uzaklaştıkça azalır ve belirli bir uzaklıkta sıfır olur (Şekil 7).

Zeta potansiyeli parçacığın yüzey şarjına, arayüzdeki herhangi bir adsorplanan tabakaya ve parçacığın askıda durduğu ortamın bileşenlerine bağlıdır. Zeta potansiyelini hesaplamak için bir süspansiyon içerisine daldırılmış elektrotlar vasıtasıyla çözeltiye kontrollü elektrik alanı uygulanır. Bu sayede yüklü parçacıklar zıt kutuptaki elektrota doğru hareketlenirler. Viskoziteden dolayı ise bu hareketli parçacıklara zıt yönde bir kuvvet uygulanır ve elektrostatik çekim kuvvetiyle viskozite arasında hızlı bir denge kurulur. Bu sayede parçacık sabit terminal hıza ulaşmış olur(Şekil 8).



Şekil 8. Zeta Potansiyeli ölçümü

Pratikte tüm sıvı koloitler (-14) – (-30) milivolt zeta potansiyeli aralığında elektronegatifdir. Zeta potansiyeli daha fazla negatif yüklerle yüklendikçe sistemin kararlılığı artmaya başlar. Bunu ortama anyonik elektrolit ya da polielektrolit eklenmesi takip eder. -30 mV'den daha fazla elektronegatif zeta potansiyel değerleri genelde kararlılıkla sonuçlanan karşılıklı itmeyi gösterir. Kararlılık ortalama (-45) – (-70) mV zeta potansiyel değerleri aralığında sağlanır[42].

Parçacıklar arasında birleşmeyi (kümelenmeyi) sağlamak için zeta potansiyelinin sıfıra yakın bir değere indirilmesi gerekmektedir. Bunun için ise

ortama şap ya da katyonik polimer gibi katyonik elektrotlar/polielektrolitler eklenir. Eğer zeta potansiyeli zaten sıfıra yakın bir değerdeyse birleşme (kümelenme), ortama parçacıklar arasında mekanik köprüler kurabilecek uzun zincir polimerler eklenmesiyle daha da arttırılabilir[42].

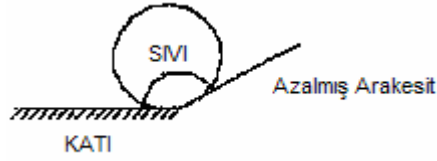
2.4.6. Yüzey Gerilimi Adsorpsiyon İlişkisi

Adsorpsiyon prosesindeki yüzey reaksiyonları, faz sınırları ya da yüzey sınırları içerisindeki aktif kuvvetlerin sonucunda oluşmaktadır. Klasik kimya yüzey fenomeni açısından bir sistemin özelliklerini onun kütle özelliklerine göre tanımlarken, sistem özelliklerinin önemli bir bölümünü yüzey veya sınır özellikleri oluşturmaktadır [43].

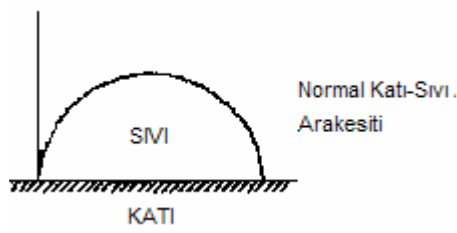
Saf sıvılar genelde serbest yüzey enerjilerini yüzey gerilimi yönünde azaltma eğilimindedirler. Moleküler açıdan incelendiğinde, bir yüzeyi genişletmek için sıvı fazı oluşturan moleküller arasındaki bağların kırılması ve farklı fazların molekülleri arasında da bağların oluşması gerekmektedir. Bu yüzden bir sıvının yüzeyini arttırmak için gereken iş, yalnızca yüzey gerilimini dengelemek için gereken işten daha fazla olmalıdır. Örneğin, sıvı-gaz ara yüzünde köpükleşmenin olabilmesi için yüzey geriliminin aşılması gerekmektedir. Çözünen maddelerin büyük bir çoğunluğunun sıvıların yüzey gerilimini etkili bir biçimde değiştirdiği bilinmektedir. Örneğin önemli ölçüde düşük yüzey gerilimine sahip deterjanlar katı yüzeydeki su damlacıklarının yayılmasına ve yüzeyin ıslanmasına sebep olurlar. Deterjan benzeri maddeler bu yüzden nemlendirici ya da yüzey aktif madde olarak da adlandırılır.

Eğer yüzeyde aktif olma eğiliminde olan bir madde sıvı bir sistem içerisinde bulunuyorsa, yüzey geriliminde meydana gelen azalma, çözünen maddenin yüzeye doğru hareket etmesiyle sonuçlanır. Maddenin yüzeye ya da sınırlara doğru hareketi, yüzeyi genişletmek için gereken net işin miktarında bir azalmayla sonuçlanır. Bu azalma yüzeyde adsorplanan maddenin konsantrasyonuyla doğru orantılıdır. Yüzey gerilimini düşüren çözünen madde yüzeyde yoğunlaşır, çünkü çözücü maddenin molekülleriyle çözünen madde molekülleri arasındaki çekim kuvveti, çözücü madde moleküllerinin kendi arasındaki çekim kuvvetinden daha azdır[43].

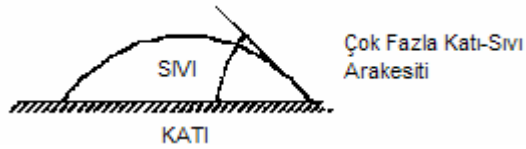
Sıvı ve katı fazlar arasında yüzeysel çekim kuvvetleri ve katı-sıvı arakesitleri açısından şu üç olasılık gözlenir;



Şekil 9. Yüzeysel gerilimi sonucu oluşan azalmış arakesit



Şekil 10. Yüzeysel gerilimi sonucu oluşan normal katı-sıvı arakesit



Şekil 11. Yüzeysel gerilimi sonucu oluşan Çok fazla sıvı-katı arakesit

Yüzeysel gerilimini düşüren maddeler çözelti içerisinde bulunduğunda su moleküllerinin birbirine karşı ilgisi, bu maddelere ilgisinden fazla olacağı için kolayca yüzeyde birikmektedirler. Birikme yüzeyde bir derişim artışına yol açmaktadır (hidrofobik). Tam tersine çözeltinin yüzeysel gerilimini düşüren maddeler ise yüzeyden kurtulup suya karışmaktadırlar (hidrofilik).

2.5. ÇİMENTO SEKTÖRÜ

2.5.1. Çimento Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Çimento üretiminde kullanılan ana ham maddeler jeolojide sedimenter kayalar olarak bilinen kireçtaşı, kil ve marndır. Klinker üretiminin ana komponentleri olan CaO için kalker (kireçtaşı); SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ için kil mineralleri temel kaynaklardır. Marn gibi bu dört oksidi bünyesinde bulunduran diğer malzemelerde çimento hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Çimento üretiminde kullanılacak hammaddelerin uygunluk dereceleri onların kimyasal bileşimleri ile orantılıdır. Kireçtaşı bileşeni için kireç standardı bir kriter olarak kullanılmaktadır. Bu değer SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ gibi bileşenler içinde bilgi verir ve aynı zamanda CaO içeriği konusunda da aydınlatıcıdır. Kil mineralleri olarak kullanılacak kayalarda silikat ve alumina oranı dikkate alınarak değerlendirilmektedir.

Ana ham maddeler dışında, klinker üretimi için gerekli katkı maddeleri ise, ham karışımın bileşimini düzeltici yönde etkiye sahip; Fe, SiO₂ yada Al₂O₃ içerikli materyallerdir. Bunlara örnek olarak fırınlanmış pirit, düşük tenorlu demir cevheri, laterit, kuvarslı kum yada metamorfik kayaların bozunmasıyla oluşan kuvarslı materyaller ve boksitler verilebilir.

Ayrıca klinkerin öğütülmesi esnasında alçı taşı, yapay ve doğal puzolonik maddeler, yüksek fırın cürufu, silisli ve kalkerli uçucu küller, silika ve fume son yıllarda belirli oranda çimentoya katılarak değişik tip çimento üretimlerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [44].

2.5.1.1. Ana Hammaddeler

Kireçtaşı

Kimyasal bileşiminde en az %90 CaCO₃ (Kalsiyum Karbonat) bulunan kayalara kalker yada kireçtaşı adı verilmektedir. Kalkerin minerolojik incelenmesinde saf halde kalsit ve çok az miktarda aragonit kristallerinden oluştuğu görülür. Kalsit ve aragonit; kalsiyum karbonatın iki ayrı kristal şekli olup, teorik olarak %56 CaO ve %44 CO₂ içerir. Ancak doğada hiçbir zaman saf olarak bulunmaz. İkincil derecede değişik madde ve bileşiklerin içinde yer alması nedeniyle

orijinal halde sarı renkli olup, kahverengi ve siyah renklerde de görülebilmektedir. Kalkerin sertlik derecesi 3 özgül ağırlığı 2,5-2,7 gr/cm³ arasındadır.

Yer altı sularında travertenler şeklinde, deniz yada tatlı sularda ise kimyasal, organik veya mekanik çökeltme sonucu kalker yatakları oluşur. Kalkerler hangi yolla oluşursa oluşsun, doğada buldukları durumları ile bileşimlerinde kalsiyum karbonatın yanı sıra; magnezyum karbonat, kil mineralleri, demir silikat-oksit ve sülfürleri, silikat asidi (SiO₂) gibi bileşikler içerirler.

Çimento sanayi alanında hammadde veya düzenleyici olarak kullanılacak kalkerin kalitesinde, içerdikleri yabancı unsurlardan oluşan safsızlıkların durumu doğrudan etkili olmaktadır. Çimento içerisindeki safsızlıkların gerek klinker gerekse çimentoda bulunan miktarlarını sınırlayan norm ve kriterler mevcuttur. Bu normlara bağlı kalınarak üretilen çimento tipi ve kalitesi her ülkede kabul edilmekte ve uygulanmaktadır.

Çimento üretiminde kullanılan kalker yataklarının kimyasal özelliklerinin yanı sıra fabrikaya yakınlığı, çıkartılabilirliği, kırılabilirliği, öğütebilirliği ve pişirebilir nitelikte olması, düşük nem içermeleri ve homojen olmaları üretim maliyetini etkileyen önemli faktörlerdir. Türkiye'deki kalker oluşumlarının coğrafi bölgeler itibari ile potansiyeli Çizelge 2'de verilmiştir [44].

Çizelge 7. Türkiye'deki Kalker Oluşumlarının Dağılımı

BÖLGE	REZERV(Milyon Ton)		
	Görünür	Muhtemel + Mümkün	Potansiyel
Marmara	217	1.008	2.120
Ege	395	2.200	16.860
Akdeniz	323	1.335	7.810
İç Anadolu	606	2.112	5.135
Karadeniz	260	1.405	3.940
Doğu Anadolu	383	1.180	2.710
Güney Doğu Anadolu	147	530	910
TOPLAM	2.331	9.770	39.485

Kil

Kil teriminin geniş bir anlamı vardır. Hem bir kayaç terimi olarak, hem de tane boyu terimi olarak kullanılmaktadır. Kayaç olarak bozunma ürünleri yada hidrotermal olaylarla oluşmuş çökeller için kullanılan bir terimdir. Killerin kimyasal analizleri; silisyum, alüminyum ve sudan oluştuklarını göstermektedir. Demir, alkaliler ve alkali topraklarda değişik miktarlarda yer almaktadır.

Kil terimi; kayaç olarak doğal, topraklı, ince taneli ve su ile karışıtklarında plastik özellikleri gelişen materyalleri içine almaktadır. Kayaç oluşturan kil mineralleri değişik oranlarda bir kayaç içerisinde bulunabilirler ve bunlar killi kayaçların temel bileşenleridirler. Genellikle kristalin formda ve küçük partiküller halinde oluşmaktadırlar. Mineralojik bileşiminde %90'a kadar kil minerali bulunduran kayaçlara kil denilmektedir.

Killerin özellikleri en azından 5 temel faktör tarafından kontrol edilmektedir. Bunlar; kil minerallerinin ve kil minerali olmayan bileşenlerin bileşimi, organik materyaller, eriyebilir tuzlar ve değişebilen iyonlar ile yapı-doku' dur. Bunlar içerisinde en önemlisi, kil minerallerinin bileşimidir. Bir kil mineralinin ekonomik olarak kullanımı kil mineral bileşimi ile ortaya çıkarılmaktadır. Örneğin; seramik endüstrisinde yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan bileşimler, petrol endüstrisinde sondaj çamurlarının hazırlanması için bentonit tipi bileşimliler istenmektedir[44].

Kil minerallerinin kesin bir sınıflandırılması yapılmamakla beraber aşağıda yapılan sınıflama, uygulamalarda geçerli olan bir sınıflamadır.

I- Amorf

Allofan grubu

II- Kristalin

A- İki tabakalı : A1- Kaolinit grubu (kaolinit, nakrit, dikit), A.2- Halloysit grubu

B- Üç Tabakalı :

B.1.a- Montmorillonit grubu; montmorillonit, sausonit ve vermikülit

B.1.b- Nontronit, saponit, hektorit,

B.2- Illit grubu

C- Düzeli karışık tabakalı : Klorit grubu

D- Zincir yapılı : Atapuljit, sepiyolit, paligorskit

Kil minerallerinin çoğu laboratuvar koşullarında sentez edilmiştir. Bu deneylerden, minerallerin oluşum ortamları ve çevresel koşullarla ilgili pek çok sonuç ortaya çıkarılmıştır. Düşük sıcaklıklarda asidik ortamlarda kaolinit, alkali ortamda montmorillonit oluşabilmektedir. Pek çok kil minerali hidrotermal kökenlidir. Bazı hidrotermal kökenli yataklar mono minerali olmasına karşın çoğu kil minerallerinin karışımından oluşmaktadır. Farklı tipteki kayaların bozunmasında kil minerallerinin oluşumunda etkilidir. Kil minerallerinin oluşum şekilleri bir kaç tane faktör etkisindedir. Bunlar ana kayaç tipi, iklim, topografya, bitki örtüsü ve zamandır [44].

Marn

Kalker ve kilin doğada %50-70 oranında kalker ve %30-50 oranında kil karışımından oluşmuş kayaca marn denilmektedir, oluşum bakımından tamamı ile sedimentler olup, diyajenez geçirmiş genellikle düzenli tabakalı olarak bulunur. Marn oluşumu için, daha çok tektonik ve orojenik hareketlerin durulduğu, sakin ortamlar daha uygundur. Çimento klinkeri ortalama %70 kalker ve %30 kil içeren hammadde karışımının öğütüldükten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilmektedir. Marn doğal olarak bu bileşimi taşıdığından veya bu bileşime çok yakın özellikte bulunduğundan ideal çimento hammaddesidir. Ayrıca kalkere göre daha yumuşak olması nedeniyle kolay üretilebilmekte, kırma-öğütme sırasında enerji tüketimi düşük olmaktadır[44].

Çimento sanayinde kullanılan ve KUHL tarafından CaCO_3 oranına göre yapılmış sınıflandırma Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. KUHL tarafından CaCO₃ oranına göre yapılan sınıflandırma

% CaCO₃ Oranı	Hammadde Adı
99-100	Mermer
90-98	Kalker
75-90	Kalkerli Marn
40-75	Marn
10-40	Killi Marn
2-10	Marnlı Kil
0-2	Kil

2.5.1.2. Çimento Sanayinde Kullanılan Katkı Maddeleri

Puzzolanik maddeler

Kendi başlarına hidrolik bağlayıcı olmayan ancak ince olarak öğütüldüklerinde nemli ortamda ve normal sıcaklıkta kalsiyum hidroksitle tepkimeye girerek bağlayıcı özellikte bileşikler oluşturan doğal veya yapay maddelerdir, çoğu puzzolanik maddeler volkanik kökenli olup, en çok bilineni tüflerdir.

Puzzolanik maddelerin özelliği yüksek miktarda SiO₂ ve Al₂O₃ içermeleridir. Bu nedenle Ca(OH₂) ile tepkimeleri kolaydır. Bu yüzden bağlayıcı özellik gösterirler. Ülkemizde çimento sanayinde doğal puzzolanik katkı maddesi olarak, tras ve bazik nitelikli volkanik işlevlerin bir ürünü olarak oluşan doğal cürufur yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yapay olarak elde edilen yüksek fırın cürufu ve uçucu küller de katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Çimento maliyetlerinin düşürülmesi açısından katkı maddelerinin yüksek oranda katılabilir kalitede olmaları önemlidir. Puzzolanik aktivite değerleri ile çözülmüş kalıntı oranları, katılabilirlik oranını belirleyen faktörler olup, katılım oranı genelde %10-30 arasında değişmektedir[45].

Uçucu küller

Uçucu küller yada pulverize yakıt külleri, özellikle elektrik üretim tesislerinin pulverize kömür ile işleyen fırınlarının toz tutma ünitelerinden sağlanan

materyallerdir. Küresel biçimde olup, SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içerirler. Puzzolanik maddeler gibi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile tepkimelerinde hidrolik bağlayıcı nitelik kazanırlar, diğer taraftan yanmış karbon kalıntılarını da içermesi olasıdır. Bu da çimentonun düşük direncine ve betonun dayanıklılığına olumsuz yönde etki yapar. Uçucu küllerin spesifik yüzeyi ne kadar büyükse reaktivitesi de o kadar yüksektir.

Pek çok uçucu kül için bu değer 1000-4000 cm^2/g arasında değişmektedir. Kül partiküllerinin tane boyu ise 0,5-200 mikron arasındadır. İri taneli uçucu küllerden istenen çimentoyu üretmek için jips ve portland çimentosu klinkeri ile öğütme yoluyla inceltilmesi olasıdır. Külün kalitesine ve özelliklerine bağlı olarak çimentonun yapısında bir katkı maddesi olarak %30 oranında uçucu kül bulunabilmektedir[45].

Sülfatlar

Jips yada jips-anhidrit karışımını içeren değişik oranlardaki sülfat mineralleri son öğütme prosesinde portland çimentosu klinkerine katılabilmektedir. Sülfat üyelerinin eklenmesiyle çimentonun donma süresinin kontrolü daha kolay sağlanabilmektedir. Bu gibi materyaller çimentonun öğütülmesi sırasında %3-5 oranında katılabilmektedir. Jips ve anhidrit evaporit mineralleri olup, jipsin kimyasal formülü $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ anhidritin ise CaSO_4 'tür[45].

2.5.1.3. Çimento Hammaddeleri Rezervleri

Çimento hammaddeleri özellikle kalker sahaları ülkemizde yaygın olarak bulunmaktadır. Genelde rezerv yönünden herhangi bir sorun bulunmamaktadır. Ancak hammadde kullanım miktarlarının çok yüksek olması, nakliye maliyetlerinin düşük olmasını gerektirdiğinden ana hammadde sahalarının fabrikaya yakın olması büyük önem taşımaktadır. Ayrıca hammaddelerin kaliteli, kolay kırılabilir, öğütülebilir ve pişebilir özellikte olması, düşük nem içermesi, sahaların ocak işletmeciliğine uygun olması, dekapaj gerektirmemesi, tarım-orman alanları içinde olmaması hammadde maliyetlerinin düşük olmasını sağladığından hammadde etütlerinde esas alınması gereken kriterler olmaktadır[45].

2.5.2. Çimento Üretimi

2.5.2.1. Hammadde Üretim ve Hazırlama

Çeşitli kazı ve yükleme sistemleri ile üretilen kalker, marn, kil, demir cevheri v.s gibi hammaddeler stoklanır. Stoklardan alınan hammaddelerin tane büyüklükleri önce kırıcıda 0-30mm'ye azaltılır. Daha sonra değirmenlerde, elek üstü %16-17 olacak şekilde 90µ'a kadar öğütülür. Değirmenden çıkan malzemede maksimum %1 rutubet olmalıdır. Elde edilen malzemeler bant üzerinde taşıma esnasında kimyasal analize tabi tutulur ve otomatik olarak istenilen özelliklerde karıştırılarak farin stokunda biriktirilir. İstenilen özellikteki farin, klinker oluşturmak amacıyla fırına gönderilir[45].

2.5.2.2. Çimento Üretimi

Çimento üretiminde kullanılan ana hammaddeler ülkemizde kireçtaşı ve marndır. Klinker üretiminin ana bileşenleri ise CaO için kalker, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ için de kil mineralleridir. Çimento klinkeri ortalama %70 kalker ve %30 kil içeren hammadde karışımının öğütüldükten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilmektedir. Marn, doğal olarak bu bileşimi taşıdığından veya bu bileşime çok yakın olduğundan ideal çimento malzemesidir.

Ana hammaddeler dışında, klinker üretimi için gerekli katkı maddeleri ise ham karışımın kimyasal bileşimini düzeltici yönde etkiye sahip Fe, SiO₂, Al₂O₃ içerikli materyallerdir. Bunlara örnek, fırınlanmış pirit, düşük tenörlü demir cevheri, laterit, kuvarslı kum ya da boksitlerdir.

Ülkemizde beyaz çimento için kaolin kullanılmaktadır. Klinkerin öğütülmesi sırasında alçıtaşı, yapay ve doğal puzolonik maddeler, yüksek fırın cürufu, silisli ve kalkerli uçucu küller, silika füme ve son yıllarda belirli oranda kalker de değişik tip çimento üretiminde kullanılmaktadır.

Çeşitli tip çimento üretimi için öğütmede %20-100 oranlarında klinker kullanılmakta, öğütme işlemi sırasındaki klinker miktarı ve diğer katkı maddelerinin oranına göre çeşitli çimento tipleri oluşturulmaktadır. Çimento fabrikaları döner

fırınlarında klinker pişirilmesinde, yakıt olarak fuel-oil, kömür, doğalgaz, petrokok, taşkömürü veya bunların muhtelif oranlarda karışımı kullanılmaktadır. Çimento klinkerinin döner fırınlarda pişirilebilmesi için, fırında teorik olarak 1350-1400°C sıcaklığı sağlayabilecek yakıt gerekmektedir.

Portland çimentolarının üretiminde, önce uygun miktarlarda kireç (CaO), silis (SiO₂), alümin (Al₂O₃) ve demir oksit (Fe₂O₃) içeren hammaddeler belirli oranlarda karıştırılarak fırınlarda 1450°C-1650°C'ye kadar pişirilirlir. Fırından çıkan gri renkteki pürüzlü ve gözenekli yüzeye sahip 1-25mm çapındaki malzemeye "klinker" denir[45].

Klinker soğutulur daha sonra öğütülür. Öğütme işlemi sırasında çimentonun priz sürelerini ayarlamak için klinkere %3-5 oranlarında alçı taşı (CaSO₄.2H₂O) ilave edilir. Sonuçta ortaya çıkan malzeme bağlayıcılık özelliğini kazanmış olan Portland Çimentosudur. Standart tanımlamasına göre "portland çimentosu" klinkere alçıdan başka bir madde katılmayan çimentodur. Eğer öğütme işlemi sırasında Portland çimentosu klinkeri ve alçı taşına belli miktardaki katkı maddeleri (puzolanik katkılar) eklenirse farklı tiplerdeki katkılı çimentolar elde edilir. Eski dönemlerden beri demir-çelik sektörünün proses atığı yüksek fırın cürufu, termik santrallerde kullanılan taşkömürlerinin yanması sonucu oluşan uçucu kül veya tras gibi endüstriyel veya doğal mineral katkıları içeren çimentolar kullanılmaktadır. Teknolojik ve ekonomik yararlarına ek olarak çevre ile doğa kaynaklarının korunmasına da yardımcı olan katkılı çimentolar gittikçe yaygınlaşmaktadır. Çimento yapımında hem doğal hem de endüstriyel ürünler kullanılabilir [45].

Çimento üretimi için temel proses her yerde aynıdır. Çimento üretim şemasının genel görünümü şekil 12'de görülmektedir. Bununla birlikte, prosesinin ayrıntıları birbirinden farklılık gösterebilmektedir. Çimento üretiminde yer alan temel aşamalar şu şekildedir.

- Maddelerin hazırlanması - tebeşir tozu ve kireç taşı gibi ham maddeler öğütülerek ince partikül boyuna getirilir. Böylece, tek bir kimyasal bileşimdeki ham besleme karışımına dahil edilebilir.
- Bu maddeler daha sonra, nemi bacadan geçen buhar ya da su buharı olarak atmak için ısıtılır. İlk aşamada, ham karışım 800-900°C'ye ısıtılır. Çimento fırınlarında ters akım vardır. Bu şekilde, gazlar yavaşça fırın sisteminden geçerken çimento malzemeleriyle ters yönde hareket ederler. Bu da, fırının daha sıcak kısmındaki proses gazlarından çıkan ısının soğuk ham maddelere geçmesini sağlar.
- Çimento malzemeleri 800-900°C'ye geldiğinde, kalsinasyon prosesi başlar. Karışım içindeki kalsiyum karbonat (CaCO_3), kalsiyum oksit (CaO) olarak çözülür. Kalsiyum oksit karışımda kalır; karbon dioksit (CO_2) ise gaz olarak atılır. Isı enerjisinin çoğu bu ve bundan önceki aşamada tüketilir.
- Kalsinasyondan sonra, klinkerleşme ya da cürufleşme prosesinin gerçekleştiği 1300-1400°C'ye ulaşmak için daha fazla ısıtma yapmak gerekir. Bu proseste, kalsiyum oksit silika, alüminyum ve demir oksit ile reaksiyona girerek silikat, alüminat ve kalsiyum ferrit oluşturur. Bunların hepsi birlikte çimento klinkerini meydana getirir. Bu proseste ekzotermik reaksiyonlar meydana gelir ve klinker ısını yaklaşı 2000°C'ye çıkartmaya yetecek ısı salınır.
- Klinker soğutulup az miktarda alçı ile öğütülür. Böylelikle, nihai hale gelen çimentonun donma süresi kontrol altına alınır. Bazı çimento fabrikalarında klinker üretilmez, ancak ithal klinkerin çimentoya dönüştürüldüğü öğütme tesisleri vardır. Öğütme işlemi sırasında bazı katkı maddeleri eklenerek çimento türlerini geliştirmek mümkündür[45].

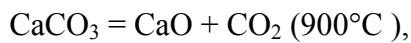
Pişirme

Pişirmede kullanılan kömür veya petrokok yatay veya dikey değirmenlerde, kömürde elek üstü %6-7, petrokokta elek üstü %0-1 olacak şekilde 90µ'a öğütülür. 60-105 metre uzunluğunda 2,5 metre çapında %3-3,5 meyilli fırının bir ucundan

otomatik ayarlama cihazları ile uygun oranda karıştırılan yakıtlar püskürtülürken, diğer ucundan pişirilecek farin verilir. Yakıtlarla beraber verilen hava, fırın içindeki alev topunun uzunluğunu ayarlar. İstenen alev topu uzunluğu, sinterleşme bölgesi olan fırının ilk 20 metrelik kısmı kadar olmalıdır. Fırının yakıt verilen ucunda 1400°C olan sıcaklık, malzeme verilen ucunda 1000°C civarındadır. Fırın içine gelen farin döner fırında yavaş-yavaş pişerek 1400°C'lik kısımda sinterleşir. Fırında pişirilen malzeme, ağırlığının %35'ini kaybeder. Diğer bir deyişle 1 ton klinker 1,65 ton hammaddeden elde edilir. Daha sonra fırından alınan klinker 100°C ye soğutularak klinker silolarına alınır. Fırının sonunda 1000°C sıcaklığa düşen hava, siklonlardan beslenen farinin ve pişirmede kullanılan kömürün kurutulmasında kullanılır. Bazı fabrikalarda farinin %80 oranında pişirilme işlemi, fırından önce kalsinatörlerde, malzeme siklonlardan beslenirken yapılır. Ön pişirme tesisi (kalsinatör) olan fırınların kapasitesi o oranda artmaktadır. Pişirmede kullanılan yakıtların %100 oranında yanması gerekmektedir. Beyaz çimento pişirilecek fırınlarda kül oranı düşük, kalorisi yüksek yakıt (petrokok, fuel oil) kullanılmaktadır. Kül oranının ve kül içindeki demir oranının yüksek olması nedeniyle beyaz çimentoda kömür kullanılmamaktadır[45].

Çimento Öğütme ve Paketleme

Silolarda biriktirilen klinker, imal edilecek çimento türüne göre belli oranlarda alçı, tras, kalker ve uçucu kül gibi ilave malzemeler katılarak değirmenlerde öğütülerek paketlenir. 1 ton çimento üretmek için yaklaşık 1650kg hammadde kullanılır. Bunun %80'i kalkerli malzemedir, geriye kalanın çoğu da killi malzemedir. Kalkerli malzemeler döner fırının içerisinde ağırlıklarının %44'ünü oluşturan karbondioksiti kaybederler.



Killi malzemedeki su da sıcaklıkla kaybolur.

Çimento fabrikaları, aşağıda açıklanan temel ilkeleri kullanan dört temel proses türüne ayrılabilir. Proses seçimi büyük ölçüde kullanılan ham maddelere bağlıdır. Dört proses türü şu şekildedir;

- Kuru proses fırınları: Bu proseste, ham maddedeki nem, ilk işleme aşamasında, büyük olasılıkla da klinkerin akışkan bir toz halini aldığı öğütme sırasında kısmen atılır. Kuru klinker karıştırılıp normal bir şekilde ön ısıtıcıdan geçirilir. Ön ısıtıcı, fırından geçen egzoz gazlarını kullanarak kurutma işlemini tamamlar ve klinkerin kalsinasyon prosesinin kısmen gerçekleştiği bir ısıya çıkarabilir. Bazı kuru proseslerde ön kalsinatör kullanılır, ki bu şekilde kalsinasyon prosesinin bir kısmı tamamlanmış olur. Prosesin tamamının yukarıda açıklandığı şekilde aynı fırın içinde gerçekleştiği uzun kuru fırınlar daha az kullanılır.
- Yarı kuru proses fırınları: Bu proseste, kuru klinkere su eklenerek tanelenir ve ya ızgaralı bir ön ısıtıcıya, ya da ızgaralı bir uzun fırına beslenir.
- Islak proses fırınları: Bu prosesteki ham maddeler genellikle tebeşir ve kil gibi nem içeriği nispeten daha fazla olan "yumuşak" malzemelerdir. Bu maddeler, suda gereken inceliğe getirildikten sonra, karıştırılıp pompalanabilir sıvı çamur halinde fırına beslenirler. Çamur haldeki bir karışım ya doğrudan fırına beslenir, ya da önce çamur kurutucusuna alınarak su içeriği atılır. Bu ıslak proseste kuru prosese göre daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur. Bu da, bu sistemi işletilmesi daha pahalı bir seçenek haline getirir. O nedenle, son yıllarda pek çok fabrikada kuru sistem tercih edilmektedir.
- Yarı ıslak proses fırınları: Islak çamur filtre presinde sudan arındırılarak tane halini alır. Bunlar da ya ızgaralı bir ön ısıtıcıya, ya da filtreli kalıp kurutucusuna alınarak ham klinker üretilir. Döner fırının üst ucu düşük sıcaklığa sahiptir, hammaddeler buradan konulur ve yatay fırının eğiminden ve dönmesinden dolayı yavaş-yavaş aşağı uca doğru hareket ederler ve giderek daha yüksek sıcaklıkla karşılaşır. İki çeşit sistem vardır:

A-Yaş sistem: Malzemeler su ile karıştırılarak çamur gibi bir hammadde karışımı elde edilir.

100°C de serbest su buharlaşır.

500-600 °C de killi maddeler oksitlere ayrışır

600-700 °C de $MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$

900 °C de $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

900-1200 °C de kireç, silis, alümin arasında reaksiyon başlar.

1250 -1280 °C de oksitler eriyik hale gelir.

1280 °C den sonra çimento bileşenleri meydana gelir.

1350-1450 °C de başlı başına değişik bir ürün olan klinker elde edilir.

B-Kuru sistem: Killi ve kalkerli malzeme öğütülür ve kuru durumda bir hammadde karışımı kullanılır. Hammadde yaklaşık 800-900°C de ön ısıtıcılarda işlem görür daha sonra döner fırına girer. Yukarıda söz edilen bazı olaylar hammadde döner fırına girmeden tamamlanmaktadır. Oksitler arası reaksiyonlar ve ana bileşenlerin oluşması yaş sistemde olduğu gibidir.

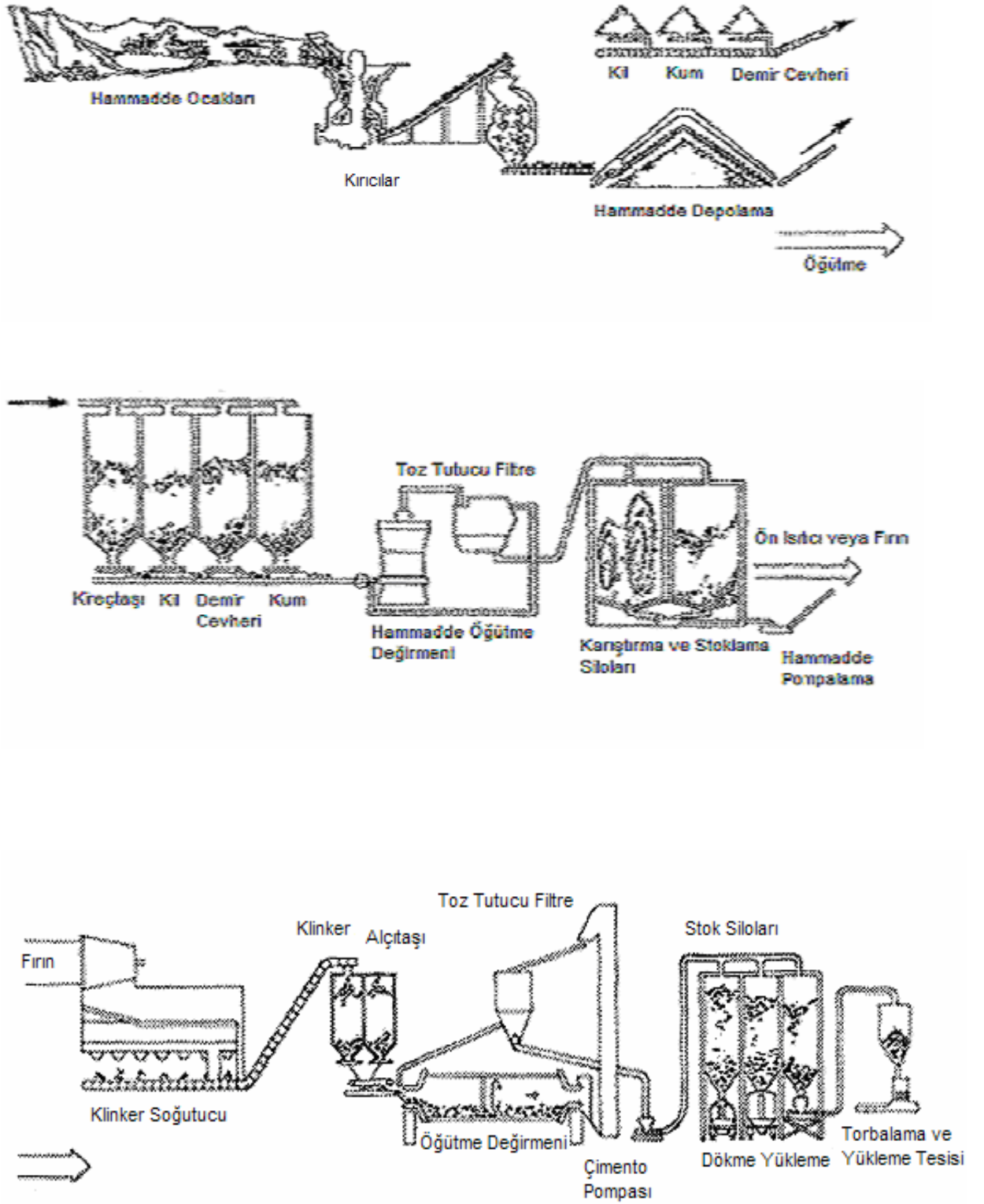
Meydana gelen 4 ana bileşen aşağıdaki gibidir:

Trikalsiyum Silikat (Alit) $3CaOSiO_2$ C_3S

Dikalsiyum Silikat (Belit) $2CaOSiO_2$ C_2S

Trikalsiyum Alüminat $3CaOAl_2O_3$ C_3A

Tetrakalsiyum Alüminoferrit $4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$ C_4AF

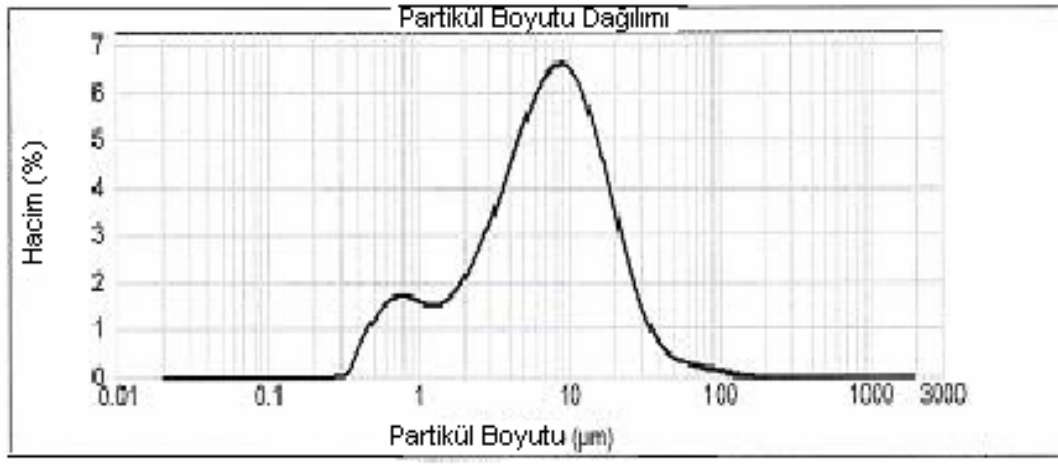


Şekil 12. Çimento Üretim Şeması[45].

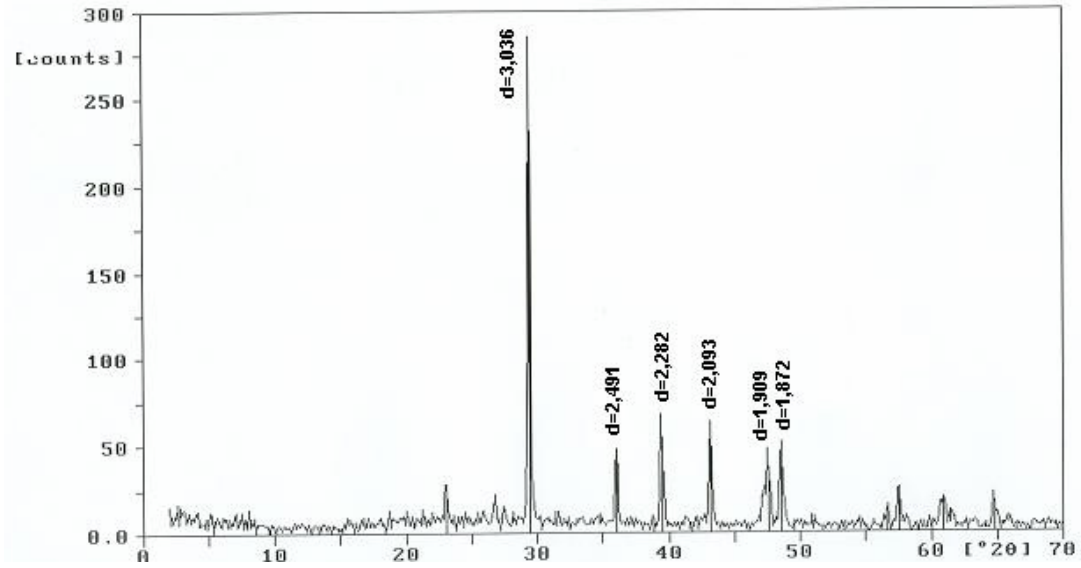
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Adsorbent Örneklerinin Temini ve Özellikleri

Araştırmada ÇİMSA Çimento Sanayi AŞ. Fabrikasından çıkan elektrofiltre geri dönüş tozu boyarmadde giderimi amacı ile adsorbent olarak kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan elektro filtre geri dönüş tozu, Çimsa Çimento Sanayi AŞ. Mersin Fabrikasından elde edilmiştir. Elektro filtre geri dönüş tozunun yüzey analizi ve tane boyutu analizi TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında yaptırılmıştır. “Quantachrome AUTOSORB-1” cihazıyla ölçülen yüzey alanının $1,92\text{m}^2/\text{g}$ ve “Mastersizer 2000” cihazında Lazer Işık Saçınım Tekniği ile yapılan tane boyutu analizi sonucu adsorbentin ortalama tane boyutunun $6,965\mu\text{m}$ olduğu bulunmuştur(Şekil 13). Adsorbentin XRD analizi Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) Laboratuvarlarında yaptırılmış ve adsorbentin çoğunluğunu kalsitin oluşturduğu bulunmuştur(Şekil 14). Elektro filtre geri dönüş tozunun Çimsa Çimento Sanayi AŞ. Mersin Fabrikasından temin edilen kimyasal bileşimi Çizelge 4’de verilmiştir.



Şekil 13. Adsorbentin partikül boyutu dağılımı



Şekil 14. Adsorbentin XRD grafiği

Çizelge 4. Elektro filtre geri dönüş tozunun kimyasal bileşimi

Madde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	A.Z	Bilinmeyen
%	13,53	3,71	1,93	42,73	1,61	0,68	0,08	0,23	35	0,5

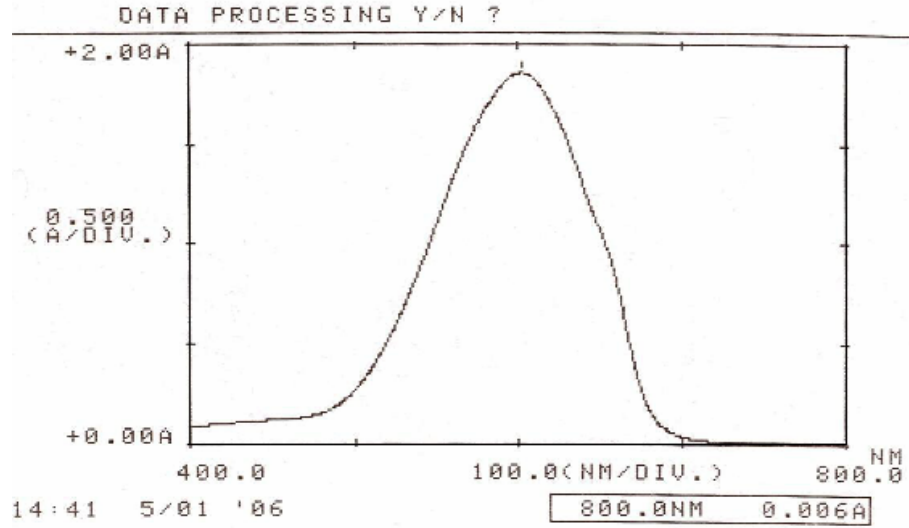
3.2. Adsorbentin Hazırlanması

ÇİMSA Çimento Sanayi AŞ. Fabrikasından çıkan Elektrofiltre Geri Dönüş Tozu 103⁰C’de etüvde 24 saat süre ile kurutulup, sabit tartıma getirilerek çalışmalarda kullanılmıştır. Sabit tartıma getirilen adsorbentin saf su ile 100g/L’lik karışım hazırlanmış ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorbent manyetik karıştırıcıda karışmakta olan bu karışımdan otomatik pipetle alınarak adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

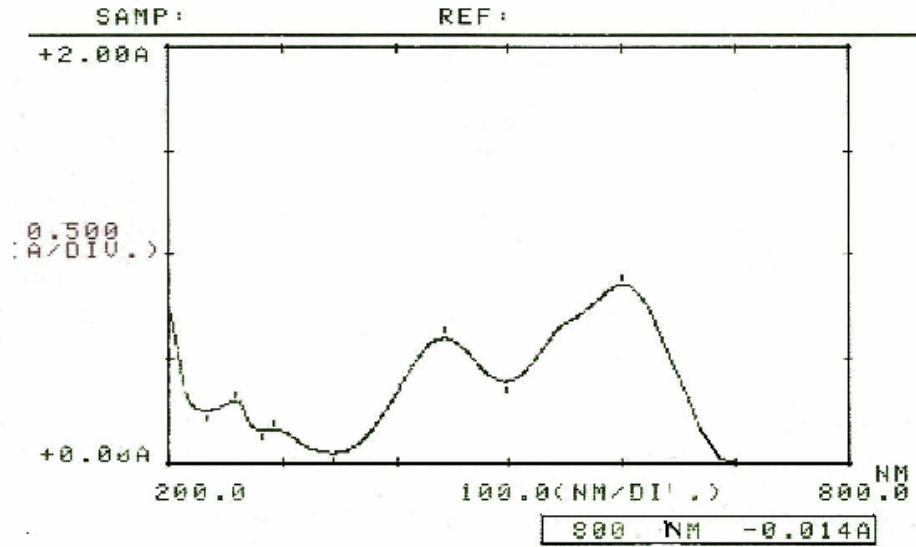
3.3. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler

Çalışmada Adana-Mersin karayolu üzerinde kurulu bulunan Berdan Tekstil AŞ.’den temin edilen Astrazon Blue FGRL ve Setacryl Black boyarmaddeleri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan her iki boyarmaddede katyonik özelliktedir. Astrazon Blue FGRL mavi renkte, Setacryl Black ise siyah renktedir. Boyar maddelerin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyları, UV-VIS Shimadzu 160 Spektrofotometre’inde ölçülmüştür.

Astrazon Blue FGRL'nin maksimum absorbanası gösterdiği dalga boyu; $\lambda=602\text{nm}$
Setacryl Black'in maksimum absorbanası gösterdiği dalga boyu; $\lambda=600\text{nm}$
İlgili grafikler Şekil 15 ve Şekil 16'da verilmiştir.

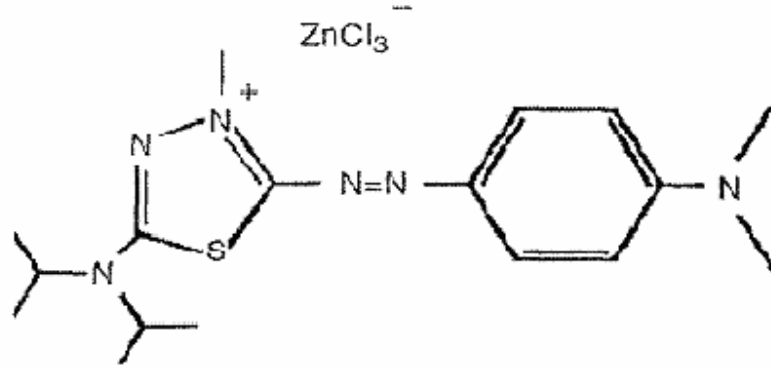


Şekil 15. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin maksimum absorbanası gösterdiği dalga boyu

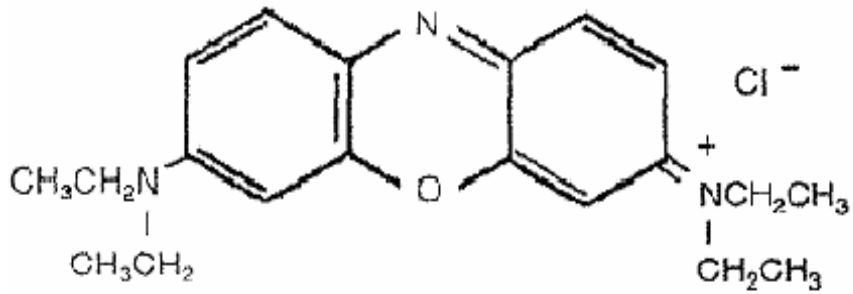


Şekil 16. Setacryl Black boyarmaddesinin maksimum absorbanası gösterdiği dalga boyu

Astrazon Blue FGRL; “C.I. basic blue 159” ve “C.I. basic blue 3” boyarmaddenin karışımıdır ve bu karışım sırasıyla 5:1 oranındadır. Basic blue 159 ve basic blue 3 boyarmaddelerinin kimyasal yapıları sırasıyla şekil 17 ve 18’deki gibidir. Ancak Setacryl Black boyarmaddesinin kimyasal yapısına ulaşamamıştır.



Şekil 17. C.I. Basic blue 159’un kimyasal yapısı[46].



Şekil 18. C.I. Basic blue 3’ün kimyasal yapısı[46].

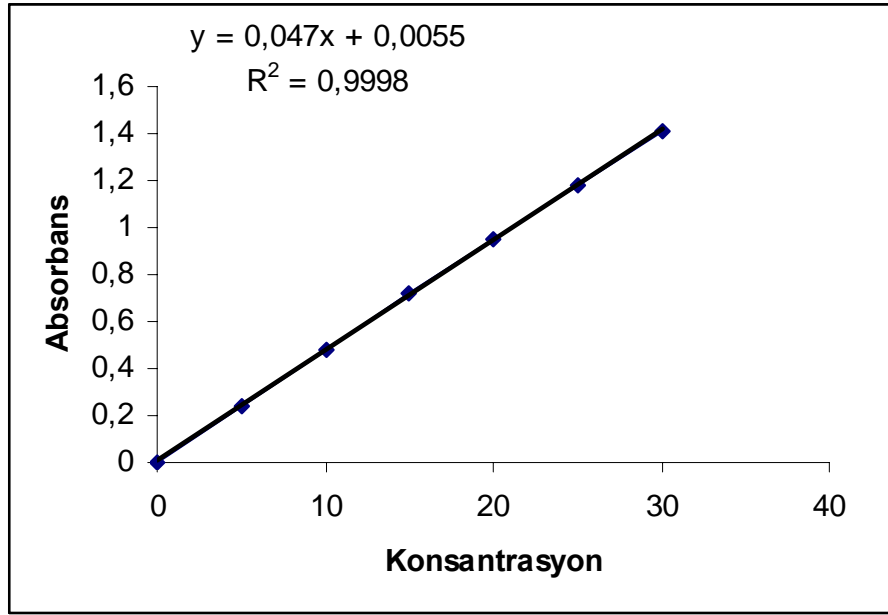
3.4. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

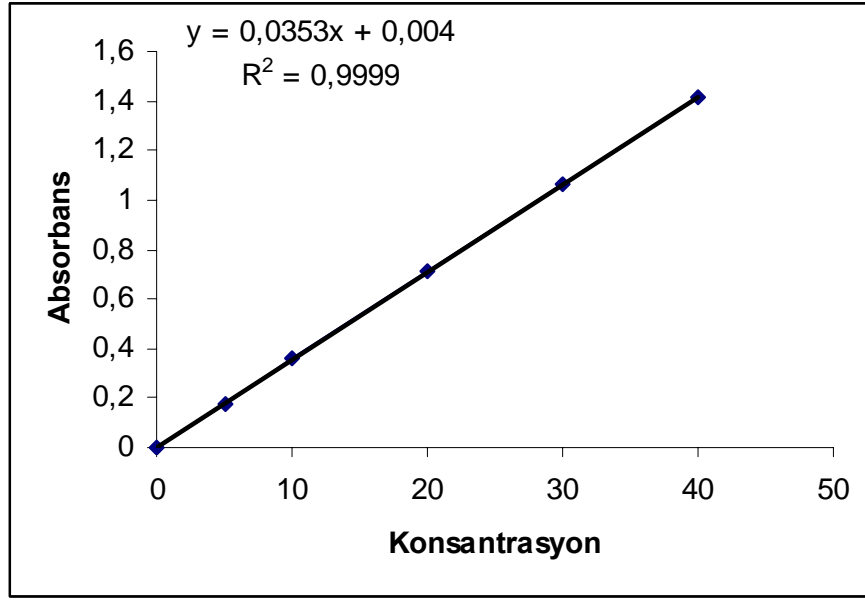
Çalışmada kullanılacak olan boyarmaddeler etüvde sabit tartıma getirildikten sonra distile suda çözülerek 1000mg/L’lik stok çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L ve 300 mg/L’lik boyarmadde çözeltileri bu stok çözeltiden seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

Boyar Maddelerin Standart Eğrilerinin Oluşturulması

1. Kullanılacak boyarmaddenin 1000mg/L'lik stok çözeltisinden 10 ml alınıp 100ml ye tamamlanarak 100mg/L'lik çözelti elde edilmiştir.
2. 100mg/L'lik çözeltiden pipetle 20mL, 40mL, 60mL, 80mL, 100mL'lik ayrı ayrı hacimlerde numuneler alınmıştır.
3. Bu numuneler 100mL'lik balon jöjelere aktarılıp balon jöjeler işaret çizgilerine kadar saf su ile doldurulmuştur. Bu şekilde boyar maddenin 20mg/L, 40mg/L, 60mg/L, 80mg/L ve 100mg/L'lik seyreltik çözeltileri elde edilmiştir..
4. Spektrofotometre de, hazırlanan boyarmaddeler belirlenen dalga boylarında absorpsiyon okumaları yapılarak standart eğrileri oluşturulmuştur(Şekil 19-20).



Şekil 19. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi



Şekil 20. Setacryl Black boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi

Adsorpsiyon İşlemi

1. Daha önce hazırlanan 1000mg/L'lik stok çözeltilerden seyreltme yapılarak deneylerde kullanılan 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L ve 300 mg/L' lik çözeltilerden 500ml çözelti alınarak 1000ml'lik beherlere konulmuştur.
2. Boyar madde çözeltileri içeren beherler mekanik karıştırıcıda 250rpm'de karıştırılmıştır
3. Daha önce hazırlanan ve manyetik karıştırıcıda karışmakta olan 100g/L'lik adsorbent karışımından otomatik pipetle 5mL (0,5g adsorbent) alınarak mekanik karıştırıcıda karışmakta olan boyarmadde çözeltilerine eklenerek adsorpsiyon işlemi başlatılmıştır.
4. Adsorpsiyon işlemi toplam 40 dakika sürdürülmüş ve bu süre içinde 0, 2, 5, 10, 20, 30 ve 40. dakikalarda karıştırma işlemi devam ederken karışımdan otomatik pipetle 15'er mL çekilerek santrifüj tüplerine konulmuştur.
5. Santrifüj tüplerine alınan boyarmadde ve adsorbent içeren karışım 5600rpm'de santrifüjlenerek katı ve sulu kısmın ayrılması sağlanmıştır.
6. Santrifüjleme işleminden sonra santrifüj tüplerinin üstündeki duru fazdan alınan numuneler spektrofometre küvetine konularak absorbansları saptanmıştır.

7. Boyarmaddelerin standart eğrileri kullanılarak çözeltilerde kalan boyarmadde miktarı saptanmıştır ve kullanılan boyarmadde ve adsorbent miktarına göre birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde miktarı hesaplanmıştır.
8. Adsorpsiyon işleminden sonra yapılan okumalarda kör olarak saf su değil, adsorbent ve su karışımının aynı işlemde geçirilmesi sonucu elde edilen üstteki duru fazlar kör olarak kullanılmıştır.
9. Bütün deneyler paralel yapılmıştır ve sonuçların ortalaması alınmıştır.

Analizlerde Kullanılan Kör Örneğinin Hazırlanması

1. Daha önce hazırlanan 100g/L'lik adsorbent karışımından 5mL alınarak 500ml'lik saf suya eklenmiş ve 250rpm'de karıştırılmıştır.
2. Karışım esnasında pipetle 15mL alınarak santrifüj tüpüne konulmuş ve adsorpsiyon işlemindeki örneklerle beraber aynı koşullarda santrifüje tabi tutulmuştur.
3. Santrifüj işleminden sonra üstten alınan duru faz UV Spektrofotometre cihazında kör olarak kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

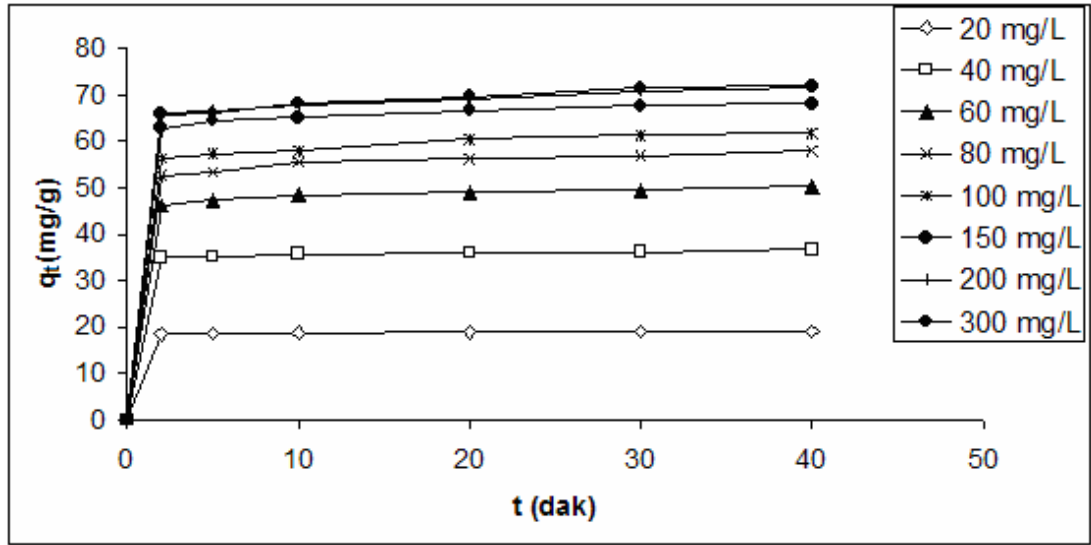
Çimento Fabrikası Elektro Filtre Geri Dönüş Tozu ile Astrozon Blue FGRL ve Setacryl Black boyarmaddelerinin adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır.

4.1. Adsorplama Kapasitesine Temas Süresinin Etkisi

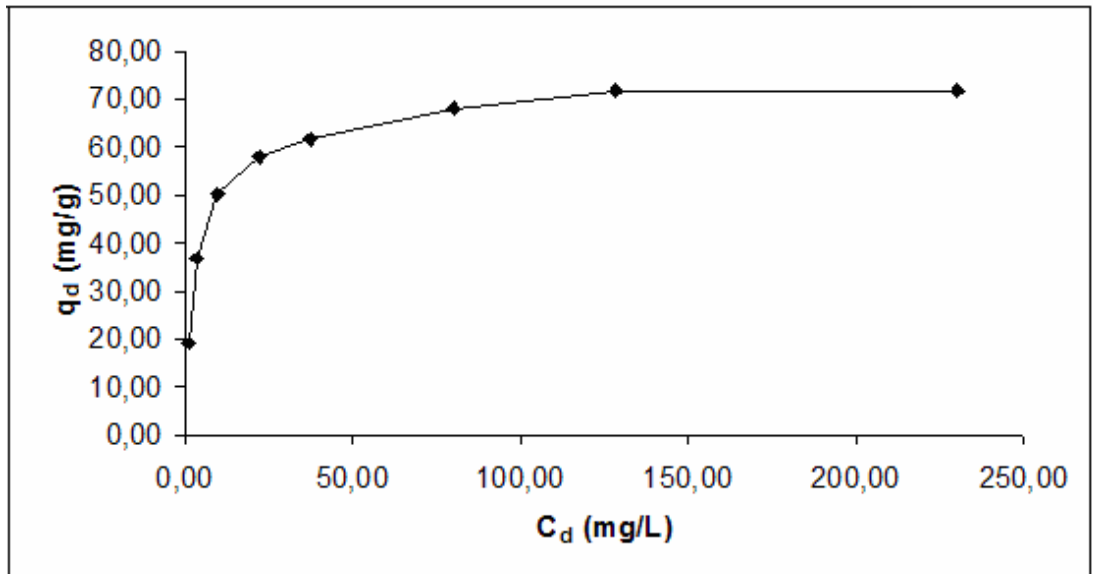
20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L ve 300 mg/L'lik boyarmadde çözeltileri 1000mL'lik beherlere 500mL konularak adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorbent miktarı adsorpsiyonun gerçekleştiği beherde 1000mL/g'dır. Deneyler ilk aşamada 60 dakika sürdürülmüş elde edilen ilk sonuçlar neticesinde adsorpsiyon olayının büyük çoğunluğunun ilk 40 dakikada gerçekleştiği anlaşılmış ve bundan sonraki deneylerde temas süresi 40 dakika ile sınırlı tutulmuştur. Temas süresinin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneyler oda sıcaklığında ve adsorbent-boyarmadde çözeltisi karışımının pH değeri olan pH=9,5'te yapılmıştır. Değişik konsantrasyonlardaki boyarmadde çözeltileri ile yapılan adsorpsiyon deneyleri neticesinde adsorbent Astrozon Blue FGRL ve Setacryl Black boyarmaddelerini maksimum adsorplama kapasiteleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5. ve Çizelge 6.'da verilmiştir.

Çizelge 5. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin farklı konsantrasyonlardaki adsorpsiyon deney sonuçları (Sıcaklık: 20°C , pH: 9,5, Karıştırma hızı: 250 rpm, Adsorbent dozu: 1g/L)

Temas Süresi (dak.)	Başlangıç Konsantrasyonları (mg/L)							
	20	40	60	80	100	150	200	300
	Adsorpsiyon Kapasitesi – q(mg/g)							
0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	18,503	34,978	46,261	52,609	56,347	62,840	66,188	65,848
5	18,635	35,149	47,369	53,448	57,32	64,432	66,636	66,096
10	18,740	35,633	48,492	55,470	57,859	65,090	67,652	68,296
20	18,881	36,002	48,964	56,174	60,435	66,736	69,228	69,568
30	19,069	36,228	49,397	56,864	61,222	67,724	70,712	71,548
40	19,069	36,741	50,289	57,917	61,764	68,096	71,788	71,848



Şekil 21. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin farklı boyarmadde konsantrasyonlarındaki adsorpsiyonu

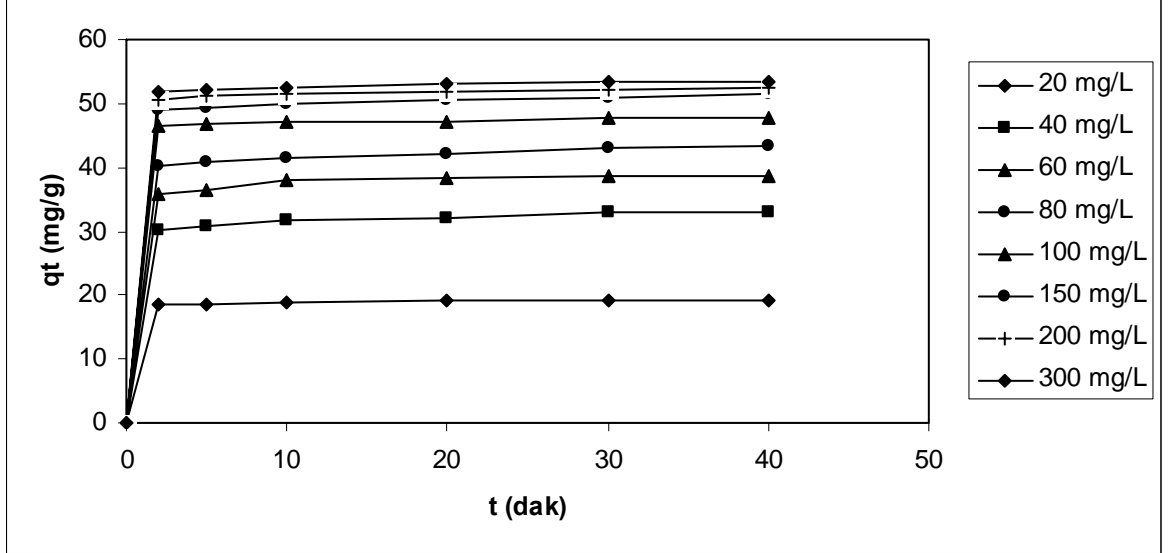


Şekil 22. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin C_d - q_d grafiği

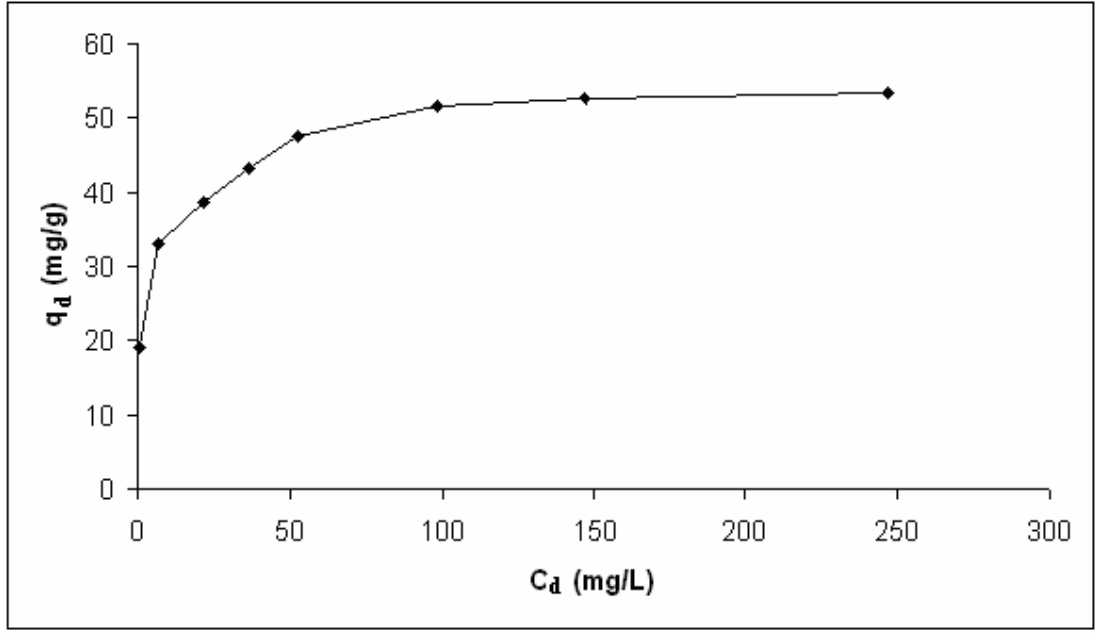
C_d : Çözeltide kalan boyarmadde miktarı (mg/L)
 q_d : Adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)

Çizelge 6. Setacrly Black boyarmaddesinin farklı konsantrasyonlardaki adsorpsiyon deney sonuçları (Sıcaklık: 20 ° C, pH: 9,5, Karıştırma hızı: 250 rpm, Adsorbent dozu: 1g/L)

Temas Süresi (dak)	Başlangıç Konsantrasyonları (mg/L)							
	20	40	60	80	100	150	200	300
	Adsorpsiyon Kapasitesi - q(mg/g)							
0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	18,487	30,115	35,806	40,232	46,624	49,140	50,604	51,982
5	18,646	30,917	36,366	40,916	46,796	49,248	51,224	52,174
10	18,928	31,785	38,025	41,548	47,016	49,816	51,376	52,576
20	19,037	32,023	38,364	42,236	47,168	50,508	51,724	53,014
30	19,059	32,872	38,518	43,078	47,600	50,768	52,112	53,362
40	19,073	33,013	38,596	43,306	47,632	51,592	52,508	53,460



Şekil 23. Setacrly Black boyarmaddesinin farklı boyarmadde konsantrasyonlarındaki adsorpsiyonu



Şekil 24. Setacryl Black boyarmaddesinin C_d-q_d grafiği

C_d: Çözeltide kalan boyarmadde miktarı (mg/L)

q_d : Adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)

Şekil 21 ve 23'ten de anlaşılacağı üzere adsorpsiyon işleminin büyük çoğunluğu ilk iki dakikada gerçekleşmektedir. Daha sonraki dakikalarda adsorpsiyon hızı azalarak adsorpsiyon işlemi devam etmektedir ve belli bir süre sonra dengeye ulaşmaktadır. Adsorbentin, 40 dakikalık temas süresi sonunda Astrazon Blue FGRL boyarmaddesini adsorplama kapasitesinin 71,85 mg/g ve Setacryl Black boyarmaddesini adsorplama kapasitesinin 53,46 mg/g olduğu bulunmuştur.

4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Astrazon Blue FGRL boyarmaddesi

Deney sonuçları Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyarlanmıştır. Langmuir izotermine korelasyon sabiti (R²) Freundlich izotermine korelasyon sabitinden daha büyük çıktığı için adsorpsiyon izotermine Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir.

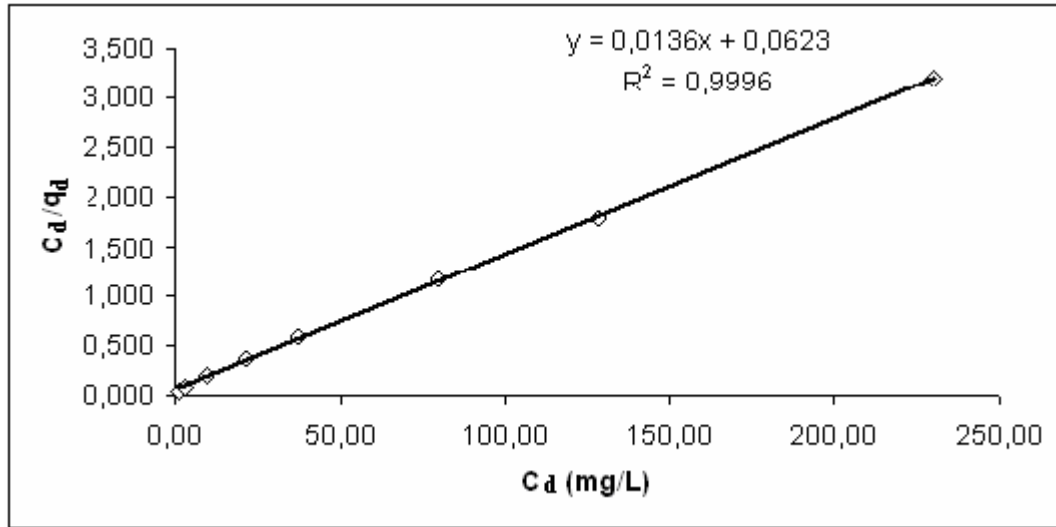
Çizelge 7. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin izoterm verileri

C_0 (mg/L)	C_d	q_d	C_d/q_d	$\ln C_d$	$\ln q_d$
20	0,930	19,070	0,049	-0,070	2,950
40	3,260	36,740	0,089	1,180	3,600
60	9,710	50,290	0,193	2,270	3,920
80	22,080	57,920	0,381	3,090	4,060
100	37,240	61,760	0,603	3,620	4,120
150	79,900	68,100	1,173	4,380	4,220
200	128,210	71,790	1,786	4,850	4,270
300	230,150	71,850	3,203	5,440	4,270

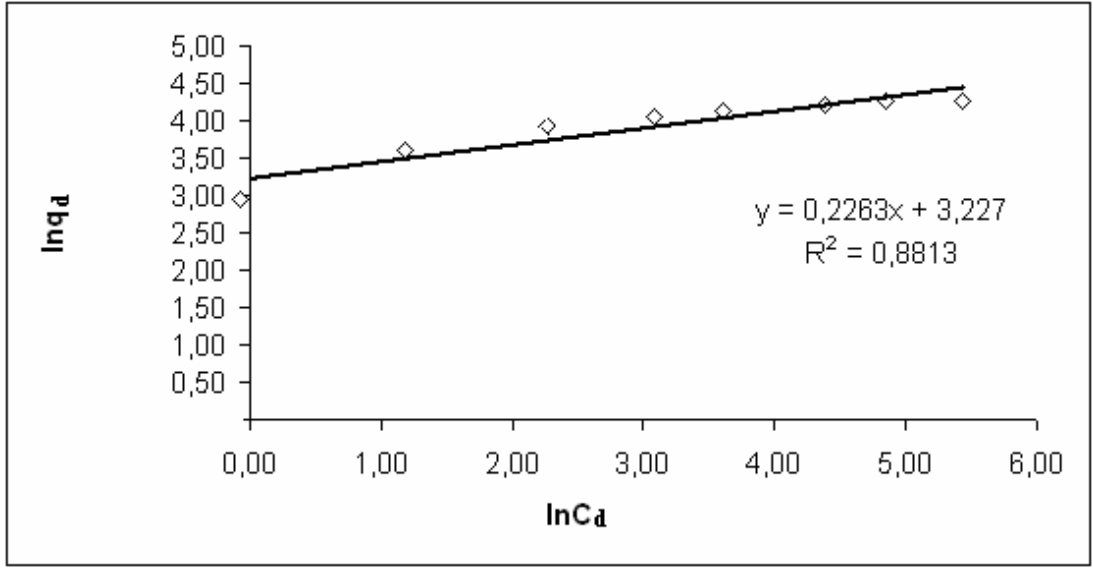
C_0 : Çözeltinin başlangıç derişimi(mg/L)

C_d : Çözeltide kalan boyarmadde miktarı (mg/L)

q_d : Adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)



Şekil 25. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 26. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin Freundlich adsorpsiyon izotermi

Deney sonuçlarının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyarlanması ile adsorbentin Astrazon Blue FGRL boyarmaddesini maksimum adsorplama kapasitesinin 73,53mg/g ve b sabitinin de 0,218 olduğu bulunmuştur, b sabitinin değerinin düşük olması adsorbentin adsorplanan maddeye karşı ilgisini az olduğunu gösterir.

$$\frac{1}{Q^0} = 0,0136$$

$$Q^0 = 73,53 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{b \cdot Q^0} = 0,0623$$

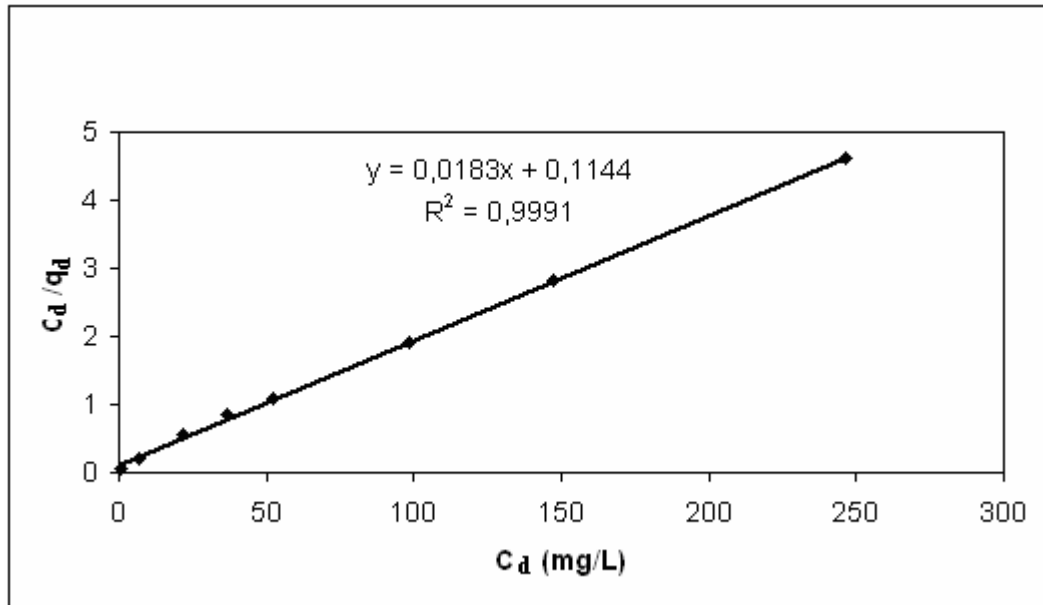
$$b = 0,218$$

Setacrly Black boyarmaddesi

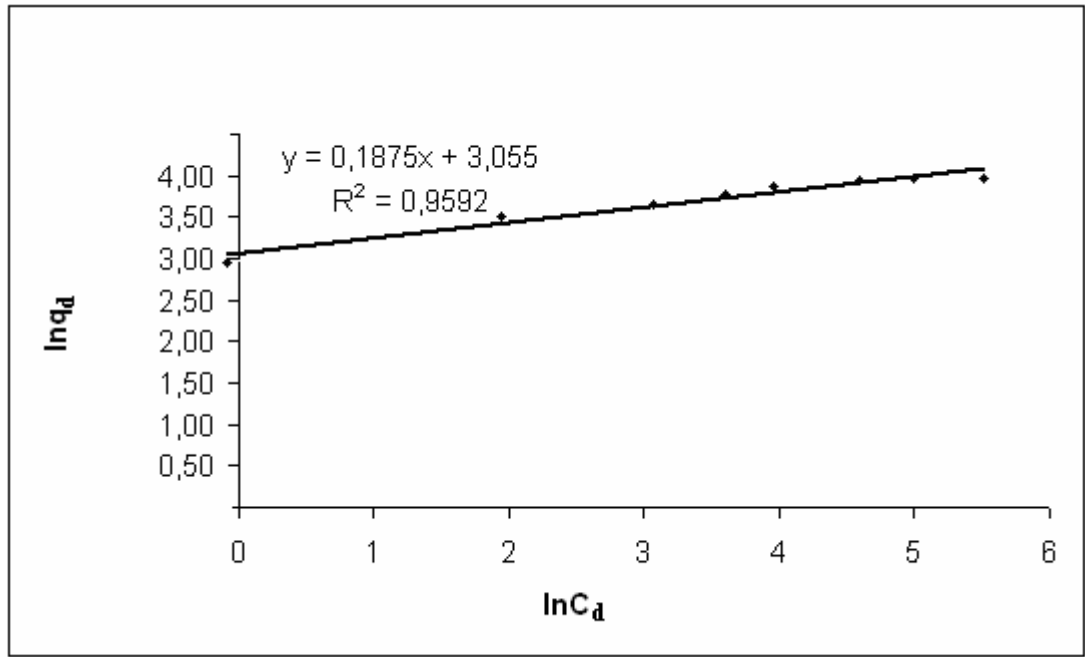
Deney sonuçları Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyarlanmıştır. ve Langmuir izotermine korelasyon sabiti Freundlich izotermine korelasyon sabitinden daha büyük çıktığı için adsorpsiyon izotermine Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Çizelge 8. Setacrly Black boyarmaddesinin izoterm verileri

C_o(mg/L)	C_a	q_a	C_a/q_a	lnC_a	lnq_a
20	0,927	19,073	0,049	-0,076	2,950
40	6,987	33,013	0,212	1,944	3,500
60	21,404	38,596	0,555	3,064	3,650
80	36,694	43,306	0,847	3,603	3,770
100	52,368	47,632	1,099	3,958	3,860
150	98,408	51,592	1,907	4,589	3,940
200	147,492	52,508	2,809	4,994	3,960
300	246,540	53,460	4,612	5,508	3,980



Şekil 27. Setacrly Black boyarmaddesinin Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 28. Setacryl Black boyarmaddesinin Freundlich adsorpsiyon izotermi

Deney sonuçlarının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyarlanması ile adsorbentın Setacryl Black boyarmaddesini maksimum adsorplama kapasitesinin 54,65mg/g ve b sabitinin 0,160 olduğu bulunmuştur.

$$\frac{1}{Q^0} = 0,0183$$

$$Q^0 = 54,65 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{b \cdot Q^0} = 0,1144$$

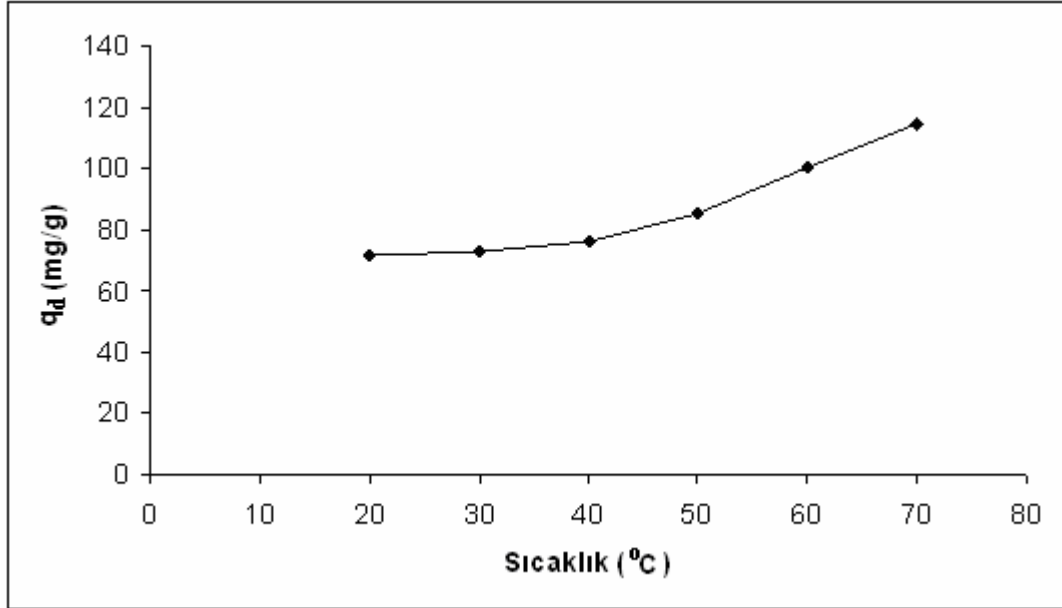
$$b = 0,160$$

4.3. Adsorplama Kapasitesine Sıcaklığın Etkisi

Astrazon Blue FGRL ve Setacryl Black'in adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C ve 70°C' adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneylerde 200mg/L boyarmadde çözeltileri kullanılmıştır. Bunun nedeni adsorbentın 200mg/L'de de maksimum adsorplama kapasitesine yakın adsorpsiyon sağlamasıdır. Bu şekilde spektrofotometrik okumalar için gerekli seyreltme miktarı azaltılması ve deneysel hataların minimize edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 9. ve Çizelge 10.'da verilmiştir.

Çizelge 9. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi
(C_0 : 200mg/L, pH: 9,5, Karıştırma hızı: 250 rpm, Adsorbent dozu:1g/L)

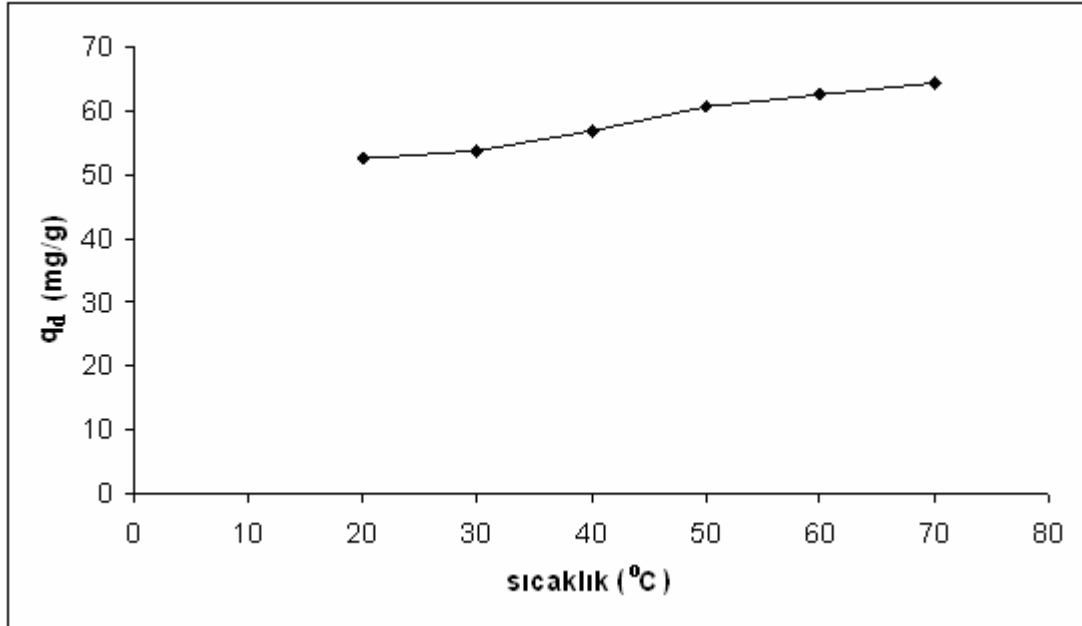
Temas Süresi (dak.)	Sıcaklık ($^{\circ}$ C)					
	20	30	40	50	60	70
	Adsorpsiyon Kapasitesi - q_d (mg/g)					
0	0	0	0	0	0	0
2	66,188	67,936	72,640	77,016	81,748	84,190
5	66,636	69,464	74,952	77,640	86,166	90,727
10	67,652	70,560	75,176	80,768	91,648	98,528
20	69,228	70,560	75,640	84,856	95,464	103,762
30	70,712	71,760	75,936	85,213	98,464	100,582
40	71,788	73,236	76,384	85,376	100,532	114,566



Şekil 29. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Çizelge 10. Setacrly Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi
(C₀:200mg/L, pH: 9,5, Karıştırma hızı: 250 rpm, Adsorbent dozu:1g/L)

Zaman (dak)	Sıcaklık (°C)					
	20	30	40	50	60	70
	Adsorpsiyon Kapasitesi - q _d (mg/g)					
0	0	0	0	0	0	0
2	50,604	49,760	55,012	56,360	52,524	54,172
5	51,224	49,996	56,112	56,812	56,480	56,552
10	51,376	52,788	56,328	59,192	60,220	60,552
20	51,724	53,568	56,424	59,964	60,448	62,068
30	52,112	53,824	56,504	60,540	62,488	62,760
40	52,508	53,880	57,004	60,780	62,490	64,336



Şekil 30. Setacrly Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Deney sonuçlarından anlaşılacağı üzere adsorbentın adsorpsiyon kapasitesinin Astrazon Blue FGRL ve Setacrly Black boyarmaddeleri için sıcaklık artışı ile arttığı anlaşılmaktadır.

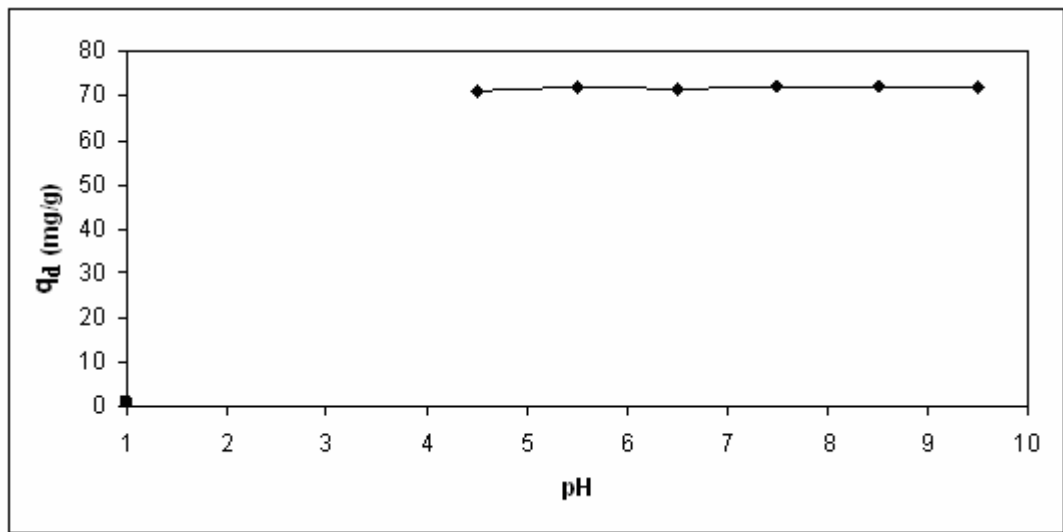
4.4. Adsorplama Kapasitesine pH'ın Etkisi

Astrazon Blue FGRL ve Setacrlly Black boyarmaddelerinin adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisini incelemek için deneyler farklı pH değerleri (4,5, 5,5, 6,5, 7,5, 8,5 ve 9,5) kullanılarak yapılmıştır.

Boyarmadde çözeltisinin pH'ı 5,5'dir. Adsorbent çözeltisinin pH'ı 11,5 civarındadır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği deney düzeneğindeki boyarmadde-adsorbent karışımının pH'ı ise 9,5 olmaktadır. pH: 9,5'un üzerindeki değerlerde boyarmaddenin yapısında değişiklik meydana geldiği için bu değerün üstünde çalışılmamıştır. Deney sonuçları Çizelge 11. ve Çizelge 12.'de verilmiştir.

Çizelge 11. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (C₀: 200mg/L, Karıştırma hızı: 250 rpm, Adsorbent dozu: 1g/L)

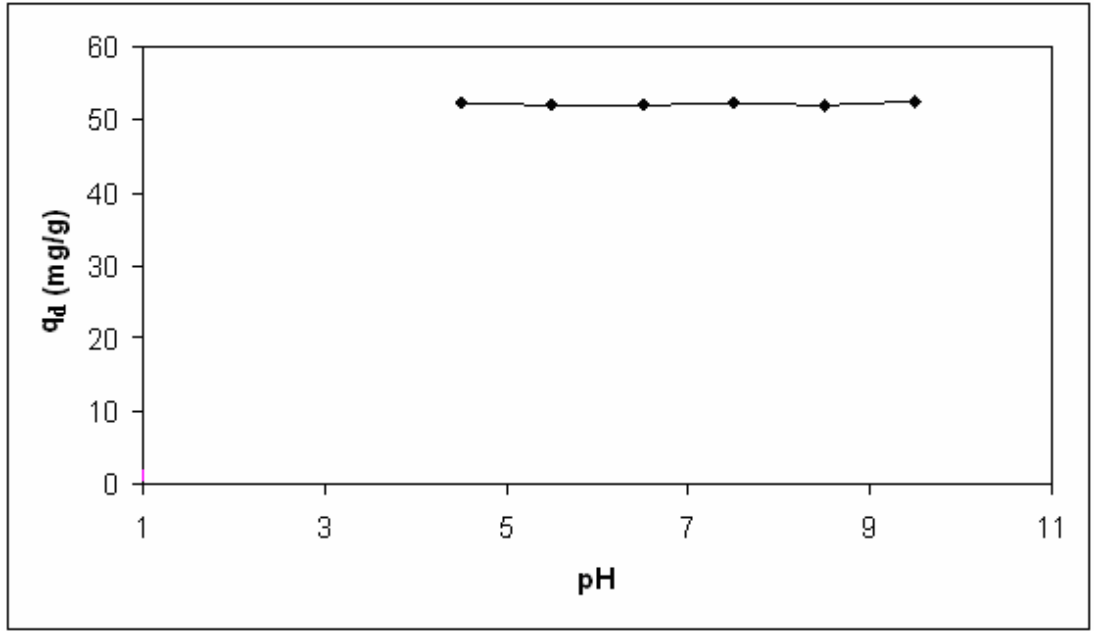
Zaman (dak)	pH					
	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5
	Adsorpsiyon Kapasitesi - q _d (mg/g)					
0	0	0	0	0	0	0
2	68,688	68,976	69,240	69,196	69,352	66,188
5	69,912	70,296	70,256	70,520	70,152	66,636
10	71,076	70,896	71,112	70,920	71,088	67,652
20	71,104	71,552	71,300	71,308	71,488	69,228
30	71,056	71,776	71,408	71,900	71,580	70,712
40	71,112	71,776	71,576	71,900	71,980	71,788



Şekil 31. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

Çizelge 12. Setacrly Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (C_0 : 200mg/L, Karıştırma hızı: 250 rpm, Adsorbent dozu: 1g/L)

Zaman (dak)	pH					
	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5
	Adsorpsiyon Kapasitesi - q_d (mg/g)					
0	0	0	0	0	0	0
2	49,656	49,168	49,424	48,800	48,612	50,604
5	50,912	49,396	50,152	50,024	50,420	51,224
10	51,184	49,600	50,880	51,716	51,592	51,376
20	51,244	50,528	51,192	51,992	51,600	51,724
30	52,128	51,432	51,432	52,064	52,052	52,112
40	52,152	51,848	52,048	52,120	52,048	52,508



Şekil 32. Setacrly Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

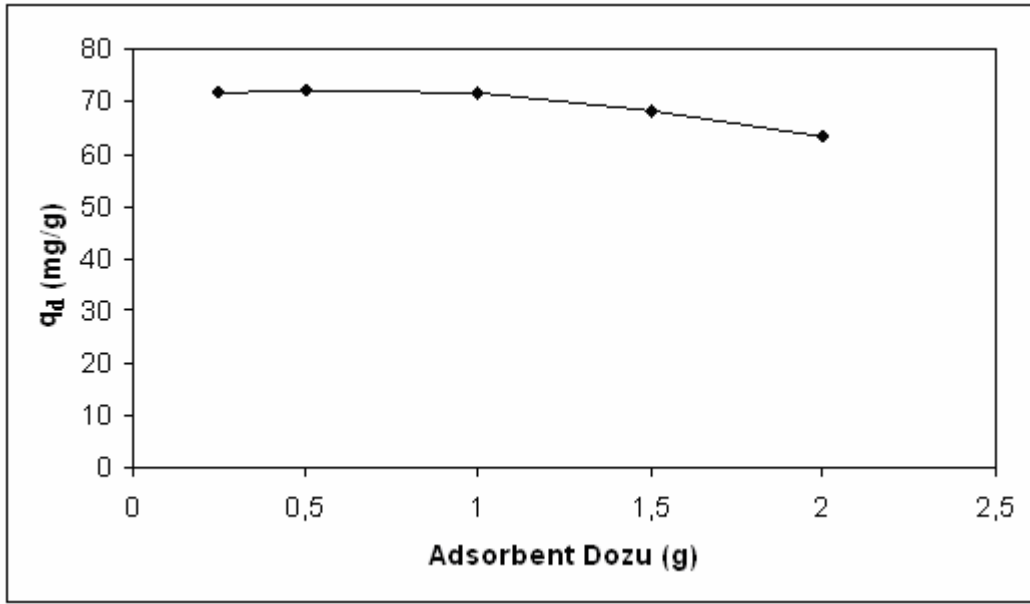
Deney sonuçlarından da anlaşılacağı üzere çalışılan pH aralıklarında adsorbent adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir. Bunun nedeni adsorbent silikat ve kalsit içerikli olmasıdır. Silikat ve kalsit minerallerinin yüzey yüklerinin çalışılan pH aralıklarında (4,5-9,5) değişmemesinden kaynaklanmaktadır.

4.5. Adsorplama Kapasitesine Adsorbent Dozunun Etkisi

Astrazon Blue FGRL ve Setacryl Black'in Adsorpsiyon kapasitesine adsorbent dozunun etkisini incelemek için deney setlerinde farklı dozlarda (0.25g, 0.5g, 1g, 1.5g ve 2g) adsorbent kullanılmıştır. Bu deneylerin sonuçları Çizelge 13 ve Çizelge 14'te verilmiştir. Deney sonuçlarından görüldüğü üzere artan adsorbent dozlarında birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde miktarının azaldığı görülmektedir. Ancak bu adsorbentin adsorplama kapasitesinin azaldığı anlamına gelmemektedir. Çünkü; 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L ve 300 mg/L'lik boyarmadde çözeltileriyle yapılan deney sonuçlarına göre düşük konsantrasyonlarda adsorbentin adsorplama kapasitesi maksimum kapasitesinden daha düşük olmaktadır. Artan adsorbent dozlarında adsorbentin tam adsorplama kapasitesi kullanılmadığı için birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde miktarı daha az olmaktadır. Diğer taraftan çözeltiden adsorplanan boyar madde miktarı yüzde olarak ifade edildiğinde adsorplanan boyar madde miktarının arttığı görülmektedir.

Çizelge 13. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi C_0 : 300mg/L, pH: 9,5, Karıştırma hızı: 250 rpm, V: 1L)

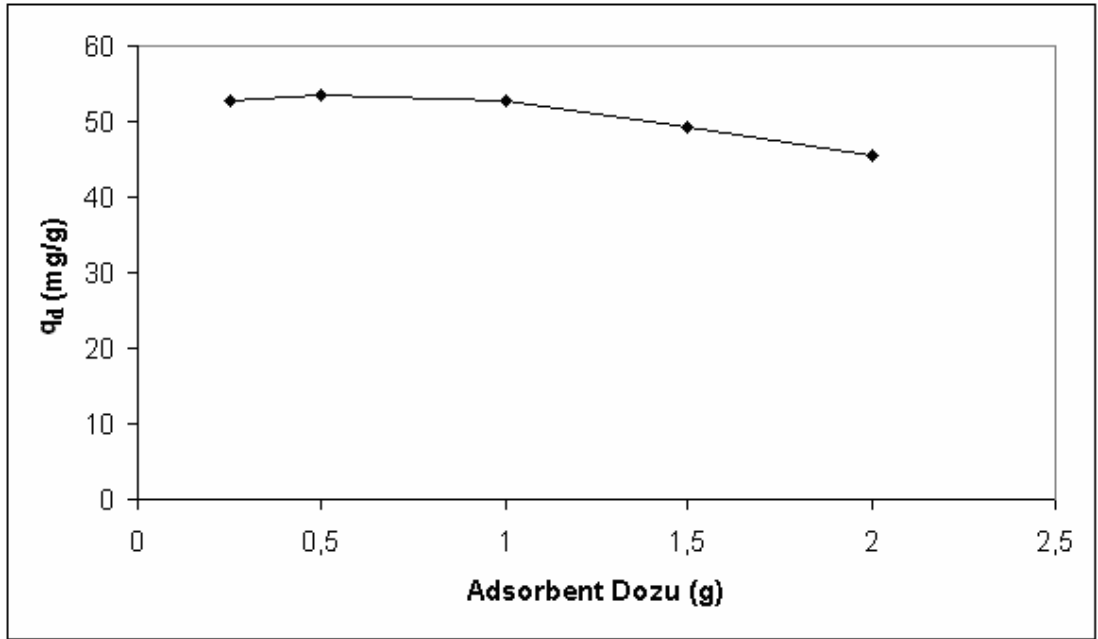
Zaman (dak)	Adsorbent Dozu (g)				
	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
	Adsorpsiyon Kapasitesi - q (mg/g)				
0	0	0	0	0	0
2	57,232	65,848	68,1	63,805	59,643
5	60,88	66,096	69,344	65,207	60,964
10	67,472	68,296	71,056	66,467	61,405
20	68,496	69,568	71,192	67,397	62,851
30	71,472	71,548	71,648	67,756	63,058
40	71,472	71,848	71,8	68,089	63,325
% Giderim	11,912	23,950	47,867	68,089	84,433



Şekil 33. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi

Çizelge 14. Setacryl Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi (C₀: 300mg/L, pH: 9,5, Karıştırma hızı: 250 rpm, V: 1L).

Zaman (dak)	Adsorbent Dozu (g)				
	0,25	0,5	1	1,5	2
	Adsorpsiyon Kapasitesi - q (mg/g)				
0	0	0	0	0	0
2	51,02	51,982	50,652	46,863	43,494
5	51,784	52,174	50,992	47,21	43,727
10	52,222	52,576	51,163	47,612	44,216
20	52,426	53,014	51,462	48,257	44,87
30	52,618	53,362	52,480	48,994	45,102
40	52,730	53,460	52,680	49,354	45,612
% Giderim	8,788	17,820	35,120	49,354	60,816



Şekil 34. Setacryl Black boyarmaddesinin adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi

4.6. Kinetik Çalışmaları

Astrazon Blue FGRL ve Setacryl Black boyarmaddelerinin adsorpsiyon reaksiyonlarının kinetiklerini karakterize edebilmek için reaksiyonların hangi modele uydukları belirlenmiştir. Deney sonuçları adsorpsiyon prosesi için yaygın olarak kullanılan iki model kullanılarak irdelenmiş ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

Birinci model Pseudo-First-Order reaksiyon modelidir. Bu modelin formülü aşağıdaki gibidir[47]:

$$\log(q_d - q_t) = \log q_d - \frac{k_1}{2.303} t$$

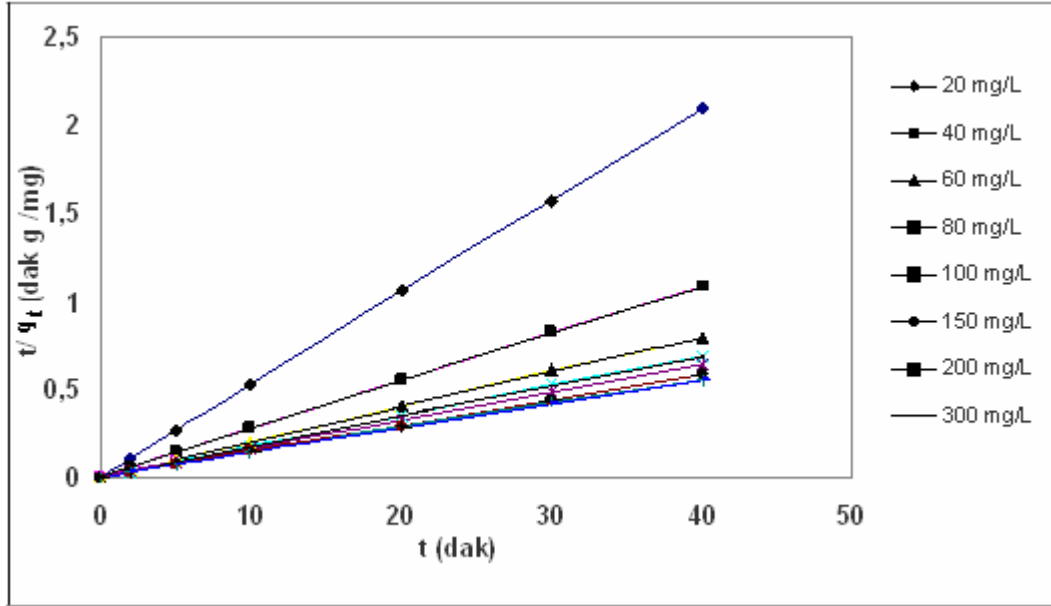
Bu modele göre çizilen grafiğin eğiminden k_1 , kesme noktasından ise q_d bulunabilmektedir. Modelin reaksiyona uygun olup olmadığı ise grafikteki doğruların Korelasyon sabitlerine (R^2) bakılarak belirlenebilir.

Adsorpsiyon prosesi için kullanılan ikinci yöntem ise Pseudo-Second-Order reaksiyon modelidir. Bu modelin formülü aşağıdaki gibidir[47]:

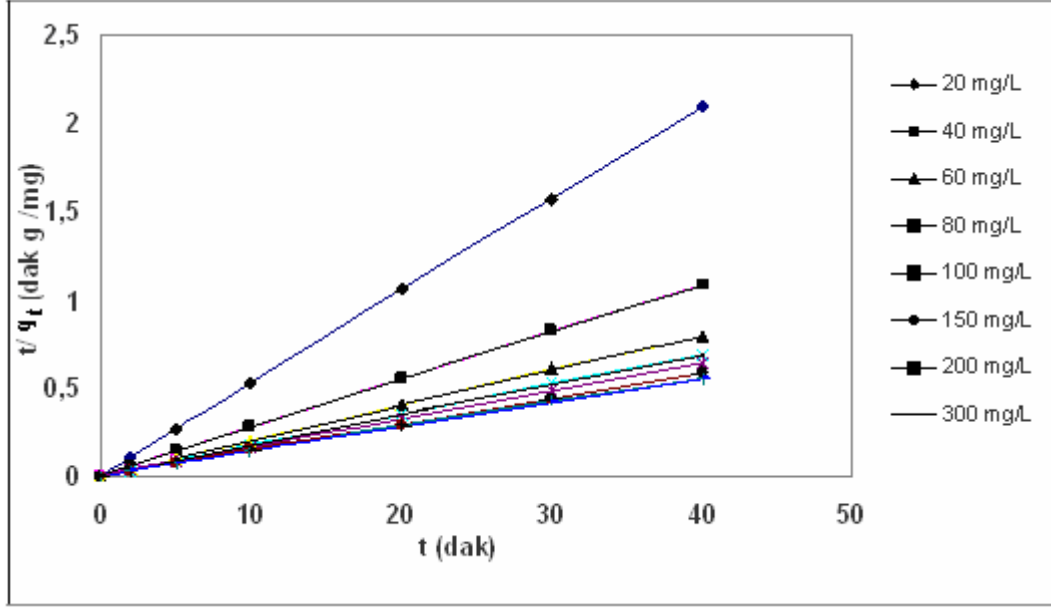
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} t$$

Bu modele göre çizilen grafiğin eğiminden q_d , kesme noktasından ise k_2 bulunabilmektedir. Aynı şekilde modelin reaksiyona uygun olup olmadığı ise grafikteki doğruların Korelasyon sabitlerine bakılarak belirlenebilir. Uygulanan modellerde adsorpsiyon kapasitesiyle zaman arasında lineer bir ilişki aranmaktadır.

İlk olarak Pseudo-First-Order modeli kullanılarak deney verilerinin grafiği çizilmiş, grafiğin R^2 değerleri çizelge 15’de verilmiştir. Ancak bu model kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesiyle zaman arasında tam olarak lineer bir ilişki görülememiştir. Bu yüzden reaksiyona Pseudo-Second-Order modeli uygulanarak grafik çizilmiş (Şekil 35) ve çıkan R^2 değerleri incelenmiştir. Bu değerler çizelge 15’de verilmiştir.



Şekil 35. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin Pseudo-Second-Order modeli grafiği



Şekil 36. Setacryl Black boyarmaddesinin Pseudo-Second-Order modeli grafiği

Çizelge 15. Kinetik verileri

Astrazon Blue FGRL (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	R_1^2	Pseudo-Second-Order Denklem Sabiteleri		
			k_2 (g/mg.min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R_2^2
20	19,07	0,7835	0,514	19,16	0,9999
40	36,74	0,9870	0,151	36,76	0,9998
60	50,29	0,9380	0,083	50,25	0,9997
80	57,92	0,9591	0,058	57,80	0,9997
100	61,76	0,9807	0,030	62,50	0,9996
150	68,10	0,9744	0,059	68,49	0,9998
200	71,79	0,9698	0,043	71,94	0,9996
300	71,85	0,9016	0,042	72,46	0,9997
Setacryl Black (mg/L)					
20	19,07	0,9816	0,782	19,12	0,9999
40	33,01	0,7019	0,110	33,11	0,9997
60	38,60	0,8709	0,158	38,76	0,9999
80	43,31	0,6470	0,093	43,48	0,9998
100	47,63	0,8219	0,273	47,85	0,9999
150	51,59	0,3911	0,102	51,55	0,9998
200	52,51	0,7720	0,159	52,36	0,9999
300	53,46	0,8915	0,192	53,76	0,9999

Sonuç olarak ikinci modelin R^2 değerleri 1'e yakın olduğu ve daha lineer bir ilişki gözlemlenebildiği için reaksiyon kinetiği Pseudo-Second-Order modeline uyduğu tespit edilmiştir.

4.7. Termodinamik Çalışmaları

Termodinamik çalışmalarında Entalpi (ΔH), Entropi (ΔS) ve Gibbs Free Enerji (ΔG) değerleri incelenmiştir. Hesaplamalarda aşağıdaki formüllerden yararlanılmıştır[19].

$$K_c = \frac{C_A}{C_S} ,$$

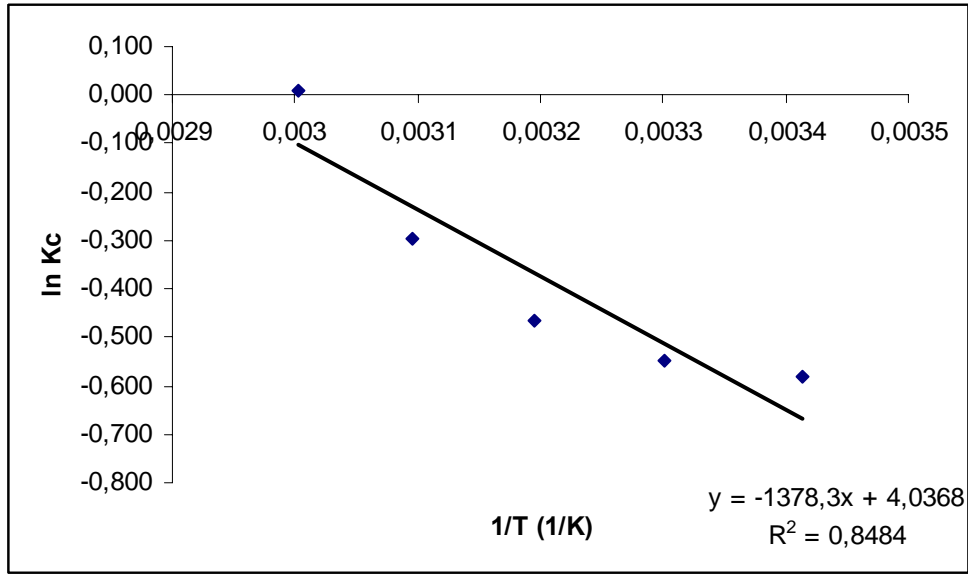
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c ,$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Burada C_A denge anında adsorbentin adsorpladığı boya miktarı (mg/L), C_S denge anında ortamdaki boyarmadde konsantrasyonu (mg/L), R gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) ve T (°K) sıcaklığı göstermektedir.

K_c değerleri hesaplandıktan sonra $\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$ formülünden her bir sıcaklık değeri için ΔG değerleri bulunur.

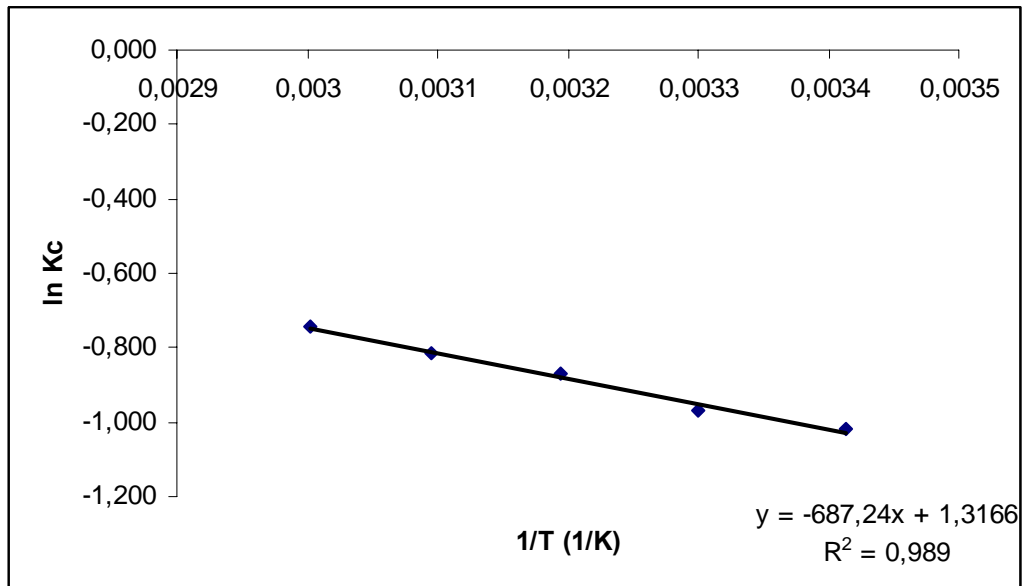
Buna göre ΔS ve ΔH değerlerini hesaplamak için $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği çizilir. Grafiğin eğiminden ΔH , kesim noktasından ise ΔS değeri hesaplanabilmektedir (Şekil 37-38).



Şekil 37. Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin ln K_C - 1/T grafiği

Çizelge 16 . Astrazon Blue FGRL boyarmaddesi adsorpsiyonu termodinamik verileri

T (°C)	K _c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
20	0,560	1,41	11,46	33,56
30	0,578	1,38		
40	0,628	1,21		
50	0,744	0,79		
60	1,011	-0,03		



Şekil 38. Setacryl Black boyarmaddesinin ln K_C - 1/T grafiği

Çizelge 17 . Setacryl Black boyarmaddesi adsorpsiyonu termodinamik verileri

T (°C)	K _c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
20	0,361	2,48	5,71	10,95
30	0,379	2,44		
40	0,419	2,26		
50	0,443	2,19		
60	0,475	2,06		

Bulunan sonuçlara göre (Çizelge 16-17) adsorpsiyon prosesi için entalpi(ΔH) değişimleri Astrazon Blue FGRL boyarmaddesi için 11,46, Setacryl Black boyarmaddesi için 5,71 kJ/mol'dür. Bu bize prosesin kimyasal ve endotermik bir reaksiyon olduğunu gösterir. ΔG değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonun spontane olmadığını göstermektedir. ΔS değerlerinin pozitif olması ise katı sıvı ara yüzeyinde artan bir düzensizlik olduğunu gösterir.

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak Çimento Fabrikası Elektrofiltre Geri Dönüş Tozu adsorbent olarak kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde Adana-Mersin karayolu üzerinde kurulu bulunan Berdan Tekstil AŞ.'den temin edilen Astrazon Blue FGRL ve Setacrly Black boyarmaddeleri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan her iki boyarmadde de katyonik özellikte olup, Astrazon Blue FGRL mavi, Setacrly Black ise siyah renktedir.

Adsorpsiyon deneylerinde temas süresi 40 dakika belirlenmiş ve bu süre sonunda adsorbentin Astrazon Blue FGRL boyarmaddesini adsorplama kapasitesinin oda sıcaklığında 71,85 mg/g, Setacrly Black boyarmaddesini adsorplama kapasitesinin ise oda sıcaklığında 53,46 mg/g olduğu bulunmuştur. Deney sonuçlarının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesinin Astrazon Blue FGRL boyarmaddesi için oda sıcaklığında 73,53 mg/g, Setacrly Black boyarmaddesi için ise oda sıcaklığında 54,65 mg/g olduğu bulunmuştur. Bu değerler literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içerisindedir. Kullanılan adsorbentin doğada bol olarak bulunduğu düşünülürse bu maddenin boyarmadde gideriminin de ucuz ve elde edilmesi kolay adsorbent olarak kullanılabilirdiği sonucuna varılabilir.

Her iki boyarmaddenin düşük konsantrasyonlardaki çözeltilerinde adsorbentin adsorplama kapasitesi düşükken, boyarmaddelerin yüksek konsantrasyonlu çözeltilerinde adsorbentin adsorplama kapasitesi artmaktadır.

Her iki boyarmadde için de 20°C, 30°C, 40°C , 50°C, 60°C ve 70°C'de adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve artan sıcaklıklarda adsorbentin adsorplama kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. 70°C'de Astrazon Blue FGRL'nin adsorplanma kapasitesi 114,57mg/g, Setacrly Black'in ise 64,34mg/g olarak gerçekleşmiştir. Tekstil atıksularının çıkış sıcaklıklarının yüksek olduğu düşünüldüğünde elektrofiltre

geri dönüş tozu adsorbent olarak kullanıldığında adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin bu değerlere yakın olacağı düşünülmektedir.

pH çalışmalarında pH: 4,5, 5,5, 6,5, 7,5, 8,5 ve 9,5 değerleri çalışılmış, pH: 9,5'in üzerindeki değerlerde boyarmaddelerin yapısında değişim olduğundan bu değerlerin üzerindeki pH'larda çalışılmamıştır. Yapılan deneyler sonucunda pH: 4,5-9,5 aralığında adsorbentin adsorplama kapasitesinde herhangi bir değişiklik olmadığı anlaşılmıştır. Bunun nedeni, adsorbentin bu pH aralıklarında yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmemiş olmasıyla açıklanabilir.

Astrazon Blue FGRL ve Setacryl Black boyarmaddelerinin adsorpsiyon kapasitesine adsorbent dozunun etkisini incelemek için deney setlerinde farklı dozlarda (0,25g, 0,5g, 1g, 1,5g ve 2g) adsorbent kullanılmıştır. Adsorbent dozlarında birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde miktarının azaldığı görülmektedir. Ancak bu adsorbentin adsorplama kapasitesinin azaldığı anlamına gelmemektedir. Boyarmadde çözeltileriyle yapılan deney sonuçlarına göre düşük konsantrasyonlarda adsorbentin adsorplama kapasitesi maksimum kapasitesinden daha düşük olmaktadır. Artan adsorbent dozlarında adsorbentin tam adsorplama kapasitesi kullanılmadığı için birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde miktarı daha az olmaktadır. Sonuç olarak adsorbent dozunun adsorpsiyon kapasitesine gözle görülür bir etkisinin olmadığı düşünülmektedir.

Astrazon Blue FGRL ve Setacryl Black boyarmaddelerinin adsorpsiyon reaksiyonlarının kinetiklerini karakterize edebilmek için reaksiyonların hangi modele uydukları belirlenmiştir. Deney sonuçları Pseudo-First-Order ve Pseudo-Second-Order reaksiyon modellerine uyarlanmıştır. Sonuç olarak Pseudo-Second-Order reaksiyon modelinde daha lineer bir ilişki gözlemlenebildiği için reaksiyon kinetiğinin Pseudo-Second-Order modeline uyduğu tespit edilmiş, k_2 ve R_2^2 değerleri hesaplanmıştır.

Termodinamik çalışmalarında Entalpi (ΔH), Entropi (ΔS) ve Gibbs Free Enerji (ΔG) değerleri incelenmiştir. Bulunan sonuçlara göre adsorpsiyon prosesi için

entalpi(ΔH) değişimleri Astrazon Blue FGRL boyarmaddesi için 11,46, Setacryl Black boyarmaddesi için 5,71 kJ/mol'dür. Bu bize prosesin kimyasal ve endotermik bir reaksiyon olduğunu gösterir. ΔG değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonun spontane olmadığını göstermektedir. ΔS değerlerinin pozitif olması ise katı sıvı ara yüzeyinde artan bir düzensizlik olduğunu gösterir.

KAYNAKLAR

- [1] Yıldırım, E. "Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 59s, (2003).
- [2] Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Tabrizi, N.S., "Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetic Studies", *Journal of Colloid and Interface Science*, **288**:371-376, (2005).
- [3] Adak, A., Bandyopadhyay, M., Pal, A., "Removal of Crystal Violet Dye from Wastewater by Surfactant-Modified Alumina", *Separation and Purification Technology*, **44**:139-144, (2005).
- [4] Kara, M. "Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması", Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul, 247s, (1999).
- [5] Armağan, B., Turan M., Çelik M.S., "Equilibrium Studies on the Adsorption of Reactive Azo Dyes into Zeolite", *Desalination*, **170**:33-39, (2004).
- [6] Ravikumar, K., Ramalingam, S., Krishnan, S., Balu, K., "Application of Response Surface Methodology to Optimize the Process Variables for Reactive Red and Acid Brown Dye Removal Using a Novel Adsorbent", *Dyes and Pigments*, **70**:18-26, (2006).
- [7] Mckay, G., Nassar, M.M., El-Geundi, M.S., "Equilibrium Studies During the Removal of Dyestuffs from Aqueous Solutions Using Bagasse Pith".*Water Res.*, **40**:12-21, (1987).
- [8] Nassar, M.M., " Intraparticle Diffusion of Basic Red and Basic Yellow Dyes on Palm Fruit Bunch", *Water Science Technology*, **133**:40-47, (1999).

- [9] Walker, G.M., Weafherley, L.R.," Kinetics of Acid Dye Adsorption on GAC", Water Res. **33**: 8-13, (1999).
- [10] Wang, J., Huang, C.P., Ailen, H.E., Cha, D.K., Kim, D.W., "Adsorption Characteristics of Dye onto Sludge Particulates", Journal of Colloid and Interface science, **208**:45-53, (1998).
- [11] Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, E., "Adsorption of Basic Dyes on Granular Activated Carbon and Natural Zeolite " Water Res., **35**: 14-20, (2001).
- [12] Kondum, R., Viraraghavan, T., "Use of Slag for Dye Removal" Waste Management, **17**:8-16, (1997).
- [13] Liversidge, R.M., Lloyd, G.J., Wase, D.A.J., Forster, C.F., "Removal of Basic Blue 41 Dye from Aqueous Solution by Linseed Cake", Process Biochemistry, **32**:6-11, (1997).
- [14] Ryrwo, G., Tropp, D., Serban, C., "Adsoption of Diquat, Paraquat and Methyl Green on Sepiolite: Experimental Results and Model Calculations." Clay Science, **20**:273-281, (2002).
- [15] Jain, A.K., Gupta V.K, Bhatnagar A, Suhas, "Utilization of Industrial Waste Products as Adsorbents for the Removel of Dyes", Journal of Hazardous Materials, **B101**:31-42, (2003).
- [16] Alkan, M., Doğan, M., "Adsorption Kinetics of Methylene Violet onto Perlite", Chemosphere, **B109**:141-148 (2003).
- [17] Wang, S., Li, H., Xu, L., "Application of Zeolite MCM-22 for Basic Dye Removal from Wastewater" Colloid and Interface Science, (2006).

- [18] Gücek, A., Şener, S., Bilgen S., Mazmancı, M.A., “Adsorption and Kinetic Studies of Cationic and Anionic Dyes on Pyrophyllite from Aqueous Solutions” *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**:53-60, (2005).
- [19] Özcan A., Özcan A.S, “Adsorption of Acid Red 57 From Aqueous Solutions onto Suffactant-Modified Sepilite “, *Hazardous Materials*, **B125**:252-259, (2005).
- [20] Aksu, Z., “Biosorption Of Reactive Dyes By Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling”, *Biochemical Eng.*, **7**:79-84, (2001).
- [21] Reyad A., “Solidification and Stabilization of Cadmium İons in Sand-Cement-Clay Mixture” *Journal of Hazardous Metarials*, **B125**:237-243, (2005)
- [22] El-Awady M.H., Sami T.M, “Removal of Heavy Metals by Cement Kiln Dust” *Environmental Contamination and Toxicology*, **59**:603-610, (1997).
- [23] Kundu S., Kavalakatt S.S., “Removal of Using Hardened Paste of Portland Cement: Batch Adsorption and Column Study” *Water Research*, **38**:3780-3790, (2004).
- [24] Uzun, İ., “Sulu Çözeltilerden Chitosan ve MCM-Chitosan ile Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Olarak İncelenmesi”, *Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır*,168s, (2001).
- [25] Çelikpaça, S. “Tekstil Atıksularından Boyarmaddelerin Sepiyolit Kullanılarak Giderilmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir*, 83s, (2003).

- [26] Doğan, M., “Sulu Ortamda Perlit'in Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 186s, (2001).
- [27] Tatus, A., Eroğlu, H., “Kağıt Fabrikası Atıksularının Çevreye Olan Zararları ve Arıtılması” 1. Atık Sempozyumu, Kayseri, s:87-92, (1998).
- [28] Egemen, Ö., Sunlu,U., “Su Kalitesi” Ege Üniversitesi, İzmir, s:40-45, (1996).
- [29] Kırdar E., “Tekstil Atıksularından Renk Giderimi” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 59s,(1995).
- [30] Hazel B.G., “Industry Evaluation of Color Reduction And Removal Color in Dye House Effluents”, s:59-63 ,(1995).
- [31] Uğurlu, M., “Kağıt Endüstrisi Atık Sularının Adsorpsiyon ve Elektrokimyasal Metotlarla Arıtılması” Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 116s, (2002).
- [32] Sarıkaya, Y., “Fizikokimya”,Gazi Büro Kitabevi, Ankara, s:10-25, (1993).
- [33] McKay . G. “Use of Adsorbent for the Removal of Pollutants from Wastewater”, s:60-100, USA, (1996).
- [34] Laidler, J., Meiser, J.H., “Physical Chemistry”, Houghton Mifflin Company, New York, USA, (1999).
- [35] Ross, S., and Oliver, J.P., “Physical Adsorption”, New York, (1964).
- [36] Şengül, F. “Adsorpsiyon”, Dokuz Eylül Üniv., İzmir, s:90-107, (1997).
- [37] Yörükoğulları, E. “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları”, Anadolu Üniversitesi Yayınlan, Eskişehir, s:1-30, (1997).

- [38] Şener A., “Atık Sulardaki Bakır ve Kromun Dolgulu Kolonlarda Adsorpsiyon Yoluyla Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 93s, (2002).
- [39] Uzun, İ., “Aktif Karbonla Sulu Çözeltilerden Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyon Kinetiği ile İzotermelerinin İncelenmesi ve Diğer Bazı Adsorplayıcıları ile Yüzde Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması” Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 84s, (1997).
- [40] Talman, R.Y., “Hidrofilik ve Hidrofobik Yüzeylerde Yüzey Aktif Maddelerin ve Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu”, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul, 141s, (2003).
- [41] Treybal R.E., “Mass Transfer Operations”, Third Editon, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, s:565-585, (1981).
- [42] Zeecom_s, (20 Aralık 2006), Products, Erişim: http://nition.com/en/products/zeecom_s.htm [10 Ekim 2004].
- [43] Duygulu, Y.B., “Decolorization of Synthetic Dye Solutions by Using Basaltic Tephra and Clinoptilolite” Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Ankara, 121s., (2004).
- [44] Devlet Planlama Teşkilatı, “Beş Yıllık Kalkınma Programı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, Ankara, s:1-25, (2001).
- [45] Çimento ve Beton Derneği, “Portland cement in the making” s:1-37, (1978).
- [46] Marungrueng, K., Pavasant, P.(baskıda), “Removel of Basic Dye (Astrazon Blue FGRL) Using Macroalga *Caulerpa Lentillifera*” Journal of Environmental Management, (2005).

[47] Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A., Özdemir, Y. “Kinetics and Mechanism of Removal Methylene Blue by Adsorption onto Perlite” Journal of Hazardous Materials, **B109**:141-148 (2004).