

**ATIKSULARDAN BAZI AZO BOYALARIN
BENTONİT KULLANIMI İLE GİDERİLMESİ**

MERAL TURABİK

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**

DOKTORA TEZİ

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

129010

128010

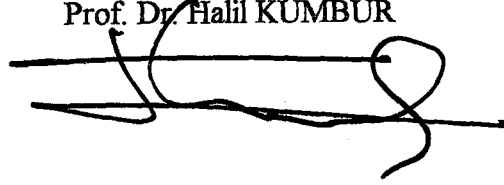
**MERSİN
Temmuz-2002**



Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Halil KUMBUR



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Selim KAPUR




Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Savaş ŞENER



Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 09./09./2002 tarih ve 2002./12./09..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü
Prof. Dr. H. İbrahim EKİZ

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Teknolojinin gelişimiyle meydana gelen endüstriyel kirlenmede, endüstriyel atıksuların arıtılması önemli bir problemdir. Adsorpsiyon, endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan proseslerden biridir. Atıksu arıtımında, adsorbentlerin maliyeti, temini ve adsorplama kapasiteleri önemli faktörlerdir. Son yıllarda killerin, atıksu arıtımında adsorbent olarak kullanımı büyük ilgi çekmektedir.

Ünye/Ordu yöresinden alınan bir bentonit, asit ve kil karışımındaki asit oranı %10 ile %60 arasında değiştirilerek kuru yöntem uyarınca sülfürik asitle aktiflenmiştir. Orijinal bentonit ve farklı şekilde aktiflenen 6 örneğin x-ışını difraksiyonları, kimyasal bileşimleri, kation değiştirme kapasiteleri, yüzey alanları ve diferansiyel termal analizleri belirlenmiştir. Asit aktivasyonun, bentonit içindeki kil minerallerinin yapı ve boyarmadde adsorplama özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Aktivasyondaki asit oranı artarken kation değiştirme kapasitesi düşmektedir. Orijinal ve aktive edilmiş bentonit killeri dört azo boyarmaddesinin (iki bazik, iki asidik) sulu çözeltilerinden giderilmesi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilen adsorpsiyon izotermi Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk sağladığı saptanmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermine göre orijinal ve aktive edilmiş bentonit killeri için adsorpsiyon sabitleri (b ve Q°) hesaplanmıştır. Bazik boyaların orijinal ve aktive edilmiş killere adsorpsiyonunun asidik boyalardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Boyarmadde gideriminde adsorpsiyon kapasitesi göz önüne alındığında orijinal Ünye/Ordu bentonitinin aktive edilmiş killere göre daha etkin olup tekstil atıksularının arıtılması için uygun bir adsorbent olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Azo boyarmadde, Bentonit, Tekstil atıksuyu

ABSTRACT

The treatment of industrial wastewater has been a major problem ever since the development of technology. Adsorption is one of the processes used in the treatment of industrial wastes. Cost, supply and the adsorption capacities of the adsorbents are the main factors to consider in wastewater treatment. Use of clays as adsorbent in wastewater treatment is of great interest in recent years.

A bentonite supplied from the Ünye/Ordu region was activated by sulfuric acid using dry process with ratios ranging from 10% to 60%, in acid and clay mixtures. X-ray diffraction, chemical compositions, cation exchange capacities, surface area and differential thermal analysis of original bentonite and six differently activated samples were determined. The effect of acid activation on the structure and dye adsorption properties of clay minerals in the bentonite has also been examined. While the acid ratio increased, the cation exchange capacities decreased with acid activation. The original and activated bentonite clays were used as adsorbents for the adsorptions of four azo dyes (two basic, two acidic dyes) from aqueous solutions. Adsorption isotherms obtained from batch experiments have been described by Langmuir isotherms and adsorption constants (b and Q^0) were determined for original and activated bentonite clays. The adsorption of basic dyes with original and activated clay was comparatively higher than acidic dyes. When the adsorption capacities of dye removal are considered, the original Ünye/Ordu bentonite clay was found more effective than activated clays, thus being suitable for the treatment of textile waste water.

Keywords: Adsorption, Azo dye, Bentonite , Textile wastewater

TEŞEKKÜR

Tezimi yöneten, çalışmalarım sırasında her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Halil KUMBUR'a, tezimin hazırlanması sırasında katkıları esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Fevzi ÖNER ve Doç. Dr. Ayla ÖZER'e, araştırmaları süresince laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan ME. Ü. Mersin Meslek Yüksek Okulunun tüm yönetim kadrosuna ve manevi olarak desteklerini gördüğüm diğer tüm elemanlarına, tezimin yazılmasında emeği geçen Mehmet İLBAŐ ve Mustafa ERİŐ'e teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan AİLEME, saygı ve őükran duygularıyla sonsuz teőekkürler.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR İZİNİ.....	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. KİL MİNERALLERİ.....	4
2.1.1 Silikat Kil Mineralleri.....	5
2.1.1.1. Silikat killерinin negatif yüklerinin kaynakları.....	5
2.2. KİL MİNERALLERİNİN SINIFLANDIRILMASI.....	7
2.2.1. Amorf Yapılı Kil Mineralleri.....	8
2.2.2. İki Katmanlı Kristal Üniteye Sahip Olanlar (1:1).....	9
2.2.2.1. Kaolinit mineralleri.....	9
2.2.2.2. Serpantin mineralleri.....	9
2.2.3. Üç Katlı Kristal Üniteye Sahip Olanlar(2:1).....	9
2.2.3.1. Mika (İllit) mineralleri.....	9
2.2.3.2. Vermikülit mineralleri.....	10
2.2.3.3. Smektit mineralleri.....	10
2.3. KİLLERİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	13
2.3.1. Kolloidal Özellikleri.....	13
2.3.2. İyon Değişirme Özellikleri.....	13
2.3.3. Yüzey Asitliği.....	14
2.3.4. Adsorplama Özellikleri.....	14
2.3.5. Katyon Değişirme Kapasiteleri.....	15
2.4. KİLLERİN AKTİVASYONU.....	17

2.4.1. Asitle Aktivasyon.....	17
2.4.1.1. Killerin asitle aktifleştirilmesi yöntemleri ve bu konuda yapılan çalışmalar.....	20
2.4.2. Baz Aktivasyonu.....	23
2.4.3. Isıl Aktivasyon.....	24
2.5. KİLLERİN AĞARTICI ÖZELLİKLERİ.....	25
2.6. TÜRKİYENİN BAŞLICA BENTONİT YATAKLARI.....	27
2.6.1. Ünye-Fatsa(Ordu) Bentonit Yatağı.....	28
2.7. BENTONİTLERİN KULLANIM ALANLARI.....	29
2.8. BOYA VE BOYARMADDE.....	31
2.8.1. Renk Teorileri.....	31
2.8.2. Boyar maddelerin Sınıflandırılması.....	33
2.8.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması....	33
2.8.2.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma	34
2.8.2.3. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma.....	37
2.8.3. Azo Boyarmaddeleri.....	38
2.8.3.1. Azo boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	39
2.8.3.2. Azo boyarmaddelerin özellikleri.....	39
2.8.3.3. Azo boyarmaddelerin boyama özellikleri.....	40
2.9. ADSORPSİYON.....	41
2.9.1. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermleri.....	43
2.9.1.1. Langmuir modeli.....	43
2.9.1.2. Freundlich modeli.....	45
2.9.1.3. Brunauer- Emmett- Teller(BET) modeli.....	46
2.9.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	47
2.10. ATIKSULAR.....	48
2.10.1. Atık Suların Özellikleri, Sınıflandırılması ve Arıtılması.....	48
2.11. ÇEVRE KİRLİLİĞİNDE TEKSTİL ATIK SULARI VE ARITILMA YÖNTEMLERİ KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	51
3. MATERYAL ve METOT	58
3.1. MATERYAL.....	58
3.1.1. Örneklerin Temini.....	58

3.1.2. Aktif Kil Örneklerinin Hazırlanması	58
3.1.3. Kilce Zenginleştirilmiş Örneklerin Hazırlanması	59
3.2. METOT	59
3.2.1. Kil Örneklerinin Yapısının Aydınlatılmasında Kullanılan Metotlar.....	59
3.2.1.1. Orijinal ve aktif kil örneklerinin x – ışını difraksiyonu ile analizi.....	59
3.2.1.2. Orijinal ve aktif kil örneklerinin x-ışını floresans(XRF) ile analizi.....	61
3.2.1.3. Orijinal kil örneğinin infrared spektrofotometrisiyle analizlenmesi.....	62
3.2.1.4. Orijinal ve aktif kil örneklerinin diferansiyel termal analizleri	62
3.2.1.5. Atterberg silindiri ile orijinal örneğin kilce zenginleştirilmesi işlemi.....	63
3.2.1.6. Orijinal ve aktif kil örneklerinin katyon değiştirme kapasitelerinin (KDK) tayini.....	64
3.2.1.7. Orijinal ve aktif kil örneklerinin yüzey alanlarının ölçümü.....	66
3.2.1.8. Orijinal ve aktif kil örneklerinin partikül boyut dağılımı analizleri.....	66
3.2.1.9. Orijinal ve asitle aktiflenmiş kil örneklerinin kalsinasyonu.....	67
3.2.1.10. Orijinal ve asitle aktiflenmiş örneklerin pH'ının ölçümü.....	67
3.2.2. Boyarmaddelerin Analizlenmesi.....	68
3.2.2.1. Boyarmaddelerin infrared spektrofotometrisiyle analizlenmesi.....	68
3.2.2.2. Boyarmadde çözeltilerinin maksimum dalga boyunun tespiti ve kalibrasyon eğrisinin oluşturulması.....	68
3.2.3. Kesikli Karıştırılmalı Adsorpsiyon Sistem	68

3.2.3.1. Kesikli karıştırılmalı sistemde boyarmadde adsorpsiyon çalışmaları metodu.....	69
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	71
4.1. ORJİNAL ÖRNEĞİN X – IŞINI DİFRAKSİYONU.....	71
4.2. ORJİNAL ÖRNEĞİN IR SPEKTRUMU.....	73
4.3. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİFLENMİŞ ÖRNEKLERİN X-IŞINI DİFRAKTOGRAMLARININ KARŞILAŞTIRILMASI.....	74
4.4. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİFLENMİŞ ÖRNEKLERİN 550 °C'YE ISITILMIŞ HALDEKİ X-IŞINI DİFRAKTOGRAMLARININ KARŞILAŞTIRILMASI.....	76
4.5. ÖRNEKLERİN KİMYASAL ANALİZİ.....	78
4.6. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİFLENMİŞ KİLLERİN YÜZEY ALANLARININ DEĞİŞİMİ.....	80
4.7. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİFLENMİŞ KİLLERİN KATYON DEĞİŞTİRME KAPASİTELERİ (KDK).....	82
4.8. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİFLENMİŞ ÖRNEKLERİN ISIL BOZUNMA DAVRANIŞLARI.....	83
4.9. PARTİKÜL BOYUT DAĞILIMI.....	86
4.10. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİVE EDİLMİŞ ÖRNEKLERİN KİREÇ MİKTARI	89
4.11. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİVE EDİLMİŞ ÖRNEKLERİN pH DEĞİŞİMLERİ.....	89
4.12. BOYARMADDELERİN TANINMASI.....	90
4.13. BAZİK (KATYONİK) BOYARMADDELERİN ORJİNAL VE AKTİF KİL ÜZERİNE ADSORPSİYONU.....	91
4.13.1. Basic Red 46 (BR 46) Boyarmaddesinin Orijinal Kil (ÜH01) ve Aktif Kil(ÜA40) Üzerine Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametreler.....	92
4.13.1.1. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.....	92
4.13.1.2. Tane boyutunun etkisi.....	95
4.13.1.3. Karıştırma hızının etkisi.....	98

4. 13. 1. 4. Kil miktarının etkisi.....	102
4. 3. 1. 5. Sıcaklığın etkisi.....	104
4. 13. 1. 6. pH' nın etkisi.....	107
4. 13. 2. Basic Blue 41 (BB 41) Boyarmaddesinin Orijinal Kil (ÜH01) ve Aktif Kil (ÜA40) Üzerine Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametreler.....	110
4.13.2.1. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.....	110
4. 13. 2. 2. Partikül boyutunun etkisi.....	113
4. 13. 2. 3. Karıştırma hızının etkisi.....	115
4. 13. 2. 4. Kil miktarının etkisi.....	118
4. 13. 2. 5. Sıcaklığın etkisi.....	120
4. 13. 2. 6. pH'nın etkisi.....	123
4.13.3. Adsorpsiyon İzotermi, Orijinal ve Aktiflenmiş Kil Örneklerinin Maksimum Adsorplama Kapasiteleri.....	125
4.14. ASİDİK(ANYONİK) BOYARMADDELERİN ORJİNAL VE AKTİF KİL ÜZERİNE ADSORPSİYONU.....	130
4. 14. 1. Acid Red 274 (AR 274) Boyarmaddesinin Orijinal Kil(ÜH01) ve Aktif Kil(ÜA40) Üzerine Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi.....	130
4.14.1.1. Karıştırma süresinin etkisi.....	130
4.14.1.2. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.....	131
4.14.1.3. Partikül boyutunun etkisi.....	133
4.14.1.4. Karıştırma hızının etkisi.....	135
4.14.1.5. Kil miktarının etkisi.....	137
4.14.1.6. Sıcaklığın etkisi.....	139
4.14.1.7. pH'ın etkisi.....	141
4.14.2. Procion Crimson (PC) Boyarmaddesinin Orijinal Kil(ÜH01) ve Aktif Kil(ÜA40) Üzerine Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi.....	143
4. 14. 2. 1. Karıştırma süresinin etkisi.....	143
4. 14. 2. 2. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	144

4. 14. 2. 3. Partikül boyutunun etkisi.....	146
4. 14. 2. 4. Karıştırma hızının etkisi.....	148
4. 14. 2. 5. Kıl miktarının etkisi.....	150
4. 14. 2. 6. Sıcaklığın etkisi.....	152
4. 14. 2. 7. pH'm etkisi	154
4.15. BAZİK VE ASİDİK BOYARMADDELERİN ORJİNAL VE AKTİF KİL ÖRNEKLERİYLE GİDERİM MEKANİZMASININ TARTIŞILMASI.....	156
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	159
KAYNAKLAR.....	164
ÖZGEÇMİŞ.....	172
EKLER.....	173
EK 1. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİVE EDİLMİŞ KİL ÖRNEKLERİNİN X-IŞINI DİFRAKTOGRAMLARI.....	174
EK 2. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİVE EDİLMİŞ KİL ÖRNEKLERİNİN 550 °C'DE X-IŞINI DİFRAKTOGRAMLARI.....	178
EK 3. ORJİNAL KİL ÖRNEĞİNİN YAKLAŞIK YAPI FORMÜLÜNÜN HESAPLANMASI İÇİN VERİLER.....	181
EK 4. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİVE EDİLMİŞ KİL ÖRNEKLERİNİN DTA VE % KÜTLE KAYBI EĞRİLERİ.....	182
EK 5. BR 46, BB 41, AR 274, PC BOYARMADDELERİNİN UV/VIS SPEKTRUMLARI.....	186
EK 6. BR 46, BB 41, AR 274, PC BOYARMADDELERİNİN IR SPEKTRUMLARI.....	188
EK 7. BR 46, BB 41, AR 274, PC BOYARMADDELERİNİN KALİBRASYON EĞRİLERİ.....	190

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Tabakalı kafes dizilimine sahip silikat killerin sınıflandırılması.....	7
Çizelge 2.2 Smektit grubu bazı killer ve formülleri.....	11
Çizelge 2.3. Montmorillonitin katmanlar arası uzaklık değerleri.....	13
Çizelge.2.4. Çeşitli kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri	17
Çizelge 2.5.Boyarmaddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom gruplar.....	32
Çizelge 2.6.Boyarmaddelerdeki çeşitli kromojen ve oksokrom gruplar.....	32
Çizelge 3.1. 24 °C kuvars veya kil minerallerinin tane boyu analizi için zaman çizelgesi.....	64
Çizelge 4.1. Orijinal(ÜH01), 1 µm(ÜHM1), 2 µm(ÜHM2) ve kuru yöntem uyarınca sülfürik asitle aktiflenmiş Ünye/Ordu bentoniti örneklerinin kimyasal analizleri	78
Çizelge 4.2. Orijinal ve asitlik aktiflenmiş Ünye / Ordu bentonitinin yüzey alanı, R ₂ O ₃ , Me _x O _y ve KDK değişimi.....	80
Çizelge 4.3. Orijinal ve asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitin sıcaklıkla değişimi ve % kütle kaybı.....	84
Çizelge 4.4. Orijinal ve aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin pH değişimi.....	89
Çizelge 4.5. BR 46, BB 41, AR 274, PC Boyarmaddelerinin λ _{max} değerleri ve çeşitli özellikleri.....	91
Çizelge 4.6. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi.....	93
Çizelge 4.7. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi.....	94
Çizelge 4.8. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi	96
Çizelge 4.9. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi.....	97
Çizelge 4.10. BR 46'nın farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi.....	99

Çizelge 4.11. BR 46'nın farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi.....	100
Çizelge 4.12. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi.....	103
Çizelge 4.13. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonuna farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi.....	104
Çizelge 4.14. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi.....	106
Çizelge 4.15. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi.....	107
Çizelge 4.16. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi.....	108
Çizelge 4.17. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi.....	110
Çizelge 4.18. BB 41'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi.....	111
Çizelge 4.19. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonunda % boyarmadde giderimi.....	112
Çizelge 4.20. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi.....	114
Çizelge 4.21. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi.....	115
Çizelge 4.22. BB 41'in farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi.....	116
Çizelge 4.23. BB 41'in farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi.....	117
Çizelge 4.24. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi.....	119
Çizelge 4.25. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı aktif kil miktarlarının % boyarmadde gideriminin etkisi.....	120

Çizelge 4.26. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi.....	121
Çizelge 4.27. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi.....	122
Çizelge 4.28. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi.....	124
Çizelge 4.29. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi.....	125
Çizelge 4.30. BR 46 için Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	127
Çizelge 4.31. BB 41 için Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	128
Çizelge 4.32. AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi.....	132
Çizelge 4.33. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi.....	133
Çizelge 4.34. AR 274'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi.....	134
Çizelge 4.35. AR 274'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi.....	135
Çizelge 4.36. AR 274'ün farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi.....	136
Çizelge 4.37. AR 274'ün farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi.....	137
Çizelge 4.38. AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi.....	138
Çizelge 4.39. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonuna farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi.....	139
Çizelge 4.40. AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi.....	140

Çizelge 4.41. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi.....	141
Çizelge 4.42. AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi.....	142
Çizelge 4.43. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi.....	142
Çizelge 4.44. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi.....	145
Çizelge 4.45. PC'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi.....	146
Çizelge 4.46. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi.....	147
Çizelge 4.47. PC'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi	148
Çizelge 4.48. PC'nin farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi.....	148
Çizelge 4.49. PC'nin farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi.....	150
Çizelge 4.50. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi.....	151
Çizelge 4.51. PC'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonuna farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi.....	152
Çizelge 4.52. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi.....	153
Çizelge 4.53. PC'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi.....	154
Çizelge 4.54. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi.....	155
Çizelge 4.55. PC'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi.....	155

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil.2.1. Montmorillonit kil mineralinin kristal yapısı.....	12
Şekil 2.2. Türkiye’de bentonit sahalarının dağılımı.....	28
Şekil.2.3. Ünye-Fatsa bentonitlerinin yöredeki dağılımı	28
Şekil 2.4. Bir çözelti içerisinde adsorbent partikülü	41
Şekil 2.5. Bir karbon taneciğinin çözelti içerisindeki durumu.....	47
Şekil 3.1. Boyarmaddelerin adsorpsiyonunda kullanılan kesikli-karıştırmalı deney sistemi.....	69
Şekil 4.1. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin x-ışını difraktogramı.....	71
Şekil 4.2. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin 550 °C de x-ışını difraktogramı.....	72
Şekil 4.3. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin etilen glükolle doyurulmuş x-ışını difraktogramı.....	72
Şekil 4.4. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin (ÜH01) IR spektrumu.....	73
Şekil 4.5. Orijinal ve aktiflenmiş kil örneklerinin x-ışını difraktogramları.....	75
Şekil 4.6. MgCl ₂ ile doyurulmuş orijinal ve aktiflenmiş kil örneklerinin x-ışını difraktogramları.....	76
Şekil 4.7. 550 °C’ye ısıtılmış orijinal ve aktiflenmiş kil örneklerinin x-ışını difraktogramları.....	77
Şekil 4.8. Aktivasyonda sonra bentonit içinde kalan R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃) ve Me _x O _y (toplam metal oksidi) yüzdelerinin kuru yöntem uyarınca sülfürik asit aktivasyonundaki asit yüzdesi ile dağılımı.....	79
Şekil 4.9. Orijinal ve asitle aktive edilmiş Ünye / Ordu bentonitin asit oranı artışıyla yüzey alanının değişimi.....	81
Şekil 4.10. Orijinal kil ve aktive edilmiş Ünye / Ordu bentonitinin yüzey alanının (M ₂ O ₃ ve Fe ₂ O ₃) ve Me _x O _y (toplam metal oksit) yüzdelerine bağlılığı.....	82
Şekil 4.11. Katyon değiştirme kapasitesinin (KDK) aktivasyondaki sülfürik asit yüzdesi ile değişimi.....	82
Şekil 4.12. Katyon değiştirme kapasitesinin (KDK) aktivasyondan sonra bentonit içinde kalan R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃) yüzdesi ile değişimi.....	83
Şekil.4.13. Orijinal ve aktive edilmiş örneklerin % Kütle kaybı eğrileri.....	85

Şekil 4.14. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin(ÜH01) partikül boyut dağılım eğrisi.....	86
Şekil 4.15. Kütlece %10 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ10) partikül boyut dağılım eğrisi.....	87
Şekil 4.16. Kütlece %20 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ20) partikül boyut dağılım eğrisi.....	87
Şekil 4.17. Kütlece %30 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ30) partikül boyut dağılım eğrisi.....	87
Şekil 4.18. Kütlece %40 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ40) partikül boyut dağılım eğrisi.....	88
Şekil 4.19. Kütlece %50 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ50) partikül boyut dağılım eğrisi.....	88
Şekil 4.20. Kütlece %60 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ60) partikül boyut dağılım eğrisi.....	88
Şekil 4.21. BR 46, BB 41, AR 274 ve PC boyarmaddelerinin UV-VIS spektrumlar.....	90
Şekil 4.22. BR 46'nın farklı başlangıç konsantrasyonlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla konsantrasyon değişimi.....	92
Şekil 4.23. BR 46'nın farklı başlangıç konsantrasyonlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla konsantrasyon değişimi.....	93
Şekil 4.24. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda adsorplama kapasitesinin(q) farklı partikül boyutu ile değişimi.....	96
Şekil 4.25. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda adsorplama kapasitesinin farklı partikül boyutu ile değişimi	97
Şekil 4.26. BR 46'nın farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi	99
Şekil 4.27. BR 46'nın farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi	100
Şekil 4.28. BR 46'nın farklı miktarlardaki orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi.....	102

Şekil 4.29. BR 46'nın farklı miktarlardaki aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi	104
Şekil 4.30. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi	105
Şekil 4.31. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	106
Şekil 4.32. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç konsantrasyonunun değişimi	108
Şekil 4.33. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi	109
Şekil 4.34. BB 41'in farklı başlangıç konsantrasyonlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonu değişimi	111
Şekil 4.35. BB 41'in farklı başlangıç konsantrasyonlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla konsantrasyon değişimi	112
Şekil 4.36. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda adsorplama kapasitesinin(q) farklı partikül boyutu ile değişimi.....	113
Şekil 4.37. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda adsorplama kapasitesinin(q) farklı partikül boyutu ile değişimi	114
Şekil 4.38. BB 41'in farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi	116
Şekil 4.39. BB 41'in farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun değişimi	117
Şekil 4.40. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarında başlangıç konsantrasyonu zamanla değişimi	118

Şekil 4.41. BB 41'in farklı miktarlardaki aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi.....	120
Şekil 4.42. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi	121
Şekil 4.43. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi	122
Şekil 4.44. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi	123
Şekil 4.45. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda zamanla-konsantrasyon ilişkisi	124
Şekil 4.46 BR 46'nın Langmuir izoterm eğrileri	127
Şekil 4.47. BB 41'in Langmuir izoterm eğrileri	128
Şekil 4.48. AR 274'in orijinal kil üzerine gideriminde zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi	130
Şekil 4.49. AR 274'in aktif kil üzerine gideriminde zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi	131
Şekil 4.50. AR 274'in farklı başlangıç konsantrasyonlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi.....	132
Şekil 4.51. AR 274'ün farklı başlangıç konsantrasyonlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi	133
Şekil 4.52. AR 274 'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun partikül boyutu ile değişimi.....	134
Şekil 4.53. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun partikül boyutu ile değişimi.....	135
Şekil 4.54. AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında konsantrasyonun zamanla değişimi	136
Şekil 4.55. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında konsantrasyonun zamanla değişimi	137

Şekil 4.56. AR 274'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarında başlangıç konsantrasyonu zamanla değişimi	138
Şekil 4.57. AR 274'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarında başlangıç konsantrasyonu zamanla değişimi	139
Şekil 4.58. AR 274'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	140
Şekil 4.59. AR 274'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	140
Şekil 4.60. AR 274'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi	141
Şekil 4.61. AR 274'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi	142
Şekil 4.62. PC'in orijinal kil üzerine gideriminde zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi	143
Şekil 4.63. PC'in aktif kil üzerine gideriminde zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi	144
Şekil 4.64. PC'in farklı başlangıç konsantrasyonlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi	145
Şekil 4.65. PC'in farklı başlangıç konsantrasyonlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi	146
Şekil 4.66. AR 274 'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun partikül boyutu ile değişimi.....	147
Şekil 4.67. Şekil PC 'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun partikül boyutu ile değişimi	148
Şekil 4.68. PC'in farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi.....	149

Şekil 4.69. PC'in farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi.....	150
Şekil 4.70. PC'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarında başlangıç konsantrasyonu zamanla değişimi.....	151
Şekil 4.71. PC'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarında başlangıç konsantrasyonu zamanla değişimi.....	152
Şekil 4.72. PC'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi	153
Şekil 4.73. PC'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	153
Şekil 4.74. PC'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi	154
Şekil 4.75. PC'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi	155

SİMGELER VE KISALTMALAR

AR 274: Acid Red 274 boyarmaddesi

BB41: Basic Blue 41 boyarmaddesi

BR 46: Basic Red 46 boyarmaddesi

BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı(mg/l)

$d_{(001)}$: Tabakalar arası uzaklık (Å)

DTA: Diferansiyel Termal Analiz

GAC (Granule Activated Carbon): Granüle Aktif Karbon

KDK: Katyon Değişirme Kapasitesi(meq/100 g)

KK: Kızdırma kaybı

KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı(mg/l)

PAC (Powdered Activated Carbon): Toz Aktif Karbon

PBD: Partikül Boyut Dağılımı

PC: Procion Crimson boyarmaddesi

ÜH01: Hiçbir işleme uğratılmamış orijinal Ünye/Ordu bentoniti

ÜA10: Kütlece %10 oranında H_2SO_4 ile aktive edilmiş Ünye/Ordu bentoniti

ÜA20: Kütlece %20 oranında H_2SO_4 ile aktive edilmiş Ünye/Ordu bentoniti

ÜA30: Kütlece %30 oranında H_2SO_4 ile aktive edilmiş Ünye/Ordu bentoniti

ÜA40: Kütlece %40 oranında H_2SO_4 ile aktive edilmiş Ünye/Ordu bentoniti

ÜA50: Kütlece %50 oranında H_2SO_4 ile aktive edilmiş Ünye/Ordu bentoniti

ÜA60: Kütlece %60 oranında H_2SO_4 ile aktive edilmiş Ünye/Ordu bentoniti

ÜHM1: Yaklaşık 1 μm tane boyutundaki orijinal Ünye/Ordu bentoniti

ÜHM1: Yaklaşık 1 μm tane boyutundaki orijinal Ünye/Ordu bentoniti

WHO (World Health Organization): Dünya Sağlık Örgütü

λ : Dalga boyu (nm)

1. GİRİŞ

Endüstrileşmenin ve nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirlenmesine, uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirmek günümüzün önemli konuları arasındadır. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisleri gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür. Bu nedenle su, toprak ve hava kaynaklarının kirlenmesini önleyici etkin tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önem kazanmaktadır [1].

Tekstil endüstrisi atıksuları su kirliliğinin önemli bir kaynağıdır. Tekstil fabrikalarından atılan atık sular çok renk verici kompleks kimyasal maddeleri içerir [2]. Renkli atık suyun aquatik ortamlara etkisi sadece estetik değil, aynı zamanda güneş ışınlarının aquatik ortama geçişini engellemekte, suyun kendi kendini arıtma kapasitesini düşürmekte, aquatik ortamdaki canlıların sayısını azaltıp flora ve faunanın tipini de değiştirmektedir [2, 3, 4]. Aynı zamanda, renkli atıksuyun alıcı ortama verilmesi BOİ ve KOİ' nin yükselmesine neden olabilmektedir [2, 5]. Çok renkli atık suların alıcı ortama boşaltılması sadece estetik olarak hoş olmayan bir durum oluşturmaz aynı zamanda alıcı ortamdaki canlıların durumunu olumsuz etkileyecek şekilde ışık penetrasyonunu da engeller. Bu yüzden ekosistem ciddi boyutlarda olumsuz yönde etkilenebilir[5].

Alıcı ortama verilen atığın toksik olması aquatik ortamın bozulmasında önemli bir rol oynayabilir. Bu renkli atık su kanalizasyon sistemine verildiğinde, çok renkli olan atık su kanalizasyon atık suyunun arıtımında problemlere neden olabilir. Tekstil endüstrisi işlemlerinde kullanılan boyarmadde ve yardımcı kimyasallar klasik atık su arıtım tesislerinde işlem boyunca yapısı değişmeden veya yapısı bozuluncaya kadar da alıcı ortamdaki su içerisinde kalırlar. Renkli madde içeren atıksulardaki boyarmaddelerin sentezinde kullanılan bazı materyallerin (örneğin azo boyarmaddelerin üretiminde kullanılan belirli aromatik aminler) toksisiteleri kadar renkleri de tekstil atık sularının arıtımıyla ilgilenen araştırmacıların büyük ilgilerini çekmektedir. Günümüzde, atık sudaki boyarmadde konsantrasyonu ve parçalanma

ürünlerinin minimizasyonu için teknolojik sistemlerin gelişimine ihtiyaç olduğu gibi toksisite standartlarının da daha yaygın ve ciddi olması gereklidir [2].

Tekstil endüstrisi atık sularında çok fazla bulunan azo boyarmaddeler, en büyük renk çeşitliliğine sahip sınıfı oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlar yapısal olarak büyük farklılıklar gösterirler ve mikrobiyal bozunmaya aynı oranda hassas değildirler. Bu boyarmaddeler aerobik şartlar altında tipik olarak parçalanmazlar ancak anaerobik şartlar altında azo bağı, renksiz olan fakat toksik ve kanserojenik olan aromatik aminlere dönüşebilirler [2, 6].

Tekstil endüstrisinde kullanılan pek çok boyarmadde, ışığa ve okside edici maddelere karşı stabil ve aerobik parçalanmaya karşı dirençli olduklarından dolayı klasik biyolojik atık su arıtımı ile boyarmadde giderimi oldukça zordur. Günümüzde, boyarmaddeli atık suların rengini gidermek için birkaç metot vardır fakat hiçbirisi tek başlarına etkin olarak kullanılamazlar. Havalandırma havuzları, klasik aktif çamur prosesleri gibi biyolojik arıtım prosesleri tekstil atık sularının arıtımında sıklıkla kullanılır. Bu prosesler genellikle Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı(BOİ) ve askıda katı madde gideriminde etkili olmasına karşı, atık sulardan renk gideriminde çok etkin değildirler. Ayrıca, pek çok ticari boyarmadde bu proseslerde kullanılan organizmalar için toksik olabilmektedir[5]. Günümüzde biyolojik metotların yanında, kimyasal koagülasyon, adsorpsiyon, oksidasyon ve ozonasyon gibi fiziksel ve kimyasal metotlar da kullanılabilirler. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atık sudaki boyarmadde türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atıksulardan renk giderimi için uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır [7].

Adsorpsiyon, atık sulardan boyarmaddelerin gideriminde daha etkin bir metottur. Aktif karbonun adsorbent olarak kullanılmasıyla boyarmadde gideriminde başarı sağlanmıştır ancak maliyeti oldukça yüksektir [8]. Bu nedenle tekstil atık sularında, boyarmaddelerin gideriminde etkin ve ucuz materyallerin araştırılması son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır. Bu materyallerden biri de kildir[9]. Geniş kullanım alanı bulunan killerin temizleyici özelliklere de sahip

olduğu eskiden beri bilinmektedir. Killerin çeşitli kirleticileri tutması adsorpsiyon olayı ile açıklanmaktadır [1].

Smektit grubu kil minerallerinin birini veya daha fazlasını büyük oranda içeren killere genel olarak "bentonit" adı verilir [10]. İnorganik ve organik molekül ya da iyonları adsorplama ve değiştirme güçleri yanında katalitik etkinlikleri de yüksek olan bentonitler en yaygın kullanılan endüstriyel hammaddelerdir[11]. Kullanım alanlarını daha da yaygınlaştırmak amacıyla bentonitlerin fizikokimyasal özellikleri, ısı işlem yanında; asit, soda ve bazı organik maddelerle işlenerek özellikleri istenilen yönde değiştirilip geliştirilebilmektedir[12]. Bu işlem ve işlemler sırasında bentonit içinde bulunan kil minerallerinin mineralojik ve kimyasal yapıları önemli ölçüde değişmektedir. Bu değişmeler bentonitlerin adsorplama, ağartma, katalitik ve reolojik özelliklerini etkilemektedir. Aktifleştirilmiş kil mineralleri gıda, petrokimya ve yağ endüstrisinde oldukça çok kullanılan maddelerdir [13].

Dünya bentonit rezervinin %20'sine sahip olduğu bilinen ülkemiz, bentonit ticaretinde söz sahibi değildir [12]. Bu çalışmanın amacı büyük bir rezerve sahip olan Ünye/Ordu bentonitinin kimyasal bileşimi, kristal yapısı, katyon değiştirme kapasitesi, ısı olarak değişimi, partikül boyut dağılımı ve yüzey alanı gibi fizikokimyasal özelliklerinin sülfürik asit aktivasyonu ile değişimini inceleyerek, orijinal ve asitle aktiflendirilmiş killer üzerine Basic Red 46, Basic Blue 41, Acid Red 274, Procion Crimson azo boyarmaddelerinin adsorpsiyonunun incelemesinin yanında, asit aktivasyonunun kilin adsorplama özellikleri üzerine etkisinin araştırılması da planlanmıştır. Kesikli çalışan karıştırmalı sistemde, orijinal ve aktiflendirilmiş bentonit örneklerinin her bir boyarmaddeyi adsorpsiyonuna, başlangıç boyarmadde konsantrasyonun, pH'nın, sıcaklığın, kil miktarının, karıştırma hızının, tanecik boyutunun etkileri araştırılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Her bir bentonit örneği ve her bir boyarmadde örneği için Langmuir modeline göre adsorpsiyon izotermi ve izotermiye yararlanarak adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. KİL MİNERALLERİ

Günümüzde de en önemli endüstriyel hammaddeler arasındaki yerini koruyan killer, uygarlığın başlangıcından bu yana kullanılmaktadır. Güçlü hava akımlarının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde ya da rüzgar ve su ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmışlardır. Mineral karışımları ya da toprakların partikül boyutu kendiliğinden 2 µm'nin altında olan kesimleri yer ve toprak bilimcileri tarafından kil olarak tanımlanmıştır. Seramikçiler için kil, ısıtıldığında şekillendirilebilecek ölçüde plastik özellik gösteren, kurutulduğunda veya kızdırıldığında ise sertleşen doğal bir katı madde olarak tanımlanmaktadır [14].

Bu tanımlamalar için karakteristik herhangi bir kimyasal özellik belirlenmemiş olmasına rağmen killerin çoğunluğu diğer kayaç bileşenlerine göre yüksek alüminyum içeriğiyle karakteristiklerdir. X-ışını difraktogramlarının (XRD) devreye girmesinden önce killer genel olarak amorf veya amorf + kristalin malzemelerin karışımından oluşmuş materyaller olarak değerlendirilmiş ve bunun için kesinlikle mineral olarak düşünülmemiştir. XRD analizlerinin yoğun olarak bu tür malzeme araştırmalarında kullanıma girmesinden sonra killerin çoğunlukla kristalin malzemelerden oluştukları ortaya konmuştur. Ancak amorf materyal içeren bazı yığın kil örneklerine de rastlanmaktadır. Diğer taraftan XRD analizleri sonucunda killerin, çoğunlukla zincir yapılı sulu alüminyum silikat grubunun tabakalı yapı gösteren fillosilikat grubuna dahil oldukları tespit edilmiştir [15, 16].

Mineral içerikleri ve mineralin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak doğal killerin rengi; beyaz, gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilmektedir. Doğal killer içinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve attapulgit gibi kil minerallerinin biri ya da bir kaçını yanında; kuvars, amfibol, kristobalit, feldispat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit ve korendum gibi kil dışı

minerallerin biri ya da bir kaç ı bulunmaktadır. Ayrıca bazı killerde az da olsa organik maddelere rastlanmaktadır [14].

İçerdiği smektit grubu mineralinin özelliklerine bağı olarak sodyum bentonitler(Na-B) şişen bentonit ve şişmeyen bentonit kalsiyum bentonit (Ca-B) yanında ara bentonit(Na-B+Ca-B), meta bentonit(smektit+illit) gibi bentonit türlerine doğada büyük ölçüde rastlanmaktadır [17].

2.1.1. Silikat Kil Mineralleri

Önceleri silikat kil minerallerinin küre şeklinde olduğu düşünülse de yapılan araştırmalar ve elektron mikroskobu gözlemleri bunların üst üste dizilmiş ince levhalardan oluşuğunu göstermiştir. Silis tetraederlerinin yan yana dizilip bağlanması ile silis levhaları, alüminyum oktaederlerinin yan yana dizilip bağlanması ile de alüminyum levhaları oluşur. Bu silis ve alüminyum levhalarının 1:1 (Si-Al) ve 2:1 (Si-Al-Si) oranlarında bağlanmaları sonucunda oluşan kristal üniteleri üst üste dizilerek silikat killeri meydana getirir. Silis ve alüminyum atomları, tetraeder ve oktaeder şekilde dizilmiş 4 oksijen ve 6 hidroksil iyonunun içindeki boşluğa yerleşmişlerdir. Bu nedenle bir kil mineraline dışarıdan bakıldığında, sıkı paketlenmiş oksijenlerden oluşan bir kristal yapı gibi gözükebilir. Hidrojenin kapladığı hacim oksijene göre çok küçük olduğundan dolayı hacmin çok büyük bir kısmını oksijen kaplamaktadır. 1:1 kristal yapıya sahip kaolinit, halloysit, antigorit ve krizolit; 2:1 kristal yapıya sahip montmorillonit, vermikülit, talk en çok karşılaşılan kil mineralleridir [10, 16].

2.1.1.1. Silikat killerin negatif yüklerinin kaynakları

Hidroksil Grubunun Açığa Çıkması : Kil minerallerinin kırılan kenar veya köşelerinde doymamış negatif elektriksel yük alanları ortaya çıkar. Ayrıca kaolin gibi minerallerin düz olan dış yüzeylerinde, değişim noktaları olarak rol oynayan hidroksil grupları, dışa açılır. Bu hidroksil grupları, alüminyum levhalarındaki

alüminyum atomlarına bağlı bulunmaktadır. Nispeten gevşek bir şekilde bağlı olan hidrojen, yerini diğer bir iyonla kolayca verebilecek durumdadır.

Bu gruplardan çok fazla miktarda bulunması, kil tanelerine büyük bir elektronegatiflik kazandırmaktadır. Bunun sonucu olarak, bu taneler hidrojen iyonları ve hidrojenlerle yer değiştirmiş bulunan diğer katyonlarla çevrilidir. Bu olay, iki katlı üniteye (1:1) sahip olan killerin adsorbsiyon kapasitelerini büyük ölçüde etkilemektedir. Üç katlı üniteye (2:1) sahip olan killere de ise, kırılan kristal kenarlarında açığa çıkan ve H^+ iyonları ayrılabilen OH^- köklerinin oldukça etkili olduğu bilinen bir gerçektir [10].

İyonik yer değiştirme : Kil mineralleri arasındaki farklılık yapısındaki izomorf yer değiştirmenin tipi ve miktarından kaynaklanmaktadır. İzomorf yer değiştirme olayı kilin kristal yapısı herhangi bir değişiklik olmadan içindeki iyonların yerlerini eşit veya farklı değerlikli iyonlara bırakmasıdır. Kil minerallerindeki kristal yapısı içerisinde, bir iyonun yerine düşük değerlikli diğer bir iyonun alması ile artan negatif yükler oluşmaktadır. Örneğin; 2:1 yapıdaki killerden montmorillonitlerde, ideal alüminyum levhalarındaki bazı alüminyum iyonlarının yerini, magnezyum iyonları almıştır. Üç değerlikli alüminyumun yerine iki değerlikli magnezyumun geçmesi ile doyurulamayan negatif bir değerlik açığıta kalmaktadır.

İyonlardan birinin yerine, değişik değerlikli diğer bir iyonun alması hem alüminyum hem de silisyum levhalarında olabilir. Montmorillonitlerde iyonik yer değiştirmenin büyük bir kısmı alüminyum levhasında meydana gelmektedir. Silis levhasında da iyonik yer değiştirme olmaktadır. Ancak bunun miktarı çok azdır. Alüminyum ve magnezyum iyonlarına ek olarak demir, manganez ve diğer iyonlar da bazı minerallerin kristal yapılarına aynı şekilde girebilmektedirler [10, 16].

2.2. KİL MİNERALLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan kil minerallerine ait sınıflandırma oktahedral tabakaların yapısına (kafes dizilimine) göre verilmektedir (Çizelge 2.1). Bu sınıflandırmaya göre mineral isimleri kullanım çokluğuna göre sırayla verilmektedir.

Çizelge 2.1. Tabakalı kafes dizilimine sahip kil minerallerinin sınıflandırılması [10].

Tabakaların Bileşimi	Grup İsmi	Oktahedral Katmanın Yapısı	Mineral İsmi
Diformik 1:1 7 Å katmanlar arası uzaklık	Kanditler (Kaolin)	Dioktahedral	Kaolinit, Halloysit Nakrit, Dikit
	Serpantinler	Trioktahedral	Antigorit, Krizotil
Triformik 2:1 10 Å katmanlar arası uzaklık	Profillit	Dioktahedral	Pirofillit
	Talk	Trioktahedral	Talk, Willemseite
	Mikalar	Dioktahedral	Muskovit, İllit, Paragonit, Celadonite
		Trioktahedral	Biyotit, Flagopit, Lepidolit, Annite
	Kırılğan Mikalar	Dioktahedral	Margarite
		Trioktahedral	Clintonite
	Vermikülitler	Di- veya Trioktahedral	Vermikülit
	Smektitler (Şişebilen Killer)	Dioktahedral	Montmorillonit, Beidellit, Nontronit
Tetraformik 2:1:1 14 Å katmanlar arası uzaklık		Trioktahedral	Saponit, Hektorit
Leptakloritler	Dioktahedral	Donbassite	
	Kloritler Ortokloritler	Trioktahedral	Pennin, Klinoklar, Chamosite, Nimits

Kil minerallerinin katmanlarına göre sınıflandırılması ise aşağıda belirtildiği gibidir [10];

I. Amorf yapılı kil mineralleri

Allofan grubu mineraller

II. Kristalin yapıya sahip kil mineralleri

1. İki katlı üniteye sahip olanlar(1:1)

a) Kaolinit

b) Halloysit

2. Üç katlı üniteye sahip olanlar(2:1)

a) Genişleyen yapı(smektit)

-Montmorillonit

-Vermikülit

b) Genişlemeyen yapı

-İllit

3. Düzenli karışık katlı olanlar

-Klorit

4. Zincir yapılı olanlar

-Attapulgit

-Sepiyolit

-Poligorskit

2.2.1. Amorf Yapılı Kil Mineralleri

Belirli bir kristal yapısı olmayan materyallerdir. Allofan terimi kilerin amorf grubu olarak tanımlanabilir. Yani kimyasal bileşimine bakılmaksızın bütün amorf kil mineralleri allofan olarak adlandırılır [10] .

2.2.2. İki Katmanlı Kristal Üniteye Sahip Olanlar (1:1)

2.2.2.1. Kaolinit mineralleri

Kaolin grubu kil mineralleri olarakta bilinen iki katlı üniteye sahip olan kil mineralleri tetrahedral tabaka ile oktahedral tabakanın birleşmesi sonucu diformik formda olup kristal üniteleri arasındaki uzaklık 7 \AA 'dur. Genel grup ismi kanditler olan bu kil mineralleri dioktahedral yapıda olup en önemli mineralleri; kaolinit, nakrit, dikit, halloysittir. Kaolinit kili bir silisyum ve alüminyum levhasının üst üste gelmesi oktaeder hidroksil grupları ve tetraeder oksijenlerinden bir sıranın ortaklaşarak bağlanmaları ile oluşan (1:1)'lik kristal ünitelerinin, üst üste dizilmeleri ile oluşur. Üst üste gelen ünitelerinin bir birine karşılık gelen hidrojen ve oksijenleri, hidrojen aracılığı ile oldukça sıkı bir şekilde bağlanmıştır. Bu nedenle, kaolinitlerde üniteler arası boşluk, dar ve sıkıdır. Üniteler arası boşluğa yabancı iyon ve su molekülleri giremediğinden etkin yüzeyleri yalnızca dış yüzeylerinden ibarettir. Kaolinit killeri, bu sıkı yapılarından dolayı altıgen şekilli oldukça büyük kristaller oluştururlar. Bu kristallerin ortalama büyüklükleri 0.2–2 mikron arasındadır [10] .

2.2.2.2. Serpantin mineralleri

Grup ismi serpantinler olarak bilinen kil mineralleri trioktahedral yapıda olup antigorit ve krizotil en önemli mineralleridir. Serpantin mineralleri yapısal olarak kaolinit minerallerine benzemektedir .

2.2.3. Üç Katlı Kristal Üniteye Sahip Olanlar (2:1)

2.2.3.1. Mika (İllit) mineralleri

İllit 2:1 lik bir kristal yapıya sahip Si–Al–Si levharından oluşan triformik formdadır. Kristal üniteleri arasındaki uzaklık 10 \AA 'dur. İllit'in sahip olduğu silis levhalarındaki tetraederlerin silis atomlarının yakalaşık % 15'inin yerine alüminyum atomları yerleşmiş bulunmaktadır. Bunun sonucu olarak, negatif yüklerde artma

olmuştur. Artan bu negatif yükler nedeniyle silisyum tetraederlerin altıgen şeklinde oluşturdukları boşluklara artan negatif yükleri dengelemek üzere K^+ iyonları yerleşmiştir. Bu potasyum iyonları kristal ünitelerin birbirine esnemeyecek şekilde bağlanmalarına sebep olmaktadır. Bu nedenle illit killeri, diğer iki önemli kil grubu olan kaolinit ve montmorillonitlerin gösterdikleri özelliklerin arasında özelliklere sahiptir. İllit kristallerinin büyüklükleri de kaolinitler ile smektitler arasında bulunmaktadır[10, 15, 16] .

2.2.3.2. Vermikülit mineralleri

2:1 kristal yapıda vermiküllitler di- ve trioktahedral türlere sahiptir. Bunlardan özellikle trioktahedral vermiküllitler genellikle biyotit veya flogopitin alterasyonu sonucu oluşurlar ve geniş tek kristaller halinde bulunuşları ile karakteristiktirler. Diğer taraftan kil fraksiyonları içerisinde çoğunlukla dioktahedral vermiküllitler yer alır ve kil mineralleri ile karışım halindedirler. Dioktahedral vermiküllitler katmanları arasında değiştirilemeyen alüminyum hidroksil içerirler [10] .

2.2.3.3. Smektit mineralleri

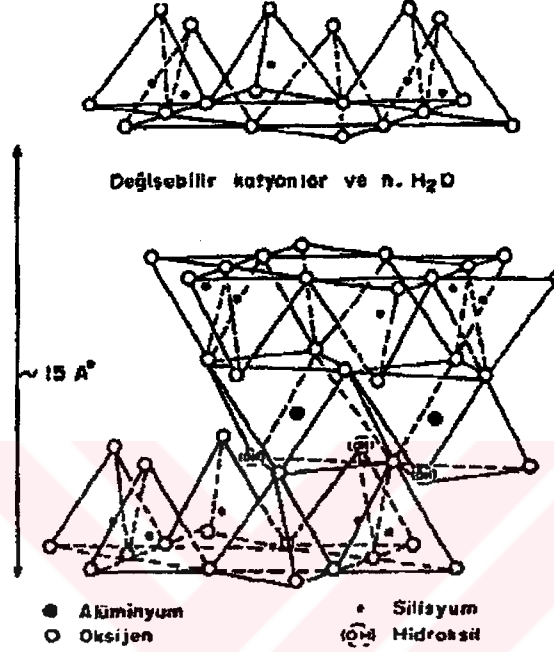
Oldukça fazla sayıda smektit mineral çeşidi olmasına karşın en çok rastlanılanları; montmorillonit, baydellit, nontronit ve saponittir (Çizelge 2.2.) .

Montmorillonit kil minerallerinin iki tetrahedral tabaka arasında merkezi oktahedral tabaka bulunmaktadır. Tetrahedral tabakalar aynı yönde ve merkeze doğrudur. Tetrahedral ve oktahedral tabakaların oluşumu incelendiğinde tetrahedral tabaka ile oktahedral tabakanın hidroksil yüzeyinin bir tanesi ortak bir yüzey oluşturur. Bu oluşumdaki ortak atom hidroksil iyonu değil oksijen atomudur ve tetrahedral tabaka ile oktahedral tabaka birbirleri ile O-O köprüleri ile bağlanır. Si-Al-Si yüzeylerinin tabakalanması sonucunda her bir yüzeydeki oksijen diğer yüzeydeki oksijen ile çok zayıf bir oksijen bağı oluşturur. Bu zayıf bağlar kolaylıkla

Çizelge 2.2. Smektit grubu bazı killeri ve formülleri [10].

Dioktahedral Smektitler	
Montmorillonit	$(OH)_4Si_8(Al_{3,34}.Mg_{0,66})O_{20}$ ↓ $Na_{0,66}$
Beidellite	$(OH)_4(Si_{6,34}.Al_{1,66})Al_{4,34}O_{20}$ ↓ $Na_{0,66}$
veya Beidellite	$(OH)_4(Si_6.Al_2)Al_{4,44}O_{20}$ ↓ $Na_{0,66}$
Nontronit	$(OH)_4(Si_{7,34}.Al_{0,66})Fe_4^{3+}O_{20}$ ↓ $Na_{0,66}$
veya Nontronit (alüminyumlu)	$(OH)_4(Si_{6,34}.Al_{1,66})Fe_{4,34}^{3+}O_{20}$ ↓ $Na_{0,66}$
Trioktahedral Smektitler	
Hektorit	$(OH)_4Si_8(Mg_{5,34}.Li_{0,66})O_{20}$ ↓ $Na_{0,66}$
Saponit	$(OH)_4(Si_{7,34}.Al_{0,66})Mg_6O_{20}$ ↓ $Na_{0,66}$
veya Saponit(alüminyumlu)	$(OH)_4(Si_{6,66}.Al_{1,34})(Mg_{5,34}.Al_{0,66})O_{20}$ ↓ $Na_{0,66}$

kırılabilmekte ve su molekülleri ve iyonların tabakalar arası boşluğa girmesine yol açmaktadır. Dolayısıyla, tabakalar arası uzaklığın artmasına neden olmaktadır. Bu boşluk 9.6 °A'dan genişlemeye başlar. Montmorillonit kil minerallerinin kristal yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil.2.1. Montmorillonit kil mineralinin kristal yapısı [10].

Tabakalar arasındaki su yüzeylerinin kalınlıkları, belirli bir su buharı basıncında değişebilir katyonun yapısına bağlıdır. Değişebilir katyon Na⁺ olduğunda, bir tane su yüzeyi bulunur ve c- eksen boşluğu 12.5 °A civarındadır. Değişebilir katyon Ca²⁺ olduğunda montmorillonit iki moleküler su yüzeyine sahiptir ve c- eksen boşluğu 14.5 – 15.5 °A civarındadır [10].

Havada kurutulan montmorillonitin katmanlar arası uzaklık değeri 12 ile 15 °A arasında değişmekte iken 110 °C'de yapı suyunun uzaklaşması ile katmanlar arası uzaklığı 10 °A değerine düşmekte ve 300 °C'de yapıdaki bağlı suyun da uzaklaşması ile yüksek sıcaklıklarda 9.6 °A değerinde sabit kalmaktadır. Etilen glikol buharı ile kurutularak şişen montmorillonitin katmanlar arası uzaklığı 16.9 °A'a yükselmektedir (Çizelge.2.3.) [15].

Çizelge 2.3. Montmorillonitin katmanlar arası uzaklık değerleri [15] .

İşlem	d ₍₀₀₁₎ (°A)
Havada kurutma	12-15
Etilen glikol buharı ile kurutma	16.9
110°C	10
300°C	9.6
500°C	9.6

2.3. KİLLERİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

2.3.1. Kolloidal Özellikleri

Killerin partikül şekilleri, partikül boyutları, partikül boyut dağılımları, partiküllerin yüzey yük yoğunlukları, jelleştirilmeleri, şişmeleri, süspansiyonlaşabilmeleri, zeta potansiyeli ve dayanıklılığı yanında viskozite ve çamurlaşabilmenin bir ölçüsü olan akma gerilimi gibi reolojik nicelikler kolloidal özellikler içinde yer almaktadır. Bingham türünde akışkan niteliği taşıyan kil süspansiyonlarından Na-B ile hazırlananların ömrü sonsuzdur. Bu süspansiyonlar petrol sondajlarında kullanılır [17] .

2.3.2. İyon Değişirme Özellikleri

Kil minerallerinin kimyasal formülleri incelendiğinde görülecektir ki; silika tabakalarındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezinde Si⁴⁺ yerine Al³⁺ gibi, alümina tabakalarındaki oktahedronlardan bazılarının merkezine ise Fe²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ ve Li²⁺ gibi yükseltgenme basamağı daha düşük iyonların geçmesiyle mineral içinde negatif yük fazlalığı katmanları arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içinde elektronötrallik sağlanmaktadır. Katmanlar arasına giren Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi katyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı “değişebilen katyonlar olarak adlandırılmıştır. Bir kil ya da kil mineralinin 100 gramı içinde bulunan değişebilen katyonların eşdeğer kütle

sayısı “katyon değiştirme kapasitesi(KDK)” olarak tanımlanmıştır. İzomorfik iyon değişimleri ile Na-B ve Ca-B arasında tersinir dđnüşümler sağlanabilmektedir [17] .

2.3.3. Yüzey Asitliği

Smektitler başta olmak üzere çoğu kil mineralleri birer katı asit gibi davranmaktadırlar. Değişebilen katyonlar ya da kristalden ayrılan iyonlar yerine geçen hidrojen iyonları Brđnsted asitliğinin, kristal yapıdaki oktet boşlukları ise Lewis asitliğinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır [17] .

2.3.4. Adsorplama Özellikleri

İnorganik ve organik her türden molekül ve iyonu adsorplama gücüne sahip olan killerin bilimsel ve teknolojik önemini daha da arttırmaktadır. Gaz ya da buhar fazından, iki bileşenli ya da çok bileşenli sıvı karışımlarından ve iyonik çözeltilerden seçimli adsorpsiyon yapabilen killer, en önemli adsorplayıcı maddeler arasında yer almaktadır[18].

İnorganik ve organik molekül ve iyonların tümü az ya da çok killer üzerinde adsorplanmaktadır. Killer adsorplama kapasitesi partiküllerin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır. Genişliği 2 nm’den küçük olanlar “mikrogözenek”, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara “mezogözenek”, 50 nm’den büyük olanlara ise “makrogözenek” adı verilir. Killer içinde her tür gözenek bulunmaktadır[18]. Katılardaki taşınım ve difüzyon olayları gözenek yapısı ile etkilenmektedir. Katıların karışık gözenek yapısı yani büyük gözeneklerin (makro ve mezo gözenekler) bulunuşu içerisinde adsorbsiyonun ve/veya reaksiyonların geręekleřtięi küçük gözeneklere (mikro gözenek) kütle transferini geręekleřtirebilmesi yönünden önemlidir. Diğer taraftan düzgün gözenek dağılımı katının moleküler elek özelliğine sahip olmasını sağlar [19, 20].

Killerin ya da kil minerallerinin mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek boyut dağılımı, mezo gözenek hacmi ve mezo gözenek boyut dağılımı ile makro

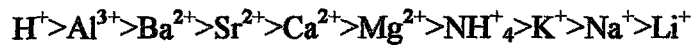
gözenek hacmi ve makro gözenek boyut dağılımı, adsorplama özellikleri içinde yer almaktadır. Adsorplama özellikleri azotun 77 K'daki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin ölçümü yanında cıva porozimetrisi ve helyum-cıva porozimetrisi sonuçlarının değerlendirilmesiyle belirlenir [21].

2.3.5. Katyon Değişirme Kapasiteleri

Kil minerallerindeki izomorf yer değişirme, kil tanelerine negatif yük salmaktadır. Bu dengesizliği önlemek için ortamdaki katyonlar, kil tanelerinin kenarlarına ve bazı türlerde ise blokların arasına girmektedir. Bu katyonlara kısaca değişebilir iyonlar denir. Çünkü bir çok durumda, yerlerini kolaylıkla başka katyonlara bırakabilmektedirler. Yük dengesizliğini giderebilmek için gerekli katyon miktarını katyon değişirme kapasitesi (K.D.K) denir ve genellikle 100 g kuru kilde milieşdeğer cinsinden ifade edilir [13, 22].

Kil minerallerinin kimyasal içeriği değişikçe katyon yer değişim kapasitesi de değişim gösterir. Saf kil minerali olan kaolinit, illit ve montmorillonit sırası ile ortalama 8, 30, 100 meq/100 g'lık katyon değişim kapasitelerine sahiptirler. Buradaki meq, bir miligram hidrojenle bağlanan veya onun yerine geçen diğer herhangi bir iyon miktarıdır. Buna göre montmorillonitin katyon değişim kapasitesi 100 g kilde 100 meq olduğundan bu kilin her 100 g ile 100 mg H⁺ veya 100 mg H⁺ nin eşdeğeri olan miktardaki bir iyonu adsorbe edilebilecek yetenektedir [23].

Katyon değişim tepkimeleri genelde hızlıdır. İyon değişimi hızı, iyonik difüzyon hızından, sıcaklıktan, derişimden ve geçirgenlikten etkilenir. Katyonların adsorplanabilme sırası, kolaydan zora doğru, aşağıdaki gibi "liyotropik seri" ya da "Hoffmeister serisi" olarak verilir:



İyon değişimi, bir difüzyon işlemidir ve hızı iyonların hareketliliğine bağlıdır. Değişim tepkimesi, montmorillonitteki gibi bir şişme ile birlikte oluyorsa, kararlı bir ara tabakadan diğerine değişme, belli bir aktivasyon enerjisini gerektirir [10] .

İyon değişimi tepkimeleri, aşağıda örneklendiği gibi olur:



İyon değiştiricinin değişebilir iyon içeriğine “iyon değişim kapasitesi” denir. Bunlardan kasyon değişimi daha yaygın ve önemlidir [10] .

Kil tanecikleri, üzerinde negatif yük taşırlar ve bunlar kasyonların adsorplanmasıyla denkleşmiştir. Suyun varlığında şişen killer, zıt yüklü iyonları agregatların dış yüzeyleri üzerinde ve tabakalar arasında tutarlar. Oysa şişmeyen killer zıt yüklü iyonları yalnızca dış yüzeyleri üzerinde taşırlar [23] .

Killerde kasyon değişiminin nedenleri şöyle özetlenebilir [23];

- a. Silika-alumina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir kasyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluşturur. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak da KDK artar. Kaolinitte kırık bağlar, kasyon değişiminin en önemli nedenidir. Montmorillonitte ise kasyon değişiminin %20 si kırık bağlardan, %80'i ise örgü içi yer değiştirmelerden meydana gelir.
- b. Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yükler olur ve bu yüklerin çoğu, adsorplanmış kasyonlarla dengelenmiştir.
- c. Açıktaki hidroksillerin hidrojeni değişebilir kasyonlarla yer değiştirebilir. Bu etki kaolinitte önemlidir.

Kasyon değiştirme kapasitesi (KDK), 100 g katı madde başına milieşdeğer gram cinsinden ve nötral ortamda (pH:7'de) ölçölür. Tipik kil minerallerinin nötral ortamda belirlenen KDK değerleri Çizelge.2.4. de verilmektedir[10] .

Çizelge.2.4. Çeşitli kil minerallerinin kasyon değişim kapasiteleri [10] .

Kil minerali	KDK(meq /100 g kil)
Kaolinit	3-15
Halloysit2H ₂ O	5-10
Halloysit4H ₂ O	40-50
Smektit(Montmorillonit)	50-150
İllit	10-40
Vermikölit	100-150
Klorit	10-40
Sepiyölit-Attapulgit-Paligorskit	3-15

Kil minerallerinin değişebilir kasyonlarının miktarı, negatif yük miktarlarının yanında iç ve dış yüzey alanlarının genişliğine, ortamın şartlarına, iyon değiştiricilerin cinsine, değerlik ve tutunma güçleri gibi faktörlere bağlıdır [1] .

2.4. KİLLERİN AKTİVASYONU

Doğal olarak gözenekli bir yapıya sahip oldukları bilinen killer asit, baz ve tuz gibi kimyasal maddeler ile işlenerek ya da ısıl işleme tabi tutularak daha da gözenekli hale getirilebilirler [24, 25].

2.4.1. Asitle Aktivasyon

Asit ile aktifleştirme; mineralde zaten bulunan gözenekleri mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan arttırma işlemdir. Asit aktivasyonu sırasında kilin katmanları arasında bulunan K⁺, Na⁺ ve Ca⁺⁺ kasyonları yanında kristal örgüsünde yer alan Al³⁺, Fe³⁺ ve Mg²⁺ kasyonları da H⁺ iyonları ile yer değiştirerek uzaklaşır . Uzaklaşan kasyonların yerleri mikro gözenek olarak ortaya çıkmaktadır. Asit

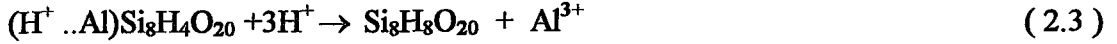
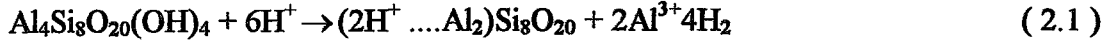
aktivasyonu ilerledikçe mikro gözenekler arası duvarların ortadan kalkması ile mezo gözenekler oluşmaktadır. Böylece aktivasyondaki asit miktarına bağlı olarak kilin özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri yanında katyon değiştirme kapasitesi de değişmektedir [26, 27]. Bu değişimler kilin mineralojik bileşimi yanında kimyasal bileşimine de bağlıdır.

Asitle aktifleştirme sırasında kilin yapısında bulunan Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , gibi iyonların bir kısmı asit etkisiyle çözelti fazına geçerken kil yüzeyinde Lewis ve Brönsted asit merkezleri oluşmaktadır. Aktifleştirme işleminin istenilen seviyeden daha büyük oranda olması halinde mineralden uzaklaşan metal atomlarının oranı çok fazla artmaktadır. Bu durumda Lewis ve Brönsted merkezlerinin sayısı da azalmakta ve bu olay adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır[13].

Aktifleştirmede kullanılan asit miktarı artırılırsa oktahedral tabakadaki alüminyum iyonları daha fazla çözünür ve sonuçta mineral yapısı çökerek sadece silika tetrahedronlarından ibaret bir iskelet kalır. Bu durum kilin adsorplama kapasitesini düşürür ve seçiciliğini olumsuz yönde etkiler. O halde aktifleştirme tepkimesi, yapıyı ayakta tutacak minimum miktarda alüminyumun yapıda kalmasını sağlamak için, kontrol edilmelidir [28, 29].

Aktifleştirme sırasında mineralde önemli fiziksel değişiklikler de meydana gelir. Yüzeydeki gözenek çapları ve asit uygulamasının belirli bir miktarına kadar yüzey alanı artar. Kilin fiziksel yapısı kimyasal bileşimine bağlı olduğundan, değişik bentonit örnekleri ve asit ile aktifleştirme işlemindeki farklılıklar (asidin türü, ısı, aktivasyon zamanı, kil/asit oranı) değişik ağartma gücünde ürünler elde edilmesine neden olur. Aktifleştirme işlemi sırasında kullanılan asit miktarı gereğinden fazla olursa, oktahedral tabakada bulunan alüminyum iyonları daha çok çözünür ve bunun sonucunda mineral yapısı çökerek sadece silikat tetrahedronlarından oluşan bir iskelet kalır. Bu durum, kilin adsorplama kapasitesini düşürür ve seçiciliğini bozar[12].

Asit aktivasyonu sırasında montmorillonit kristaline hidrojen bağlanması aşağıda belirtildiği şekilde meydana gelmektedir;



(2.1) eşitliğine göre, asitle aktifleştirme işleminin ilk aşamasında kristal yapıdaki alüminyum iyonlarının yaklaşık yarısı çözülmemektedir. (2.2) eşitliğine göre ise aktifleştirme işlemine devam edilmesi halinde, kristal yapıdaki alüminyum iyonlarının bir kısmı daha çözülerek kristal yapıdan ayrılmaktadır. Bunlara ilave olarak (2.3) eşitliğinde ise asitle aktifleştirme işlemi sırasında ortamdaki asit fazlalığının kristal yapıdaki alüminyumunu tümü ile çözerek kiselgur asidinin oluşmasına ve buna bağlı olarak da ağartma toprağının renk açma gücünün tümü ile yok olmasına neden olmaktadır [12].

Ca-Bentonitin inorganik asitlerle tepkimeye girmesi (genelde HCl veya H₂SO₄) sonucunda yapısındaki Ca iyonunun, asitte bulunan H iyonu tarafından yer değiştirilmesine neden olmaktadır. Ca-bentonitin yapısındaki kalsitin eriyip uzaklaşması yanında tetrahedral katmandan da bazı demir, alüminyum ve magnezyum iyonlarının uzaklaşması da yine bu tepkime sonucu olur. Bu olayda ağartma toprağının yüzey alanı ve çapları önemli oranda artış gösterir [12].

Asitle aktifleştirme işlemi, Ca-Bentonite uygulanmaktadır. Bu işlem, bentonitin seyreltik, fakat HCl ve H₂SO₄ gibi kuvvetli asitlerle ısıtılmasına dayanmaktadır. Asit, süspansiyon halindeki küçük taneleri geçerek, kristale ulaşır ve muhtemelen kristalin yüzeyinden çok ucunu etkiler. Oktahedral tabakadaki alüminyum, magnezyum ve varsa demir iyonları, aktifleştirme için kullanılan asitle reaksiyona girerek, tuz halinde solüsyona geçer. Hemen hemen aynı anda, kristal tabakaları arasında bulunan değişebilen Ca²⁺ iyonları solüsyona geçen bu iyonlarla yer değiştirir. Özellikle Al³⁺ ve H⁺ iyonları Ca²⁺ ile yer değiştirirler ve açığındaki Ca²⁺ ise sülfat iyonu ile çözünmeyen CaSO₄ şeklinde etkisiz duruma gelir. Yıkama ile

çözeltideki çözülmüş tuzlar ayrılır, kurutulduktan sonra, yığın yoğunluğu düşük halde aktif kil elde edilmiş olur [12, 24, 29].

Aktive edilmiş killerin, aktif özellikleri, yani reaksiyonu hızlandırmaları veya renkleri gidermeleri, oktahedral katyonların aşağı yukarı yarısının kilin kristal kafesinden uzaklaştırıldığı zaman yüksek düzeye ulaşır [12, 28, 30].

Değişik türde montmorillonit mineralleri karışımında ibaret olan bentonitler, asit ile aktiflenerek bitkisel ve mineral yağların ağartılmasında ağartma toprağı ve petrol endüstrisinde kraking katalizörü olarak kullanılır [31].

Yemeklik yağların renginin giderilmesinde kullanılan doğal bentonitlerin ağartma gücü genelde düşüktür. Bu nedenle özellikle kalsiyum bentonitler asitle aktiflendirilerek ağartma gücü artırılır ve yağ sanayiinde kullanılır. Yemeklik yağların ilk durumda koyu renkli veya fazla klorofilli olmaları renklerinin açılmasını ve berraklaştırılmasını gerektirir [31].

2.4.1.1. Killerin asitle aktiflendirilmesi yöntemleri ve bu konuda yapılan çalışmalar

Kilin fiziksel yapısı, kimyasal bileşimine bağlı olduğundan, değişik bentonit örnekleri ve asit ile aktifleştirme işlemindeki farklılıklar (asit tipi, sıcaklık, aktifleştirme süresi, asit/kil oranı) değişik ağartma kapasitelerine sahip farklı ürünler verir [28].

Asitle aktifleme işlemi “yaş yöntem” ve “kuru yöntem” izlenerek iki farklı yoldan gerçekleştirilmektedir. Yaş yöntem uyarınca hidroklorik asit ya da sülfürik asit ile belli oranlarda karıştırılan bentonit su eklenerek süspansiyon haline getirildikten sonra belli sıcaklık ve sürede geri soğutucu altında ısıtılmaktadır. Kuru yöntem uyarınca ise istenilen asit/bentonit oranı sağlanacak şekilde hidroklorik asit ya da sülfürik asit çözeltisi ile çamur haline getirilen bentonit bir etüvde belli sıcaklık ve belli sürede ısıtılarak aktiflenmektedir. Her iki yoldan aktiflenen örnekler su ile

Cl⁻ ya da SO₄²⁻ iyonu içermeyene dek yıkanıp kurutulduktan sonra öğütülerek kullanılmaya hazır hale getirilmektedir. Ticari bir ürün elde edildiği için aktivasyon işlemi literatürde ayrıntılı olarak verilmemektedir. Eldeki bentonitin mineralojik ve kimyasal bileşimi göz önüne alınarak işlemdeki en uygun koşullar ancak deneylerle belirlenebilmektedir [21].

Bentonitin asit ile aktifleştirilmesi işleminin prensipleri genellikle çok iyi bilinmesine karşı, başlıca firmalar tarafından araştırma ve geliştirme sonucu bulunan detayları çok gizli tutulmaktadır. Asit ile aktifleştirilmiş bentonit üreten başlıca ülkeler ABD, Meksika, Batı Avrupa ülkeleri ve Japonya'dır. Bu ülkeler, yaklaşık 550.000 ton/yıl olan dünya aktif kil üretiminin %75'ini karşılamaktadırlar [32]. Ülkemizde yağ ağartılmasında Almanya'dan ithal edilen "Tonsil optimum FF" adındaki ağartma toprağı yaygın olarak kullanılmaktadır [24].

Sarıkaya ve ark [21] endüstriyel ham maddelerin değerlendirilmesine yönelik olarak yaptıkları çalışmada yağ yöntem uyarınca uygulanan sülfürik asit aktivasyonunun bentonitik bir kilin kimyasal ve mineralojik yapısı yanında adsorplama özelliklerine nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Yağ yöntem uyarınca sülfürik asit aktivasyonu ile Giresun yöresinden alınan açık pembe renkli bir bentonitin özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özelliklerinin büyük ölçüde değiştirilebileceğini tespit etmişlerdir. Aktivasyondaki asit oranı %10 ile %50 arasında değişirken mikro ve mezo gözeneklerin sürekli olarak açılması sonucu nicel olarak artan özgül yüzey alanının nitel olarak ihmal edilebilecek ölçüde az değiştiği ortaya çıkmıştır. Aktivasyon ilerledikçe Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ ve Ca²⁺ iyonlarının büyük ölçüde uzaklaşması nedeniyle asit oranı %50 iken kristal yapının, asit oranı %60 iken ise mikro gözenekli yapının çökmeğe başladığını belirlemişlerdir. Aktivasyondaki asit oranı % 10 ile % 40 arasında değiştirilerek kristal yapıyı bozmadan adsorplama özellikleri geliştirilmiş bentonitler, asit oranı % 40 ile % 60 arasında değiştirilerek ise adsorplama özellikleri daha da farklı, fakat bentonit özelliğini hemen hemen tümüyle yitirmiş gözenekli katılar üretilebileceği sonucuna varmışlardır. Özgül yüzey alanındaki değişimler,

mikro ve mezo gözenek boyut dağılımlarının aktivasyondaki asit oranı ile sürekli değişmesine bağlanmıştır.

Çakıcıoğlu ve ark. [24] Reşadiye, Tokat yöresinden alınan kil örneğini kuru yöntemle aktive ederek aktiflik üzerine etki eden parametreleri incelemiştir. Bu araştırmacılar göre aktiflik üzerinde en fazla etkili olan parametrelerin aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, asit / kil oranının etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Sarıkaya ve ark. [27] ana mineralleri montmorillonit ve illit olan bir kilin adsorplama özellikleri ve katyon değiştirme kapasitesinin HCl asit aktivasyonu ile değişimini araştırmışlardır. Aktivasyon için asit/kil kütle oranını 0-5 arasında değiştirerek hidroklorik asit ile “yaş yöntem” uyarınca ayrı ayrı bütün örnekler aktive etmişlerdir. Aktivasyon öncesi ham kilin özgül yüzey alanı $61 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ iken asit /kil oranı 0,35 olduğunda $261 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve maksimum değerine ulaşmakta bu oran artmasıyla da özgül yüzey alanının düştüğü ve bu oranın 5,00 olduğunda $102 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ değerine indiğini tespit etmişlerdir. Ham kilde özgül gözenek hacmi $0,085 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ iken asit/kil oranı 0,45 olduğunda $0,388 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ değeriyle maksimuma ulaşmakta bu oran 5,00 olduğunda ise $0,213 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ile minimum değere düştüğünü tespit etmişlerdir. Ham kilin 5,3 nm olan ortalama mezo gözenek yarıçapı aktivasyondaki asit/kil oranı yükseldikçe önce azalarak 0,35 oranının da 2 nm ye azalmış bu oranın daha da yükselmesiyle tekrar artarak 5,0 nm değerine ulaşmıştır. Katyon değiştirme kapasitesinin de asit/kil oranının artmasıyla doğrusal olarak azaldığı ve bu oranın 0,7 değerinde sıfır olmaktadır.

Sarıkaya ve ark.[11] asit aktivasyonunun bir bentonitin kimyasal ve mineralojik yapısı yanında gözenekliliğini de nasıl değiştirdiğini araştırmışlardır. Orijinal(ham) bentonitin yüzey alanı $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ iken asit/kil oranı %30 olduğunda bu değer $205 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'e yükseldiğini tespit etmişlerdir. Aktivasyondaki asit oranı değiştirilerek bu iki değer arasında istenilen bir özgül yüzey alanına sahip aktiflenmiş bentonitler üretilbileceği sonucuna varmışlardır.

Yalçın ve ark. [28] Tokat ve Enez yörelerinden alınan bentonit örneklerini yaş ve kuru yöntemlerle aktifleştirerek aktifleştirmenin sınır şartlarını DTA (Diferansiyel Termal Analiz) ile saptamışlar ve nötralize pamuk yağı kullanarak bu bentonit örneklerinin optimum ağartma kapasitelerini tespit etmeyi amaçlamışlardır. Aktifleştirme sınır şartı olarak asit derişimi ve asit/kil oranı araştırılmıştır. Bu araştırma sonunda kuru yöntemle aktifleştirmenin yaş yöntemle aktifleştirmede daha etkin olduğunu, kristal örgüsünün dağılması, bozunması kuru yöntemde daha az asit ile mümkün olduğunu tespit etmişlerdir. Killerin asit ile reaksiyonunda sınır şartlarının bulunmasında diferansiyel termal analizin hassas bir yöntem olduğunu vurgulamışlardır.

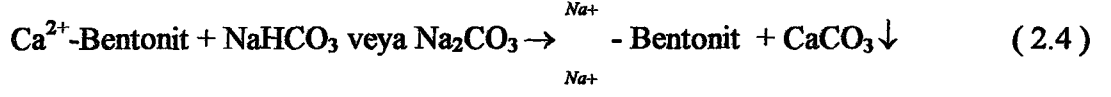
Kapur ve ark. [33] Çukurova yöresinde kilce zengin toprakları doğal hali ve asitle aktive ederek X-ışın difraktogramlarını incelemişler ve bu killi toprak örneklerinin adsorban özelliklerini araştırmışlardır. Asit aktivasyonun kristal yapıyı bozması nedeniyle adsorplama kapasitesini düşürdüğünü ve bu nedenle doğal haliyle kullanımlarının daha ekonomik olacağı sonucuna varmışlardır.

2.4.2. Baz Aktivasyonu

Kalsiyum ve diğer toprak alkali bentonit grubu içerisinde yer alan, şişme oranı yüksek sodyum bentonit üretimi alkali aktivasyon adı verilen ve iyon değiştirme esasına dayanan işlem ile gerçekleştirilir. Aktivasyon işleminde alkali olarak soda (Na_2CO_3) veya hafif soda (NaHCO_3) kullanılmakta olup bu işlem genel olarak yüzey alanı yüksek, kalsiyumlu bentonit ve karışık (mix-aratip) bentonitlere uygulanmaktadır. Baz aktivasyonu genellikle Na_2CO_3 ile yapılmakta ve buna da “soda aktivasyonu” adı verilmektedir [12].

Aktivasyon amacıyla $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ın sodyum bentonite ilavesi flokülasyona neden olduğundan süspansiyonun görünür viskozitesi azalmaktadır. Kalsiyumlu ve karışık tip bentonitlerde ise $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ın ilavesi, Na^+ iyonları ile Ca^{2+} iyonlarının yer değiştirmesi sonucunda oluşan bentoniti sodyumlu hale getirip kil taneciklerinin deflokülasyonuna neden olmakta, dolayısıyla kil-su

süspansiyonunun viskozitesi artmaktadır. İyon değişimi esasına dayanan işlem sırasında oluşan aktifleştirme reaksiyonunda;



şeklinde ifade edilir. Aktifleştirme reaksiyonu sadece tek yönlü olarak oluşturulduğu için Na-Bentonit sonradan Ca-Bentonit formuna dönmez ve oluşan CaCO_3 ' ta suda çözünmez. [12].

Sarıkaya ve ark. [34] ana kil minerali Ca-montmorillonit ve kil dışı mineral olarak da oldukça büyük oranda α -kristobalit içeren Giresun yöresi bentonitini farklı dozlarda soda ile aktifleştirmişlerdir. Soda aktivasyonu sonucu kalsiyum bentonitinin sodyum bentonite dönüştüğü görülmüştür. Süspansiyonları kısa sürede çöktüğünden dolayı dekantasyonla zenginleştirilemeyen kalsiyum bentonitlerin soda aktivasyonu ile sonsuz sürede kalıcı süspansiyonlar veren sodyum bentonite dönüştürüldükten sonra zenginleştirilebileceği ve daha sonra da eğer istenirse iyon değişimi ile yeniden kalsiyum bentonite dönüştürülebileceği ortaya çıkmıştır. Bunun yanında ard arda yapılan dekantasyonlarla bentonit içinde bulunan montmorillonit ya da montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile türeyen smektit türü diğer kil minerallerinin saf olarak üretilebileceği anlaşılmaktadır. Saf haldeki smektit türü kil mineralleri asitler ve değişik organik maddelerle işlenerek yüksek teknolojinin gereksinimi olan geliştirilmiş yeni özellikte maddeler üretilebilmektedir. Ülkemizdeki yatlardan çıkarılan kalsiyum bentonitlerin benzer yöntemlerle zenginleştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

2.4.3. Isıl Aktivasyon

Istıtılan killerden sırayla şişme suyu, gözenek suyu, adsorplanmış su ve eğer varsa yapıya bağlı olan su 400 °C sıcaklığa dek tümüyle uzaklaşmaktadır. Dehidratasyon tamamlandıktan sonra 900 °C'a kadar -OH gruplarının uzaklaşması anlamına gelen dehidroksilasyon tamamlanmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda kil minerallerinin kristal yapısı çökerek yeni inorganik fazlar oluşmaktadır. Sıcaklığın

daha da yükseltilmesiyle sinterleşme ile seramik oluşmaktadır. DTA izlerinde dehidratasyon ve dehidroksilasyon piklerinin endotermik, bozunma piklerinin ise ekzotermik olduğu görülmektedir. Isıtma sırasında kil içindeki kil dışı minerallerin çoğu bağımsız olarak parçalanabildiği gibi kil mineralleri ile etkileşmeye de girebilmektedir. Isıtılan killerin kimyasal ve mineralojik yapısındaki değişmelere paralel olarak tüm fizikokimyasal özellikleri de değişmektedir [17].

2.5. KILLERİN AĞARTICI ÖZELLİKLERİ

Killerin ağartıcı olarak kullanılması insanlık tarihi kadar eskidir. Az veya çok her kilin bir ağartma gücü vardır. Ağartma gücü yüksek olan killeri fuller toprakları ve bentonitler olarak iki ana grupta toplanabilir. Fuller toprakları içinde %75-90 oranında lifli yapıdaki kil mineralleri ve özellikle atapulgit bulunur. Önceleri yalnızca evcil hayvanların pisliklerinin tutulmasında kullanılan fuller toprakları daha sonraları ısıtılarak tabii tutularak yemeklik yağların ve makine yağlarının ağartılmasında kullanılmaya başlanmıştır. Islandığında ya da ağartmada kullanıldıktan sonra bile granüle yapısını kaybederek çamurlaşmayan fuller toprakları kullanmada büyük kolaylık sağlamaktadır [30].

Ağartmada kullanılan bentonitler, %75 veya daha fazla şişmeyen montmorillonit minerali içeren killerdir. İçlerinde azda olsa diğer kil mineralleri yanında kil olmayan mineralleri de safsızlık olarak içeren bentonitler ancak asit ile aktifleştirildikten sonra ağartma toprağı olarak kullanılabilirler. Bu tür bentonitlerin asit ile işlenmeden yalnızca biraz ısıtılıp öğütülerek ağartma toprağı olarak kullanılması iyi sonuç vermektedir [30].

Ülkemizde yağ fabrikalarında ağartıcı olarak "Tonsil Optimum FF" ağartma toprağı kullanılmaktadır. Federal Almanya'nın Moosburg/Oberbayern yakınlarındaki bir bentonit yatağının Süd-Chemie A.G. firması tarafından hidroklorik asit ile işlenmesinden elde edilen bu ağartma toprağı bir çok ülke tarafından ithal edilerek kullanılmaktadır. Diğer taraftan, aynı firmanın ülkemizde dahil diğer ülkelerden de ham bentonit alıp işleyerek geri sattığı bilinmektedir. Tonsil optimum FF toprağının

kimyasal analizi %72,5 SiO₂, %14,0 Al₂O₃, %4,0 Fe₂O₃, %1,5 MgO, %0,8 CaO ve %7,2 kızdırma kaybı şeklindedir. Bu analizden ağartma toprakları için istenen SiO₂/R₂O₃≈4 oranı sağlanmaktadır. Buradaki R₂O₃ kildeki Al₂O₃ ve Fe₂O₃ yüzdelerinin toplamını göstermektedir [24].

Gözeneklilik artması yağa renk veren organik maddelerin difüzyonunu kolaylaştırdığından aktifleştirilmiş killer bitkisel yağ fabrikalarında ham yağların ağartılmasında yaygın bir şekilde kullanılır [24].

Aktif bentonitin adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için yapılan çalışmaların bir kısmı da ağartmanın tamamen fiziksel adsorpsiyondan ibaret olduğu öne sürülürken, son yıllarda bazı araştırmacılar fiziksel adsorpsiyon ile birlikte kimyasal adsorpsiyonun da var olabileceğini savunmuşlardır. Tam olarak çözümlenememiş olan bu olaya açıklama getirebilmek amacı ile Sarier ve ark. [31] pamuk çekirdeği yağındaki boyar maddelerden biri olan β-karotenin aktiflenmiş bentonit üzerindeki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu amaçla Çanakkale bölgesinden getirilen doğal bentonit sülfirik asit ile aktiflenmiştir. Asit ile aktiflenen bentonit, benzendeki çözeltisinden β-karoteni adsorplayarak yüksek konsantrasyonlarda kısmen, nispeten daha düşük konsantrasyonlarda tamamen gidermiştir. Deneysel sonuçlar, aktif bentonit üzerinde β-karoten adsorpsiyonunun kimyasal türde olabileceğini göstermiştir.

Yağların ağartılması, yağ içindeki boyarmaddelerin ağartma toprağı üzerinde adsorplanması işlemidir. Sarıkaya ve ark. [34] Giresun yöresinden alınan bentonit örneklerini farklı oranlarda asit çözeltileri ile yağ yöntemi uyarınca aktive etmişlerdir ve bu aktive edilen kil örneklerini pamuk çekirdeği yağına renk veren organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Aktivasyondaki asit oranı arttıkça yağa renklilik veren organik molekülleri adsorplayabilecek boyut ve etkinlikteki gözenekler artmakta ve dolayısıyla ağartma gücünün yükseldiği, asit oranının daha fazla artırılmasıyla da boyutları daha da genişleyen gözeneklerin etkinlikleri azaldığı ve böylece ağartma gücünün sabit kaldığını veya azaldığını belirtmişlerdir. Yağın rengi olarak verilen ağartmanın, yüzey alanına bağlı olması ağartma mekanizmasının

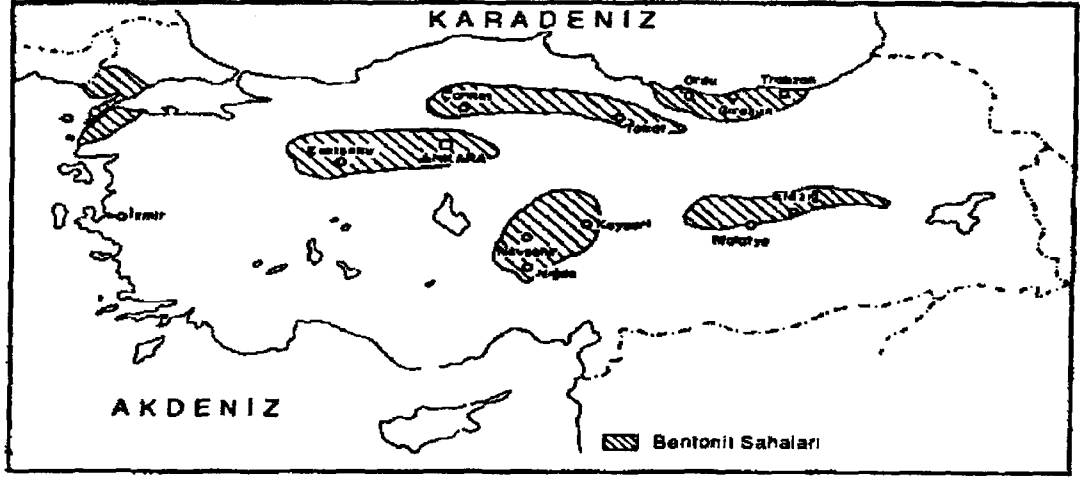
fiziksel adsorpsiyona daha uygun olduğunu belirtmişlerdir. Özgül yüzey alanı artışı ile önce daha hızla yükselen ağartma gücü daha yüksek asit oranı değerlerinde azaldığını belirtmişlerdir. Bu durumun yağa renk veren büyük boyutlardaki organik moleküllerin özgül yüzey alanının büyümesine yol açan küçük gözeneklere ya zor girmesi ya da hiç girememesine bağlanarak açıklanmıştır.

Sarıkaya ve ark. [35] Enez/Edirne bölgesinden alınan bir kili değişik asit/kil oranında hidroklorik asitle yağ yönteme göre aktive etmişler ve metilen mavisinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bir boyarmadde olan metilen mavisinin kimyasal ve fiziksel olarak kil yüzeylerinde tutunması sonucu, ham yağların ağartılması sırasında renk veren büyük molekülü organik bileşiklerin de kil yüzeylerinde benzer şekilde tutunarak uzaklaştığını belirtmişlerdir.

2.6. TÜRKİYENİN BAŞLICA BENTONİT YATAKLARI

Türkiye'deki bentonit sahaları Biga yarımadası, Gelibolu yarımadası ve kuzeyi, Eskişehir-Ankara yöreleri, Çankırı-Tokat bölgesi, Ordu-Trabzon bölgesi, Kayseri-Nevşehir-Niğde bölgesi ile Malatya-Elazığ bölgesindedir (Şekil 2.2). Bu bölgeler ile daha yakın çevrelerinde irili ufaklı pek çok bentonit yatağı bulunur [36].

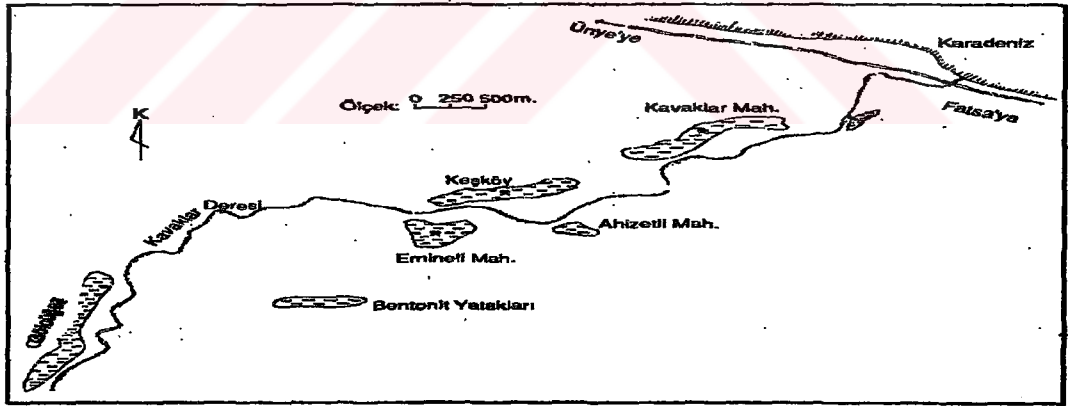
Dünya bentonit rezervinin %20'sine sahip olduğu bilinen ülkemiz, bentonit ticaretinde söz sahibi değildir [12].



Şekil 2.2. Türkiye’de bentonit sahalarının dağılımı [36].

2.6.1. Ünye-Fatsa(Ordu) Bentonit Yatağı

Türkiye’nin en önemli beyaz bentonit yatakları Ordu’nun Ünye-Fatsa ilçeleri arasında bulunur. Söz konusu yataklar başlıca Tavkutlu-Gölcüğe ve Keşköy-Emineli-Ahizetli yörelerinde toplanmıştır (Şekil.2.3.) [36].



Şekil.2.3. Ünye-Fatsa bentonitlerinin yöredeki dağılımı [36].

Tavkutlu-Gölcüğe ve Kavaklar mahallesi bentonit yatakları, temiz, beyaz-kirli beyaz, yer yer pembe lekeli bentonitlerden oluşur. Seramik hammaddesi olarak kullanılabilir ve 812 bin ton mümkün rezerve sahiptirler [36].

Keşköy-Ahizetli-Emineli yöresi yataklarında kirli beyaz, yeşilimsi bentonitler, 1-10 cm arasında değişen yeşil-gri ayrıışmış safsızlıklar içerir. Bu bentonitler de seramik hammaddesi olarak kullanılabilir nitelikte ve 1 milyon ton mümkün rezerve sahiptir. Son yıllarda yağların ağartılması, deterjan yapımı ve kağıt sanayiinde kullanılabilirliği araştırılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır [36].

Ünye ve Fatsa bentonitlerinin yağ arıtma ve kağıt sanayiinde kullanıma uygun olduğu; beyazlık derecesinin %90.5; aşındırma değerinin 22.8 miligram, 270 mesh elek üstü kırıntısının %13.6 (kristobalit) olduğu belirlenmiştir. Ünye ve Fatsa bentonitlerinin rezervi 50 milyon tondan fazladır [36].

2.7. BENTONİTLERİN KULLANIM ALANLARI

Bentonitlerin kullanım alanları oldukça geniştir [36].

Temizlik Maddelerinde bentonitin kullanımı: Bentonit, yağları emme özelliğinden dolayı temizleme maddelerinin yapımında kullanılır. Kolloidal bentonit, süspansiyon yüzey gerilimini azalttığından sabunun daha iyi dağılıp köpürmesini sağlar.

Petrol Rafinasyonunda bentonit kullanımı: Ağır petrol fraksiyonlarının katalitik olarak parçalayıp ince petrol ürünlerinin elde edilmesinde kullanılır.

Kağıt Sanayiinde bentonit kullanımı: Kağıt hamuruna katılan bentonit dolgu, pigment, reçine ve balmumunun hamur içinde homojen dağılması gibi işlevler görür.

İlaç Sanayiinde Bentonit kullanımı: İlaçlarda dolgu, süspansiyon, temizleme işlevi olan bentonitler için Türk standardı yoktur.

Lastik Sanayiinde Bentonit Kullanımı: Lastik sanayiinde bentonitten dolgu malzemesi olarak yararlanır. Bu sanayi dalında bentonitin, viskoziteyi arttırıcı, kolloidal süspansiyon oluşturucu etkisi vardır.

Gübre Sanayiinde Bentonit kullanımı: Bentonitin koloidal özelliği ve katyon değişim kapasitesi, bitkinin gelişmesi için gerekli nemin sağlanmasında büyük rol oynar. Bentonit, gübrede çözünen tuzların ortamdan çabuk uzaklaşmasını önler.

Yangın Söndürme Sanayiinde Bentonit Kullanımı: Bentonit yapısında fazla miktarda su tutması yangın söndürücü olarak da kullanılmasını sağlamıştır. Bentonit, süspansiyon haline getirilerek ateşin üzerine püskürtülürse, hava ile temasını keserek ateşi söndürür.

Boya Sanayiinde Bentonit Kullanımı: Sodyum bentonitler sürekli süspansiyon oluşturabilme özelliğine sahip olduklarından boya, emaye ve mürekkeplere katılmaktadır. Sulu boya ve badanalarda istenilen viskoziteyi sağlamak için tebeşirle birlikte bentonit karıştırılarak kullanılır.

Yağlı Zeminlerin Temizlenmesinde, Besicilikte Bentonit Kullanımı: Yağlı yüzeylerin temizlenmesinde, sıvıda dağılmanın önlenmesi ve emici özelliğın artması için ince boyuttaki bentonitler 200-500 °C' de kalsine edilerek kullanılır. Kalsine edilmiş tanecikli bentonite çeşitli kimyasal maddelerde katılarak koku giderici ve mikrop öldürücü özellikler kazandırılabilir.

Çimento Sanayiinde Bentonit Kullanımı: Çimentoya katılan bentonit, beton ve harçların plastik özelliğini ve çakıl ile kumun homojen dağılımını sağlayıp dayanımını artırır.

İnşaat Mühendisliğinde Bentonit Kullanımı: Şişme ve jel oluşturma özellikleri nedeniyle bentonitten, baraj yapılırken su kaçaklarını önlemede yararlanılır.

Gıda Sanayiinde Bentonit Kullanımı: Bentonitler yemeklik yağların ağartılmasında yaygın bir şekilde kullanılır. Un ve undan yapılan gıdalara katılan bentonit bayatlamayı geciktirici rol oynar. Bira, şarap ve meyva sularının berraklaştırılması için de bentonit kullanılmaktadır.

2.8. BOYA VE BOYARMADDE

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesi ile ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilere ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar [37].

Cisimleri (kumaş, elyaf v.b.) renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyarmadde denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. 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 alamaz [37, 38].

2.8.1. Renk Teorileri

1868 yılında Grabe ve Lieberman organik bileşiklerin renkli olmasının doymamış karakterde olmaları ile ilişkili olduğunu fark etmişlerdir. Yapılan deneylerde, renkli organik bileşiklere hidrojen katıldığında rengin kaybolduğunu, aynı bileşiklerden hidrojen çıkarıldığında ise rengin tekrar ortaya çıktığı görülmüştür. Bu deneyin sonucu olarak ileri sürülen, rengin moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği tezi bugün de diğer nedenlerle birlikte renkliliğin temel şartları arasında sayılmaktadır [38].

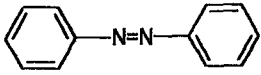
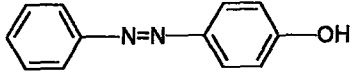
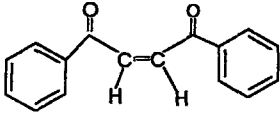
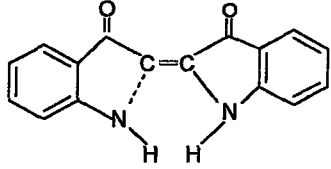
Bunu izleyen çalışmalardan biri de 1876'da Witt tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisidir. Witt'e göre bir bileşiğin renkliliği, molekülünde doymamış karakterde nitrozo(-N=O), nitro(-NO₂), karbonil(>C=O), azo(-N=N-) gibi gruplar ile zayıf asidik veya zayıf bazik karakterde hidroksil (-OH), amino (-NH₂) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmektedir [38].

Doymamış karakterdeki gruplara, renk verici anlamına gelen “kromofor” diğereine ise renk artırıcı anlamına gelen “oksokrom”, bu grupları taşıyan bileşiklere de “kromojen” adını verdi. Bu gruplar, Çizelge 2.5, Çizelge 2.6.’de verilmektedir [37].

Çizelge 2.5. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom gruplar [37].

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
—N=N—	Azo	—NH_2	Amino
>C=O	Karbonil	—NHR	Süstitüe 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

Çizelge 2.6. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromojen ve oksokrom gruplar [37].

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

2.8.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler bir kaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir [37].

2.8.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü 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.

a. 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 $-\text{COONa}$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Asit ve direkt boyarmaddeler bu tipin örneklerindedir.

b. Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunur.

c. 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 davranmış gösterirler.

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

Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

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.

Reaktif Boyarmaddeler: Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddedir. 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.

Küpe Boyarmaddeleri: Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgemeye suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlir

İnkışaf Boyarmaddeleri: Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilir bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyannın boyarmaddeleri bu sınıftadır.

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.

Dispersiyon Boyarmaddeleri: Suda eser miktarda çözünebilir, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde,

boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir.

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.

2.8.2.3. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma

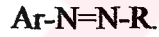
Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırılırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmında esas kabul edilebilir. Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre aşağıda belirtilen şekillerde sınıflandırılırlar[37]:

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 polimetin (-CH=) ve heteroatomlar olan bileşiklerdir. Bu sınıf boyalar katyon boyalar olup poliakrilonitril liflerinin (nitron) boyanması için kullanılır.
12. Azometin boyaları, izoindoleninler, yapısında >C=N- grubu olan bileşiklerdir.

2.8.3. 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 enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddelerinin genel olarak şu şekilde formüllendirebilir[38, 39];



burada, R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Azo boyarmaddelerin molekül yapısında bir veya birkaç azo grup (-N=N-) bulunur. Azo gruplar genel olarak, aromatik radikaller arasında olup, aromatik radikali heterosiklik, alifatik veya iki heterosiklik radikalle birleştirirler [38].

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 [38].

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Hask 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 [37, 39].

2.8.3.1. Azo boyarmaddelerin sınıflandırılması

Azo boyarmaddelerin, yapısındaki azo-grubun sayısına bağlı olarak monoazoboya (1 azo-gruplu), dis-azoboyalar (2 azo-gruplu), tris-azoboyalar (3 azo-gruplu), poli-azo boyalara (3'den fazla azo-gruplu) ayrılır. Dis-azoboyalar aromatik diaminlerin türevleridir [38, 39].

2.8.3.2. Azo boyarmaddelerin özellikleri

Azo boyarmaddelerin yapısında amino- veya oksigrup olduğundan dolayı bazik veya asidik karaktere sahiptirler. Azo boyarmaddenin asidik karakteri, molekül yapısına bir veya birkaç sulfo-grup dahil edildiğinde yükselir. Yapısında sulfo- grup olan azo boyarmaddeler Na-tuzları şeklinde (çözünen azo boya) ve çözünmeyen Ba ve Ca- tuzları şeklinde kullanılır [38].

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 azo-grupların miktarı arttığında renk koyulaşmaktadır [38].

Bazik Azo Boyarmaddeler (Aminozoboyarmaddeler): Bazik azo boyaların molekülünde bir veya birkaç amino-grup olur, fakat molekülünde hiçbir sulfo-, karboksil – grubu bulunmaz. Bu boyalar pratik olarak suda çözünmediğinden HCl tuzları şeklinde kullanılırlar [37].

Asidik Azo boyarmaddeler: Asidik azo boyarmaddeler genellikle yün ve ipliklerin boyanması için kullanılır. Asidik boyarmaddelerin molekül yapısında bir veya birkaç sulfo-grup bulunmaktadır. Ayrıca karboksil gruplu asidik

boyarmaddeler de vardır. Bu boyarmaddeler çözünebilen Na tuzları şeklinde kullanılır [37].

Metal Terkipli Asidik Azo boyarmaddeler: Bu boyalar o,o'- dioksiazo boyarmaddelerin veya o,o'- aminooksido azo boyarmaddelerin krom veya kobalt kompleksleridir. Bu grup boyarmaddeler daha şeffaf renkler elde için kullanılır. Metal terkipli asidik boyalar "M" ile işaretlenir [38].

Liner (Substantiv) Azo boyarmaddeler: Liner azo boyarmaddeler aromatik azo-bileşiklerdir, onun çözünürlüğü aromatik halkasına sulfo grup dahil edilmekle sağlanır. Genellikle, Na tuzları şeklinde kullanılır. Bu boyarmaddeler hem yün, hem de selüloz pamuk-kağıt lifleri boyama özelliğine sahiptirler [38].

2.8.3.3. 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 poliazido boyarmaddeler pamuk, viskoz lifleri boyanması için kullanılabilir [38].

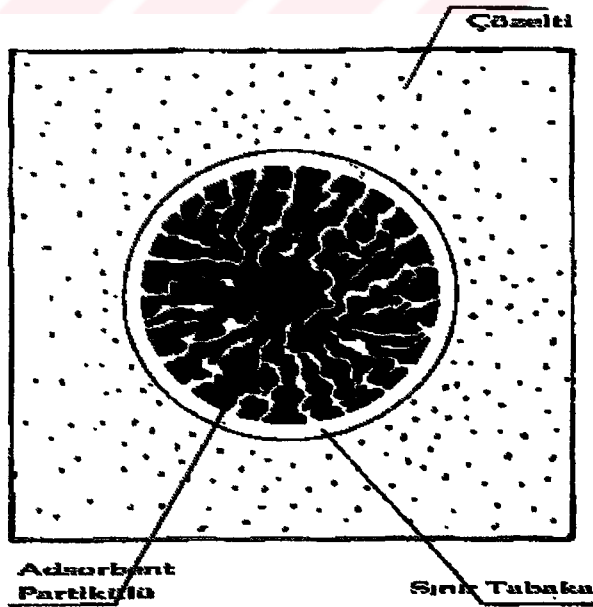
Bütün önemli boyarmaddeler için pratik tanımlamanın yanı sıra Color Index de ayrıca bir sınıflandırma yapılmıştır. Boyarmaddenin ticari ismi, boyama özellikleri, kimyasal konstitüsyonu mümkün olduğu kadar açıklanarak hem kimyasal yapıları hem de boyama yöntemlerine göre tanımlaması Color Index içinde etraflıca verilmiştir.

2.9. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, iki faz arasındaki ara yüzeyde bir maddenin biriktiği proses olarak tanımlanır. Bu fazlar sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı olabilir. Adsorplayıcı faz, adsorbent olarak adlandırılırken adsorbe edilen faza da adsorban denir [40].

Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki kirlenmeleri giderbilmeleri bakımından büyük bir çevresel öneme sahiptirler. Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılır[40].

Herhangi bir katı örgüsü içindeki iyonlar, atomlar ve moleküllerarası çekim kuvvetleri etrafındaki diğer kuvvetler tarafından sarıldıkları için dengelenmiştir. Fakat katı yüzeyindeki bir molekül dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözümlenmiş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylece çözümlenmiş maddenin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Bir çözelti içerisinde adsorbent partikülü [41].

Çözünmüş maddenin katı yüzeyine tutunabilmesi için;

- Çözünmüş maddenin çözücüden alınması,
- Çözücünün katı yüzeyden uzaklaşması,
- Çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir.

Adsorplanacak maddenin çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle katı yüzeye olan yüksek affinitesinden ileri gelir. Affinite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır [42, 43, 44];

1. *Fiziksel adsorpsiyon:* Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Adsorpsiyon sonucu, yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar ve aktivasyon enerjisi düşüktür. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır.

2. *Kimyasal adsorpsiyon:* Adsorplanan madde ve katı arasındaki kimyasal etkileşimin sonucudur. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve genel anlamda bilinen kimyasal bileşenler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyondaki adhesif kuvvet fiziksel adsorpsiyondan daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesindedir ve aktivasyon enerjisi büyüktür. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Adsorplanan maddenin desorpsiyonunda bir değişim geçirdiği bulunmuştur.

3. *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 [40, 44].

2.9.1. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzerdir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde hem çözücü hem de çözünenin adsorpsiyonu gerçekleşir. Toplam adsorpsiyon ölçülemediğinden çözünenin rölatif veya görünen adsorpsiyonu tayin edilir. Çözünenin seçici adsorpsiyonunun bir sonucu olarak sıvının çözünen derişimi başlangıç değerinden belli bir denge derişimine kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz. Ancak adsorplayan madde derişimi arttırılırsa, çözeltide adsorplanan madde derişimi yeni denge konumuna kadar azalmaya devam eder [44].

Bir adsorplayıcıda adsorplanan madde miktarı, adsorplanan derişimi ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle, sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen derişimine karşı birim adsorplayıcı ağırlığında çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir [40].

Adsorpsiyon izotermlerini matematiksel olarak ifade eden başlıca üç model vardır [41].

2.9.1.1. Langmuir modeli

Tek tabaka adsorpsiyonu için en basit teorik model Langmuir modelidir ve aşağıdaki varsayımları içerir:

1. Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
2. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcut değildir. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

3. Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
4. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
5. Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Bu varsayımlara göre yapılan model eşitlik (2.5) ile verilir.

$$q_{den} = \frac{Q^{\circ} \cdot b \cdot C_{den}}{1 + b \cdot C_{den}} \quad (2.5)$$

$$q_{den} = \frac{C_o - C_{den}}{m}$$

Bu eşitlikte;

q_{den} : Dengede birim adsorplayıcı ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorplayıcı),

C_{den} : Dengede çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimi(mg/l),

C_o : Başlangıç çözünen derişimi(mg/l)

m : Adsorplayıcının çözültideki derişimi(g/l)

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit(adsorpsiyon sabiti),

Q° : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı(mg/g).

Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli vardır:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{b \cdot Q^{\circ}} + \frac{C_{den}}{Q^{\circ}} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^{\circ}} + \frac{1}{b \cdot Q^{\circ}} \cdot \frac{1}{C_{den}} \quad (2.7)$$

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

$$q_{den} = Q^{\circ} \cdot b \cdot C_{den} \quad (2.8)$$

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

$$q_{den} = Q^{\circ} \quad (2.9)$$

dır.

2.9.1.2. Freundlich modeli

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

$$q_{den} = K_f \cdot C_{den}^{1/n} \quad (2.10)$$

Bu eşitlikteki K_f ve n sabitleri sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlıdır. n 'in değeri 1'den büyük olmalıdır [41].

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli; eğimi $1/n$ ve kayması K_f olan bir doğru denklemini ile ifade edilir [41, 44].

$$\ln q_{den} = \ln K_f + (1/n) \ln C_{den} \quad (2.11)$$

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.

2.9.1.3. 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 [43, 44, 45].

$$q_{den} = \frac{B.C_{den} \cdot Q^0}{(C_s - C_{den}) + (B+1).(C_{den} / C_s)} \quad (2.12)$$

Burada;

Cs: Çözünen doygunluk derişimi(mg/l),

B: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabiti göstermektedir.

Çözeltiden adsorpsiyon işleminde esas olarak 3 ardışık hız basamağı vardır:

1. Adsorplanacak çözünenin adsorplayıcı dış yüzeyine bir yüzey sıvı filmi boyunca taşınımı(film difüzyonu),
2. Adsorplayıcı gözenekleri içinde difüzyon (gözenek veya pore difüzyonu),
3. Adsorplayıcı kapiler boşluklar ve gözenekleri sınırlayan iç yüzeylerde adsorpsiyon.

Film difüzyonu genellikle hız kısıtlayıcı basamaktır. Bu kısıtlama akış hızının artırılması ve derişik çözeltilerden adsorpsiyonla azaltılabilir. Gözenek difüzyonu sorbentin cinsine ve gözenek yapısına bağlı olup, adsorplanacak maddenin moleküler yapısı ve molekül boyutu ile orantılıdır. Adsorpsiyon genellikle çok hızlıdır [41].

2.9.2.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler şunlardır [42] :

pH : Ortamın pH' sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH' sından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarı fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Adsorplayıcının özellikleri: Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorplayıcının geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih nedenidir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Bir karbon taneciğinin çözelti içerisindeki durumu [41].

Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri: Genellikle hidrofobik yapıdaki sorbentlerde, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki

vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanırlar.

Polarite: Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan, bir evreyi tercih edeceğidir. Yani polar olmayan bir çözücüden daha çok adsorplanacaktır.

2.10. ATIKSULAR

Günümüzde karşılaşılan ciddi sorunlardan biri de sanayi ve diğer atıklardan kaynaklanan su, toprak ve hava kirliliğidir. Çevre kirliliğinde su kirliliğinin önemli bir yeri vardır. Çünkü, toprak ve havada kirlilik yaratan materyaller de zamanla yağmur ve kar gibi etkenlerle suya geçmektedir[46].

Özellikle kimya, besin, tekstil, kağıt ve deri gibi çeşitli endüstrileri içeren fabrikaların atıksuları, kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir. Ancak son zamanlarda gündeme gelen çevre bilinci bu kurum ve kuruluşları birtakım önlemler almaya zorlamaktadır[42].

2.10.1. Atıksuların Özellikleri, Sınıflandırılması ve Arıtılması

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir[42].

Atıksulardaki kirleticilerin çeşitleri ve derişimleri su kaynağına bağlıdır. Endüstriyel ve evsel atık sular olmak üzere iki tür atık su kaynağı vardır. Özellikle kimya, besin, tekstil, kağıt ve deri gibi çeşitli endüstrileri içeren fabrikaların atık suları, kentsel atık suların ve kanalizasyon sularının yanında deniz, göl ve akarsu gibi

yüzeysel sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir. Yüzeysel suların kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı ortam olarak kullanılması ile doğal dengeye getirebilecekleri kirlilik türleri Dünya Sağlık Örgütü'nce(WHO) aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır [47].

Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar: Bu organizmalar suların hijyenik olarak kirlenmesine neden olurlar. Genellikle hastalıklı veya hastalık taşıyıcı hayvan ve insan atıklarından kaynaklanır.

Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme: Ölmüş hayvan ve bitki artıkları ile tarımsal artıkların yüzeysel sulara karışması sonucu ortaya çıkan kirlenmedir.

Endüstri atıkları: Fenol, arsenik, siyanür, krom, kurşun, bakır ve kadmiyum gibi toksik maddelerin yüzeysel sularına karışması sonucu oluşan kirliliktir.

Yağlar, petrol ve türevleri: Tankerler veya boru hatlarıyla taşınan petrolün kazalar sonucu yüzeysel sulara karışmasının yarattığı olumsuz etkiler açısından önem taşımaktadır.

Sentetik deterjanlar: Bu tip deterjanların içerdikleri fosfatlar yüzeysel sulara ötrofikasyona ve dolayısıyla ikincil kirlenmeye neden olurlar.

Radyoaktivite: Nükleer tesislerden çıkan reaksiyon ürünleri ile nükleer atıkların veya denizaltında çok uzun süre saklanması için kullanılan kaplardan kaynaklanabilecek sızmalar ile atmosferde yapılan nükleer silah denemeleri sonucunda artan radyoaktivite, yağmur sularını kirletmekte ve bunun sonucu olarak yüzeysel sular, radyoaktif kirlenmeye uğrayabilmektedir.

Pestisitler: Tarımsal amaçla kullanılan bu yapay organik maddelerin doğal çevredeki biyokimyasal süreçlerle bozunmaları çok yavaştır. Bunların besin

zincirine girmesi ve bu zincirler boyunca biyoakümülyasyona uğramaları ekosistemlerde önemli sorunlar yaratır.

Yapay organik kimyasallar: Bu maddeler farmasotik, petrokimya ve zirai kimya endüstrilerince giderek artan miktarlarda üretilmekte ve doğal maddelere kıyasla daha güç biyodegradasyona uğramaktadırlar.

Anorganik tuzlar: Bu maddeler toksik olmayıp, ancak çok yüksek derişimlerde kirletici olarak düşünülebilirler.

Yapay ve doğal tarımsal gübreler: Gübrelerin içerdiği azot ve fosfor drenaj ile yüzey sularına karışarak ikincil kirlenmeye neden olur.

Atık ısı: Tek geçişli soğutma suyu yöntemlerine sahip termik santraller, yüzeysel sulara büyük miktarda atık ısı vererek suyun sıcaklığının yükselmesine sebep olurlar. Sıcaklığı yükselen suda bir yandan doğal arıtma süreçleri hızlanırken, diğer yandan oksijenin sudaki doygunluk derişimi azalır. Böylece anaerobik duruma geçiş kolaylaşabilir.

Atık su arıtımında temel amaç, kent ve endüstride atılan suların kirlilik derecelerinin kullanım yerlerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaca yönelik atık suların arıtılmasında kullanılan yöntemler 3 grupta incelenebilir [42].

1. Mekanik yöntemler: Bu yöntemler çöktürme(sedimentasyon), yüzdürme (flotasyon), nötralleştirme gibi fiziksel işlemleri içerir.
2. Biyolojik yöntemler: Doğal ve yapay biyolojik tesislerde, kendi ağırlığı ile çökmeyen, asılı yada kollidal taneciklerle, çözünmüş organik maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması mikroorganizmalar tarafından sağlanır.
3. Kimyasal yöntemler: Bu yöntemde mekanik arıtmada çöktürülmesi ve giderilmesi mümkün olmayan maddelerin çeşitli kimyasal maddelerle çökmeleri sağlanır.

2.11. ÇEVRE KİRLİLİĞİNDE TEKSTİL ATIKSULARI VE ARITILMA YÖNTEMLERİ KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

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 [7].

Sentetik boyarmaddeler, tekstil boyama, renkli basımda ve 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 [2].

Pek çok endüstri, boyarmadde ve pigmentleri ürünlerini renklendirmek için kullanır. Pek çok boyarmadde, alıcı ortamlara verildiğinde inert ve non-toksiktir ancak kullanılan suya istenilmeyen renk verirler. Bazı boyarmadde atık suları özellikle de oldukça toksik metal kompleks boyarmaddeler (örneğin Cr veya Co kompleksleri) aquatik ortamlar için zararlıdır [48]. Halı ve yünlü mamul üretim endüstrisinde boyama işlemlerinde çoğunlukla krom boyalar kullanılmaktadır. Bu işlemler boyunca halıların boyanması ve yıkanması yapılır ve bu işlemlerde çıkan sular alıcı ortam olarak toprak ve suya bırakılırlar. Bu durumda suda yaşayan canlılar için ve toprağın verimliliğini etkilemesi bakımından olumsuz etkiler gösterir. Bu boyarmaddelerin sindirimle alınması acı verebilir, kusma, mide bulantısı, ciddi ishale neden olabilir [1]. Tekstil atık sularından renk giderilmesi klasik kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemlerinin uygulanmasının zorluğu nedeniyle büyük bir çevresel problemdir [48].

Pamuklu malzemenin terbiye işlemlerinde tekstil fabrikaları, biyokimyasal oksijen ihtiyacı(BOİ) ve askıda katı(AK) meydana getiren materyallerin oldukça önemli konsantrasyonlarında ve oldukça renkli atık sularını alıcı ortama verirler. Bu

atıklar, boşaltılmadan önce arıtılmalıdırlar. 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 atıktan renk gideriminde çok etkili değildirler. Sonuçta arıtılmış atık su alıcı ortama verildiğinde hala önemli oranda renkli olabilirler [3].

Atık sulardan renk giderimi için flokülasyon / koagülasyon (yumaklaştırma / pıhtılaştırma) [5, 49], adsorpsiyon [50, 51, 52] ve kimyasal oksidasyon [53, 54, 55] 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 seçilimini daha da zorlaştırmaktadır [7].

Koagülasyon prosesi, çözünmeyen boyaları etkin olarak giderir örneğin dispers boyalar gibi, ancak çözünür boyalar için etkin değildir. Koagülasyon prosesi boyunca oldukça fazla miktarda çamur oluşur, oluşan bu çamur da tek başına bakıldığında bir kirleticidir ve arıtım maliyetini artırır. Ozonlama ve klorlama yöntemleriyle de rengin tamamen giderilmesi mümkündür. Ancak ozon üretiminin ekonomik olmaması, çıkış suyunda ozon miktarını artırması, klorlama sonucunda da kanserojen klorlu organik bileşiklerin meydana gelmesi bu metotların kullanımını kısıtlamaktadır. Ancak, normal düzeyde ve yüksek düzeydeki kuvvetli atık sular için ozonasyon rengi gidermek için yeterli görülmesine karşın bulanıklılığı gidermek için yeterli değildir [2]. Ters ozmoz ultrafiltrasyon ve iyon değişimi yöntemleriyle de renk giderimi sağlanabilmesine rağmen, ekonomik nedenlerden dolayı bu yöntemler yaygın olarak uygulanmamaktadır. Boyar maddelerin karmaşık organik yapıya sahip olmaları biyolojik olarak parçalanmalarını zorlaştırmakta, bu nedenle klasik biyolojik sistemler renk gideriminde yetersiz kalmaktadır. Biyolojik prosesler ticari boyarmaddelerin rengini etkin olarak gideremez çünkü pek çok ticari boya proseste kullanılan organizmalara toksiktir [56].

Adsorpsiyon, renk ve boyarmadde gibi kirleticilerin giderilmesinde ve BOİ kontrolünde etkili ve ekonomik yönden de ucuz bir proses olduğu tespit edilmiştir. Alüminyum, silika ve karbon gibi inorganik oksitler adsorbent olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbonun kullanıldığı adsorpsiyon prosesinin atık su içerisinde mevcut olan degrade olmayan pek çok organik kirleticinin uzaklaştırılmasında etkili olduğu görülmüştür. Su arıtımından kimyasal geri kazanmaya kadar geniş kullanım alanı olan aktif karbon endüstriyel adsorpsiyon proseslerinde kullanılan büyük yüzey alanına sahip poröz bir materyaldir. Ayrıca tekstil boyalı atık sulardaki rengin uzaklaştırılmasında etkin bir adsorbenttir. Adsorpsiyon karakteristiklerini belirlemek, adsorpsiyon karakteristiklerini önceden tahmin etmek ve belirli bazı sistemlerin adsorpsiyon miktarını önceden tahmin etmek için pek çok adsorpsiyon model ve mekanizması önerilmektedir. Genellikle, elektrostatik ve hidrofobik olmak üzere iki tip adsorpsiyon mekanizması olduğu kabul edilir. Elektrostatik adsorpsiyonda iyon değişimi, iyon çiftleşmesi ve hidrojen bağı...vb gibi adsorbent ve adsorplayıcı arasında çeşitli etkileşimler meydana gelir[2].

Adsorpsiyon atık sulardan boyarmadde, pestisit, fenol vb. gibi çeşitli çözünebilir organik maddelerin gideriminde kullanıldığı gibi içme suyundan doğal renk, koku, tat unsurlarını gidermek amacıyla da uygulanabilir. Atık su arıtımında adsorbent olarak genellikle granüle aktif karbon (GAC) kullanılmaktadır. Ancak eldesinin ve rejenerasyonunun oldukça pahalı olması, GAC'ın kullanımını kısıtlamaktadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde yaygınlaştırılması ve geliştirilmesi için adsorpsiyon kapasitesi yüksek, elde edilmesi kolay, rejenerasyon gerektirmeyen, ucuz adsorbent maddelerin bulunması gerekmektedir [57].

Sıvı faz adsorpsiyonu, askıda katıların, koku, organik madde ve yağların sulu akımlardan giderilmesi için etkili bir teknik olduğunu göstermiştir. Aktif karbon, bu prosesler için oldukça yaygın kullanılan bir adsorbenttir fakat organik maddelerin adsorpsiyonu için yüksek bir kapasiteye sahip olmasına karşın maliyeti oldukça yüksektir. Kömür, uçucu kül, odun, silikajel, bentonit kili, bagas özü, mısır sapı,

hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu ve pamuk atıkları renk giderimi için çeşitli verimliliklerde uygulanmıştır [48].

Aktif karbonun adsorbent olarak kullanılmasıyla boyarmadde gideriminde başarı sağlanmıştır ancak maliyeti oldukça yüksektir[8, 58]. Lee ve ark. pek çok araştırmacının çeşitli alternatif adsorbentler araştırdıklarını belirtmiştir; bunlar kil, silikajel, yosun, pirinç kabuğu, şeker kamışı, mısır koçanı, biyogaz atık çamuru, talaş, hindistan cevizi kabuğu, su bitkileridir[8]. Gupta ve ark. kömür ve uçucu külü boya atık sularının rengini gidermek için kullanmışlardır. Ekonomik faktörler atık su arıtımında önemli bir faktördür[51].

Daniş ve ark. [2] tekstil endüstride kullanılan çeşitli azo boyarmaddelerden sentetik olarak boyarmadde çözeltileri hazırlayarak boyarmadde çözeltilerinin toz edilmiş aktif karbon(Powdered Activated Carbon, PAC) üzerinde adsorpsiyonuyla renk giderim mekanizması ve bu boyarmaddeler için adsorpsiyon izotermelerini araştırmışlardır.

Gupta ve ark. [51] uçucu kül ve kömürün farklı oranlardaki karışımlarını kullanarak Omega Chrome Red ME (krom boyası)'nın adsorpsiyonla giderimini araştırmışlardır. Boyarmadde gideriminde en uygun koşulların düşük konsantrasyon, küçük adsorbent boyutu, düşük sıcaklık ve asidik koşullarda olduğunu tespit etmişlerdir.

Lee ve ark. [8] bir endüstrisi atığı olan krom çamurunun, sulu çözeltilerden boya giderme potansiyelini araştırmışlardır. Adsorbent olarak kullanılan bu krom çamurunun bazik boyarmaddelerden ziyade asidik boyarmaddeleri çok daha iyi adsorpladığını tespit etmişlerdir.

Asfour ve ark. [3] odun talaşını adsorbent olarak kullanarak bazik bir boyarmaddenin sulu çözeltilerinden adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Astrazone Blue' nin yüksek sıcaklıklarda düşük sıcaklıklara göre daha kısa sürede bazik boyarmaddenin %85' ini adsorpladığını tespit etmişlerdir.

Sert yapılı ağaçlar(hardwood) yüksek miktarlarda hemiselülozik ve lignin bulundurmaktadır ve bu nedenle yumuşak yapılı (softwood)'dan daha asidik gruplar bulundurur. Bu nedenden dolayı da, bazik boyaların adsorpsiyonunda daha fazla etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir [3].

Nassar ve ark. [9] sulu çözeltilerinden Astrazone Blue, Maxilon Red ve Telon Blue boyarmaddelerinin giderilmesinde doğal kil, şeker kamışı posası (bagasse pith) ve mısır koçanı (maize cob) kullanmışlar ve boyarmaddelerin adsorpsiyon kapasitelerine göre maliyetlerini karbonla kıyaslamışlardır. En düşük maliyetin sırasıyla doğal kil, şeker kamışı posası ve mısır koçanı olduğunu tespit etmişlerdir.

Nawar ve ark. [59] sulu çözeltilerinden asidik ve bazik boyaların turba ve pirinç kabukları ile giderimini araştırarak maliyetini aktif karbonla karşılaştırmışlardır, adsorbent olarak uygun ve maliyet olarak daha ucuz olduğunu tespit etmişlerdir.

El-Geundi ve ark. [52] bazik ve asidik boyaların mısır koçanı üzerinde adsorpsiyonunu denemişlerdir ve bazik boyaların adsorpsiyon kapasitelerinin asidik boyalara göre daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Kuo ve ark. [56] 5 farklı boya çözeltisinin (dispers, reaktif, direkt, asidik ve bazik) boyanın hidrojen peroksit-ferro iyon sistemi olarak bilinen Fenton's Reagent ile giderilmesini araştırmışlardır ve 5 boyarmaddenin da ortalama renk giderimini %97, ortalama KOİ giderimini de %90 olarak tespit etmişlerdir.

Karapınar ve ark. [7] bir reaktif boyarmadde olan Reactofast Tuq. Blue HA 5G1 boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden giderilmesi için adsorbent olarak odun kütü, yanmış kemik tozu, odun talaşı ve zeoliti denemişler, zeolit ve odun talaşının renk giderme kapasitelerinin oldukça düşük olmasına karşılık diğer adsorbentlerin daha iyi renk giderdiğini tespit etmişlerdir.

Yeh ve ark. [57] Dispers Red 60'm sulu çözeltilerinden renk ve KOİ giderilmesi için çeşitli adsorbentler kullanmışlardır. Bu adsorbentlerin KOİ ve renk giderim verimlerinin sırasıyla PAC > aktif alümina > moleküler elek > GAC > diatome olduğunu tespit etmişlerdir.

Lambert ve ark. [60] aktive edilmiş bauxite, fuller's toprağı ve kili adsorbent olarak kullanarak reaktif boyarmaddelerin ve pestisidlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Boyarmadde gideriminde bauxit'in aktif karbon kadar etkili olmasına rağmen Fuller's toprağının pek etkili olmadığını tespit etmişlerdir. Pestisid gideriminde ise aktif karbonun bu denemelerden daha etkili olduğunu görmüşlerdir.

Nassar ve El-Geundi [9], doğal kil, bagas özü, mısır sapının renk giderim amaçlı olarak kullanılması durumunda maliyetini araştırmışlardır. Sadece adsorpsiyon kapasiteleri göz önüne alındığında, boyarmadde ve adsorbent tiplerine bağlı olarak aktif karbonun maliyetinin ancak %1.7-10.3'ü arasında bir maliyet oluştururlar. Doğal kilin diğer materyallerden en avantajlı olduğunu saptamışlardır.

Juang ve ark. [48] inorganik asitle aktifleştirilmiş kili, sulu çözeltilerinden çeşitli bazik, asidik, dispers, direkt ve reaktif boyanın adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanmışlardır. Bazik boyaların en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçları çeşitli adsorbentlerle karşılaştırdıklarında aktifleştirilmiş kilin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Juang ve ark.[48]'nin belirttiğine göre Morgan(1985) genel olarak, montmorillonit ve tabakalı silikatların, yağların ağartılmasında, önceden bir inorganik asit ile muamele edildiğinde ağartma güçleri büyük oranda artırılabilirdiğini belirtmiştir. Bu bulguların, kil örneğinin spesifik yüzey alanı, mezopore/micropore hacmi ve yüzey asitliğinin artmasına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Yani, aktive edilmiş killer etkili bir renk gidericidir.

Yung-Chien Hsu ve ark. [61] sentetik olarak hazırlanmış boyalı atık suların adsorpsiyonlarını incelemek için ticari olarak satılan aktif kil kullanmışlardır. Çalışmalarında üç bazik boyarmadde (Bazik Red 18, Bazik Red 46, Bazik Yellow 28) kullanmışlardır ve aktif kilin bazik boyaların adsorpsiyonu için çok etkin olduklarını tespit etmişlerdir.

Mc Kay ve ark. [62] sulu çözeltilerinden bir bazik ve bir asidik boyarmaddenin giderimi için adsorbent olarak Fuller's Earth ve Fired Clay kullanmışlar ve her iki boyanın da adsorpsiyon kapasitesinin Fuller's Earth için oldukça yüksek Fired Clay için ise oldukça düşük olduğunu bulmuşlardır. Fuller's Earth, yüksek renk giderme yeteneğine sahip, atapulgit, montmorillonit ve kaolinitten oluşan, bazende rölatif olarak oldukça düşük oranlarda kil içerikli olarak bilinir. Fired Clay, sulu alüminyum ve silikathı ince kristal tanecikli kaolinit mineralidir.

Son yıllarda kil ve kil minerallerinin, kirleticilerin giderilmesi için kullanımıyla ilgili birkaç yayın basılmıştır. Aktif karbonun aksine doğal kil daha ucuz olarak bilinir. Killerin yağları ve vaksların rengini giderme yani rafine etme yetenekleri bilinmektedir. Aslında montmorillonitçe zengin kil materyali olarak bilinen Fuller's earth bu amaçla 1880'den beri kullanılmaktadır [48]. Ancak aktive edilmiş kil üzerine boyarmadde adsorpsiyonu ile ilgili çok az data mevcuttur. Bu çalışmanın amacı, orijinal ve asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu kilinin, sulu çözeltilerinden iki katyonik boyarmadde (Basic Red 46, Basic Blue 41) ve iki anyonik boyarmadde (Acid Red 274, Procion Crimson)'nin adsorpsiyonla giderimini araştırmaktır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. MATERYAL

3.1.1. Örneklerin Temini

Bu çalışmada, Ünye/Ordu yöresindeki Tavkutlu- Gölcügez yatağından Maden Teknik ve Arama Enstitüsü kanalıyla beyaz renkli kil örneği materyal olarak sağlanmıştır. Ana minerali montmorillonit olan bu örneğin, bentonitin yanında, kil dışı mineral olarak büyük ölçüde kristobalit içerdiği x-ışınları difraksiyonu ile belirlenmiştir.

Tümü 150 mikronluk elekten geçecek şekilde öğütülen orijinal bentonit 105 °C’ de kurularak deneylerde kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde iki bazik (Basic Red 46, Basic Blue 41) ve iki asidik (Acid Red 274, Procion Crimson) olmak üzere 4 azo boyarmadde kullanılmıştır. Bu azo boyalar Dystar Bayer & Hoechst firmasından temin edilerek hiç bir ön işleme tabi tutulmadan ağzı kapaklı şişelerde muhafaza edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan Basic Red 46, Basic Blue 41, Acid Red 274, Procion Crimson boya sırasıyla BR 46, BB 41, AR274, PC şeklinde kodlandırılmıştır.

3.1.2. Aktif Kil Örneklerinin Hazırlanması

Orijinal kil ve asit karışımında asidin kütleli yüzdesi %10, %20, %30, %40, %50, %60 olacak şekilde %25’lik sülfürik asit çözeltisi ile karıştırılarak birbirinden farklı 6 süspansiyon hazırlanmıştır. Her süspansiyon 105 °C sıcaklıkta 6 saat süreyle ısıtılarak “kuru yöntem uyarınca” aktiveleme işlemi yürütülmüştür[21].

Kuru yöntemle göre istenilen asit/bentonit oranı sağlanacak şekilde %25’lik sülfürik asit çözeltisi ile çamur haline getirilen orijinal kil 105 °C de 6 saat süreyle ısıtılarak aktiflendi. Bu işlem sonunda, asitle aktive edilmiş kil örnekleri distile su ile

karıştırılıp çökelme işlemi tamamlandıktan sonra üstte kalan sıvı döküldü. Bu işleme, üstte kalan sıvıdan bir miktar alınıp, 0,01 N BaCl₂ çözeltisi ile kontrol edilip SO₄⁼ içermeyene kadar devam edildi. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra 120 °C' de 14 saat süreyle kurutulan örnekler, asitin kütleli yüzdesine bağlı olarak sırayla ÜA10, ÜA20, ÜA30, ÜA40, ÜA50, ÜA60 şeklinde kodlanarak ağzı kapaklı şişelerde saklandı. Ünye/Ordu bentonitinin kuru aktivasyonu yöntemiyle hazırlanan bu örneklerle birlikte hiçbir işleme tabi tutulmamış orijinal Ünye/Ordu bentoniti de ÜH01 olarak kodlandırılmış ve daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere toplam 7 örnek hazırlanmıştır. Bundan sonraki bölümlerde orijinal ve aktive edilen bentonit örnekleri için, orijinal kil ve aktive edilmiş kil örnekler tanımlamaları kullanılmıştır.

3.1.3. Kilce Zenginleştirilmiş Örneklerin Hazırlanması

Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin yapısal formülünü belirlemek amacıyla çöktürme yöntemine göre zenginleştirme yapılarak 1 mikron ve 2 mikron boyutunun altında örnekler elde edilmiş ve bu örneklere de sırasıyla ÜHM1 ve ÜHM2 kodları verilmiştir (Bölüm 3.2.1.5).

3.2. METOT

3.2.1. Kil Örneklerinin Yapısının Aydınlatılmasında Kullanılan Metotlar

3.2.1.1. Orijinal ve aktif kil örneklerinin x – ışını difraksiyonu ile analizi

Bu metotta, x-ışınlarının mineralin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılır. Kristal malzemeden 5-6 mg toz örnek alınarak bir cam üzerindeki yarığa yerleştirildi. Bu şekilde hazırlanan örneğin üzerine monokromatik x-ışını gönderilir. Toz örnek bir eksen etrafında dönerek x-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansımaları sağlanır. Gelen x-ışınları örgü düzlemi ile θ açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır. Yansıma açısı (θ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında aşağıdaki eşitliğe uyan matematiksel bir bağıntı vardır. Bu bağıntı Bragg Yasası (3.1) olarak bilinir [15].

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

Kil minerali için belirleyici olan tabakalar arası uzaklıkları tespit etmek amacıyla genellikle kil örnekleri, MgCl₂ veya etilen glikol ile doyrularak x-ışını difraktogramları alınır. Bu amaçla orijinal ve aktive edilmiş kil örnekleri MgCl₂ ile doyrularak $2 \theta^{\circ} = 3-13$ aralığında x-ışını difraktogramları alınmıştır.

MgCl₂ ile kil örneklerinin doyrulması işleminde, 50 g kil örneği %10'luk sodyum heksametafosfat çözeltisi ile karıştırılarak bir gece bekletildi ve örneğin dispers olması sağlandı. Bu karışım tekrar karıştırılarak kum ve silt'in çökme süresi olan 8 saat beklendi ve karışımında sadece kil kalması sağlandı. Üstte kalan karışımdan 150 ml bir behere alınıp üzerine 150 ml 3N MgCl₂ ilave edildi. Bir gece beklenerek karışımın MgCl₂ ile doyması sağlandı ve üstte kalan sıvı döküldü. Örnek üzerine deiyonize su ilave edilerek karıştırıldı ve dinlenmeye bırakıldı. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra üstte kalan sıvı döküldü. Bu işlem üstteki sıvı karışımı içerisinde Cl⁻ kalmayınca kadar devam edildi. Cl⁻ un varlığı 0,01 N AgNO₃ ile kontrol edildi. Cl⁻ uzaklaştırıldıktan sonra özel cam levhalar üzerine 40 mg katı madde düşecek şekilde serildi ve kurutulularak x-ışını difraktogramı çekildi[63].

Kil örneklerinin etilen glikol ile doyrulması işleminde örnek, içi yarık bir cam silit içerisine yerleştirilerek dibinde etilen glikol bulunan vakumlu bir desikatör içerisine yerleştirildi. Etilen glikolün buharlaşmasını hızlandırmak amacıyla desikatör sıcaklığı 60 °C' de sabit tutuldu. Kil örneği etilen glikol buharı ile bu şartlarda 1 saat muamele edildi [36].

Isıtma işlemiyle kil yapısı içerisindeki yapı suyunu kaybettiğinden tabakalar arası mesafe daralır ve bu tabakalar arası mesafe kil örnekleri için belirleyici bir durumdur. Orijinal ve asitle aktive edilen kil örneklerinin 550 °C' ye ısıtıldıktan sonra x-ışını difraktogramları alındı ve ısıl işlemle kil örneklerinin yapısının değişimi incelendi.

Orijinal ve aktive edilmiş kil örneklerinin, normal ve 550°C'ye ısıtılmış hallerdeki x-ışını difraktogramlarının belirlenmesi için "Rigaku Rint Series XRD", etilen glikolle doyurulmuş ÜH01, ÜHM1 ve ÜHM2 örnekleri için "Philips PW 3710 Model X-ışını Difraktometre", MgCl₂ ile doyurulmuş örnekler için ise Philips PW 1130/90 Cu tüplü x-ışını cihazı kullanılmıştır.

3.2.1.2. Orijinal ve aktif kil örneklerinin x-ışını floresans(XRF) ile analizi

Orijinal ve aktive edilmiş kil örneklerinin kimyasal bileşimi X-ışını Floresans (XRF) ile belirlenmiştir. Çalışmalarda "Rigaku 3270 ED-XRF" cihazı kullanılmıştır.

X - ışınının örnek yüzeyine çarpması ile numune içerisindeki elementler gelen ışını absorplayarak yükseltgenir ve kendi karakteristik floresans x - ışını yayarlar. Bu işleme x-ışınları floresansı adı verilir. X - ışınlarının floresans emisyonu, herhangi bir örnek içerisindeki elementin analizi için en uygun yöntemlerden biridir [64].

XRF ile ölçümü yapılacak örnekler 105 °C 'de kurutulduktan sonra desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Örneklerden 1.000 g platin kroze tartıldı ve 1000 °C 'de sabit tartıma gelinceye kadar kızdırıldı ve örneklerdeki % kayıp hesaplandı.

Eritişi alınacak örneğin miktarı, kızdırma kaybı oranında arttırıldı. Miktarın arttırılmasının nedeni numunenin 1150 °C 'de kimyasallar ile ergitilmesidir. Böylece sonuçtaki ergitilmiş numunenin miktarı 1.000 g olmaktadır. Eritiş malzemesi olarak lityum tetraborat, lityum metaborat karışım kullanılmaktadır. Hazırlanan karışım, 1150 °C 'ye ayarlanmış özel fırınlarda 15 dakika platin kroze içerisinde bekletildi ve soğutulduktan sonra krozeden çıkarıldı. Ölçüme hazır hale gelen numune 80 saniye süre ile XRF spektrometrede ölçüldü ve sonuçlar element oksit cinsinden otomatik olarak hesaplandı[64].

3.2.1.3. Orijinal kil örneğinin infrared spektrofotometrisiyle analizlenmesi

Infrared spektrumu, elektromagnetik ışınların genel spektrumu içerisinde bir bölgedir. Bu bölge 25 - 50 μm (4000-200 cm^{-1} dalga sayısı) arasını kapsar ve yakın, orta ve uzak olmak üzere 3 bölüme ayrılır. Minerallerin spektrumları için en önemli bölge 2-16 mikron arasında kalan bölgedir[64].

IR spektrofotometrisiyle analiz edilecek örnek, infrared alanda band vermeyen KBr ile karıştırıldı. Preslenerek ışığı geçirici pelet hazırlandı. Hazırlanan örnek üzerine ışın gönderilerek örneğin IR spektrumu kaydediciden alındı.

Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin IR analizi "Perkein Elmer Spectrum RXI FT-IR System" IR cihazı ile belirlenmiştir.

3.2.1.4. Orijinal ve aktif kil örneklerinin diferansiyel termal analizleri

Diferansiyel termal analiz bir maddenin ısınma anında dışarıya verdiği veya faz değişimi sırasında absorbe ettiği ısının saptanması esasına dayanır.

Cihazda, refrakter (ısıya karşı inert) bir materyalden yapılmış örnek kabı vardır. Kap, iki göze ayrılmıştır. Bir göze çok ince toz halinde incelenecek örnek kondu, diğerine ise gaz değişimlerine uğramayan bir referans materyali (Al_2O_3) kondu. Kaptaki gözlerin içine örneğin ve inert materyalin sıcaklıklarını ölçmek üzere bir termokapl yerleştirildi. Sıcaklığın her tarafa aynı ölçüde dağılmasını sağlamak üzere örnek kabı silindirik bir refrakter blok içinde yerleştirilmiş ve blok bir fırına bağlanmıştır. Fırın sabit bir sıcaklık artışıyla örneği ısıtması sağlandı. Termokapl'ın iki bağlantısı arasında sıcaklık farkı nedeniyle oluşan elektrik akımı, galvanometre ve amplifier yardımıyla bir kaydediciye aktarılarak, gerekli "Diferansiyel Termal Analiz Eğrisi" elde edildi [32].

Isıtma anında herhangi bir reaksiyon olmuyorsa inert materyalle incelenen örneğin sıcaklığı aynı kalacaktır. Ancak bir ısı değişimi ile sonuçlanan reaksiyon

meydana geldiğinde örneğin sıcaklığı inert materyalin sıcaklığından farklı olacaktır. Reaksiyon endotermik ise sıcaklık farkı negatif, ekzotermik ise pozitif yönde olacaktır.

Sıcaklığa karşı eklemeli ağırlık kaybı ölçmeleri çizilerek kütle kaybı veya “İntegral termal analiz eğrisi” elde edildi. Sıcaklığa karşı, sıcaklıktaki her derece artışa karşı kütle kayıp eğrisi çizilerek “Diferensiyel termogravimetrik analiz kütle (DTGA) eğrisi elde edildi [32].

Orijinal ve aktive edilen kil örneklerinin termal analizleri “Linseis L81-1550 TG-DTA” cihazın ile gerçekleştirilmiştir. Termogravimetri ile örnekteki ısı davranışlar ve kütle kaybı belirlenmiştir.

3.2.1.5. Atterberg silindiri ile orijinal örneğin kilce zenginleştirilmesi işlemi

Kil örnekleri içerisinde bulunan kum, silt gibi safsızlıkların çöktürülerek uzaklaştırılması için Atterberg Silindiri kullanıldı. Bu yöntemle farklı tane boylarında fraksiyonlar elde etmek mümkündür. Ayrılacak tane boyutuna göre bekleme süresi ve örnek alma yüksekliği Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Atterberg Silindiri, iç çapı 5 cm ve yüksekliği 25 – 35 cm olan bir silindiridir. Silindir içerisinde örnek sifonla alınırken çökelmiş tanelerin dışarı emilmesini önlemek için silindirin “0 çizgisi”, silindir tabanından 3 cm yukarıdan alınarak silindir ölçülendirildi [65].

Örnekler, saf su ile Atterberg silindiri içerisinde süspansiyon haline getirilip ağzı lastik bir tıpa ile kapatıldı, yatay bir konuma getirilerek iyice çalkalandı. Bu işleme, su ile kil örneğinin iyice karıştığından emin oluncaya kadar devam edildi. Silindir hazırlandıktan sonra sedimentasyonun başlangıç süresi not edildi.

Çizelge 3.1. 24 °C kuvars veya kil minerallerinin tane boyu analizi için zaman çizelgesi [65].

Örnek alma yüksekliği (cm)	Silindir çapı (cm)	Ayrılacak tane boyutu(mm)	Sifonlama süresi
20	4.0	0,0625	20 saniye
20	4.5	0,044	1 dakika 45 saniye
10	5.0	0,031	1 dakika 45 saniye
10	5.5	0,022	3 dakika 25 saniye
10	6.0	0,0156	6 dakika 58 saniye
10	7.0	0,0078	28 dakika
10	8.0	0,0039	1 saat 51 dakika
10	9.0	0,0020	2 saat 54 dakika
5	10.0	0,00098	14 saat 50 dakika
5	11.0	0,00049	59 saat 20 dakika
5	12.0	0,00024	273 saat 20 dakika
5	13.0	0,00012	949 saat

Ayrılacak tane boyutuna göre uygun zaman aralıkları ve sifonlanacak numune hacmi Çizelge 3.1.'e göre de tespit edilerek sifonlandı. Azalan hacim tekrar saf su ile ölçü çizgisine kadar tamamlanarak ağzı kapatıldı, karıştırıldı ve işlem aynı sırayla tekrarlandı. Bu işleme istenilen miktar elde edilinceye kadar devam edildi [65].

3.2.1.6. Orijinal ve aktif kil örneklerinin katyon değiştirme kapasitelerinin (KDK) tayini

Orijinal ve aktive edilmiş kil örneklerinin, katyon değiştirme kapasiteleri (KDK) Sodyum asetat yöntemi ile belirlenmiştir. KDK ölçümü için “Jenway Models PFP7 ve PFP7/C Flame Photometers” marka Na, K lambalı alev fotometre kullanılmıştır.

Sodyum Asetat Metodu

Bu metot da katyon değiştirme kapasitesi belirlenecek olan kil örnekleri, önce 1 N sodyum asetat çözeltisi ile doyuruldu. Kil tarafından tutulan sodyum, amonyum asetat çözeltisi ile geri alınarak amonyum asetat çözeltisindeki sodyum miktarı alev fotometresi ile tayin edildi. Na miktarının tayini için yukarıda anlatılan prensibe göre yapılan deneysel çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir [66].

- Daha önceden kurutulmuş Merck NaCl ile çeşitli konsantrasyonlarda NaCl çözeltileri hazırlandı.
- Hazırlanan NaCl çözeltilerinin alev fotometresinde Na lambası kullanılarak okuması yapıldı ve çalışma eğrisi hazırlandı.
- 105°C' de 1 gün kurutulan 4g kil örneği santrifüj tüpüne aktarıldı.
- 1 N sodyum asetat çözeltisinden (pH=8.2) 33 ml alınarak kil üzerine aktarıldı.
- 5 dakika 1000 rpm' de (devir/dakika) santrifüjlendi. Üst sıvı dışarı döküldü. Bu işlem 4 kez tekrar edildi.
- Bu şekilde sodyum asetata doyurulan kil örneğinin üzerine 33 ml %95'lik etil alkol ilave edildi. Berrak bir çözelti elde edilinceye kadar santrifüjlendi.
- Kil tarafından tutulan sodyum, 33 ml' lik kısımlar halinde 1 N amonyum asetat (pH=7.0) ile 3 defa çalkalanıp, üst sıvı bir balon jode biriktirmek suretiyle geri alındı. Aynı çözelti ile 100 ml'ye seyreltildi.
- Çözeltinin sodyum tayini alev fotometresi ile yapıldı.
- Elde edilen verilerden çalışma eğrisi kullanılarak her bir kil örneğinin Na miktarı (µg) belirlendi.

Katyon değiştirme kapasitesi(KDK) (3.2) eşitliğine göre hesaplandı.

$$K.D.K (meq/100g) = (F_t \cdot F) / 230 \quad (3.2)$$

Burada;

$F_t = NH_4$ ile yer değiştiren Na'u içeren çözeltinin alev fotometredeki okuma için standart çalışma eğrisinden bulunan Na miktarı (µg)

$F = 1/4 = 0,25$ (Kil miktarına göre belirlenen faktör)

230= Na'un eşdeğer ağırlığına göre değiştirme faktörü

3.2.1.7. Orijinal ve aktif kil örneklerinin yüzey alanlarının ölçümü

Kil örneklerinin yüzey alanı ölçümü, BET Yüzey alanı ölçüm yöntemine göre yapılmıştır [18].

BET Yüzey Alan Ölçüm Metodu

Kil örneklerinin yüzey alan ölçümlerinde "Quantachrome Monosorb" cihazı kullanılmıştır. Cihazın çalışma prensibine göre tutulan gaz miktarı katı yüzeyindedir. Gaz karışımı %30 azot, %70 helyum içerir. Azot tutulan gaz, helyum ise inert bir gaz olarak tutulan gazı taşıyıcı özelliği gösterir. Modifiye edilmiş BET eşitliğinden faydalanarak tek noktada yüzey alanı belirlenir. Brunauer, Emmett ve Teller'in geliştirdiği izoterm, çok tabakalı tutunma için BET eşitliği (3.3) olarak bilinir [18].

$$(1/W(P_0/P-1))=(1/W_mxC)+(((C-1)/W_mxC)XP/P_0) \quad (3.3)$$

Burada;

P : Gaz karışımında bulunan, tutulan gazın kısmi basıncı

P_0 : Soğutma banyosu (sıvı N_2) sıcaklığında tutulan gazın doymuş buhar denge basıncı

W : Verilen P/P_0 basıncında gazın ağırlığı

W_m : Tek tabaka tutunma için gerekli gaz ağırlığı

C : Tutulan gaz-tutan katı arasındaki karşılık etkileşim enerjisinin fonksiyonu olan bir sabit.

3.2.1.8. Orijinal ve aktif kil örneklerinin partikül boyut dağılımı analizleri

Orijinal ve aktive edilmiş kil örneklerinin partikül boyut dağılımı analizleri, çözelti içerisindeki küresel partiküllerin hacimsel yüzde dağılımını lazer ışınlarının kırılmasıyla ölçüm yapan "Mastersizer Hydro 2000G" cihazı ile gerçekleştirildi.

Bu yöntemde, yaklaşık olarak 0,5 litre deiyonize su içerisine 1 g toz örnek konarak karıştırıldı ve karışım cihaz içerisinde sürekli sirküle edilir. Örnek karışım üzerine ultrasonik (ses dalgaları) dalgalar gönderilerek örneğin su içerisinden tam karışması sağlandı. Tam suyla karışması sağlanan karışım cihaz içerisinde sürekli sirküle ettirildi. Karışım, mercekle sistemlerinin bulunduğu bölümden geçerken lazer ışını gönderildi. Çözüldüden geçen lazer ışınlarının şiddetinden tanecik boyut dağılımı tespit edildi.

3.2.1.9. Orijinal ve asitle aktiflenmiş kil örneklerinin kalsinasyonu

Örneklerin, CaCO_3 içeriğinin belirlenmesi amacıyla kil örnekleri $105\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutularak sabit tartıma getirildi. Sabit tartıma getirilen örneklerden 1,000 g porselen kroze içerisine alınarak $700\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat yakıldıktan sonra desikatöre alınıp soğutuldu ve tartılarak kütle kaybı tespit edildi. Bu sıcaklık, kilin yapısındaki kristal suyun uzaklaştığı ve kimyasal dönüşümlerin başladığı sıcaklıktır (Bölüm 4.8). Aynı örnekler daha sonra $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat yakıldıktan sonra desikatöre alınıp soğutuldu ve tartımları alındı. Her iki sıcaklık arasındaki fark kireç miktarının tespitinde kullanıldı.

Orijinal ve aktive edilmiş kil örneklerinin kalsinasyonu işlemleri için ELE marka $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısınabilen fırın kullanılmıştır.

3.2.1.10. Orijinal ve asitle aktiflenmiş örneklerin pH' nın ölçümü

Orijinal ve aktive edilmiş kil örneklerinin pH' sını tespit etmek için örneklerin 1:1 oranında deiyonize su ile süspansiyonları hazırlandı, 10 dakika arayla süspansiyonlar karıştırılarak 40 dakika sonra örneklerin pH' ları pH metrede okundu.

3.2.2. Boyarmaddelerin Analizlenmesi

3.2.2.1. Boyar maddelerin infrared spektrofotometrisiyle analizlenmesi

Bu çalışmada çeşitli azo grubu içeren boyarmaddelerin orijinal ve asitle aktiflenmiş killer üzerine adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Bu nedenle çalışılan boyaların azo grubu içerip içermediği IR spektrumları alınarak kontrol edilmiştir (EK 6). Bu işlem, Bölüm 3.2.1.3' de belirtildiği gibi uygulanmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan Basic Red 46, Basic Blue 41, Acid Red 274 ve Procion Crimson boyalarının azo grubu içerdikleri Dystar Bayer & Hoechst firmasının Data Sheet' lerinde belirtilmektedir.

3.2.2.2. Boyarmadde çözeltilerinin maksimum dalga boyunun tespiti ve kalibrasyon eğrisinin oluşturulması

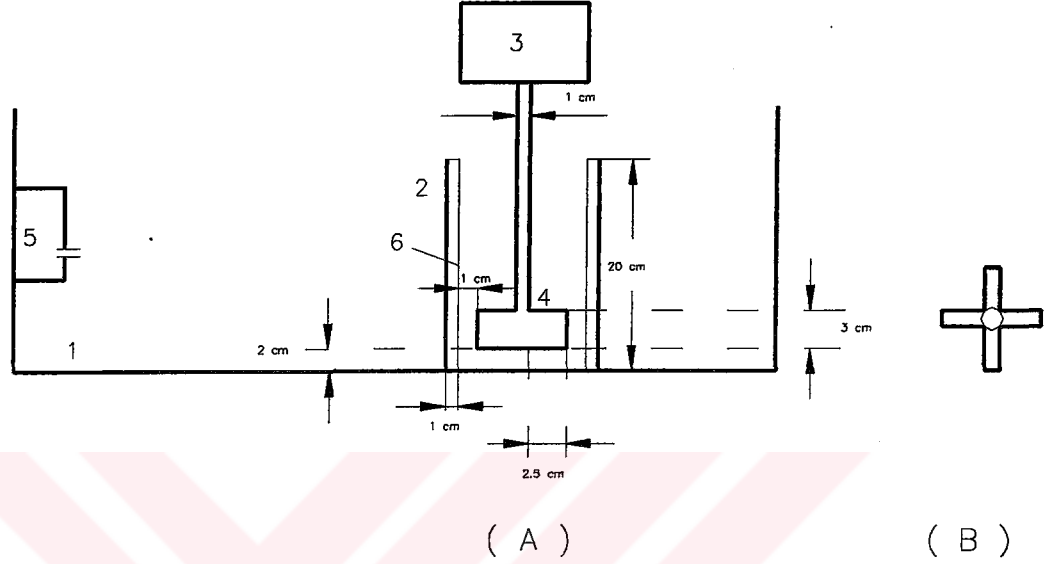
0,01 N HCl (Merck, %35) ve 0,01 N NaOH (Merck) ile 30 °C' de pH'sı 4.0'e ayarlanmış 10 mg/l konsantrasyonda boyarmadde çözeltileri hazırlandı.

pH' sı 4'e ayarlanmış BR 46, BB 41, AR 274 ve PC'nin 10 mg/l çözeltileri Jasco V-530 marka UV/VIS Spektrofotometrede analizlenerek, maksimum dalga boyları (λ_{max}) tespit edildi (EK 5.). Her bir boyanın, çeşitli konsantrasyon aralıklarında hazırlanan çözeltilerinin, tespit edilen λ_{max} 'da absorbansları okunarak kalibrasyon eğrisi çizildi(EK 7).

3.2.3. Kesikli Karıştırmalı Adsorpsiyon Sistem

Kesikli karıştırmalı sistemde adsorpsiyon deneylerinin yürütülmesinde, karıştırma kabı ve karıştırıcısı paslanmaz çelik (AISI 316L)'ten yaptırılan karıştırma sistemi kullanılmıştır. Karıştırma kabının çapı 10 cm, yüksekliği 20 cm'dir.

Karıştırıcı kabına 1 cm genişliğinde, 20 cm yüksekliğinde 8 tane akım kırıcı monte edilmiştir. Karıştırıcı pervanesi ise 4 kanatlı olarak dizayn edilmiştir. Karıştırma işlemlerinin sabit sıcaklıkta sağlanması için su sirkülasyonunu sağlayan termostatlı su banyosu kullanılmıştır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Boyaların adsorpsiyonunda kullanılan kesikli-karıştırmalı deney sistemi

(A) Kesikli-karıştırmalı sistem

1. Su banyosu, 2. Karıştırma kabı, 3. Karıştırma motoru
4. Karıştırıcı pervanesi, 5. Isıtıcı, 6. Akım kırıcı,

(B) Karıştırıcı pervanesi

Karıştırıcı pervanesini döndüren karıştırıcı motor, Stuart Scientific Stirrer SS3 marka 0-2500 rpm (devir/dakika) aralığında çalışabilir özelliktedir.

3.2.3.1. Kesikli karıştırmalı sistemde boyarmadde adsorpsiyon çalışmaları metodu

Boya çözeltileri deiyonize su ile pH 4'de 1000 ml hazırlandı ve deneyden önce istenilen sıcaklığa getirildi. Hazırlanan boya çözeltisinin son konsantrasyonu ($t=0$) spektrofotometrede ölçüldü.

Orijinal ve aktif kil örnekleri kullanılmadan önce 120 °C' de nem içermeyene kadar kurutuldu ve istenilen miktarda hassas olarak tartılarak karıştırma kabı

içerisine konuldu. Konsantrasyonu bilinen, pH ve sıcaklığı istenilen değere ayarlanmış boya çözeltisi, içerisinde kil örneği bulunan karıştırma kabı içerisine boşaltılarak karıştırma işlemi başlatıldı.

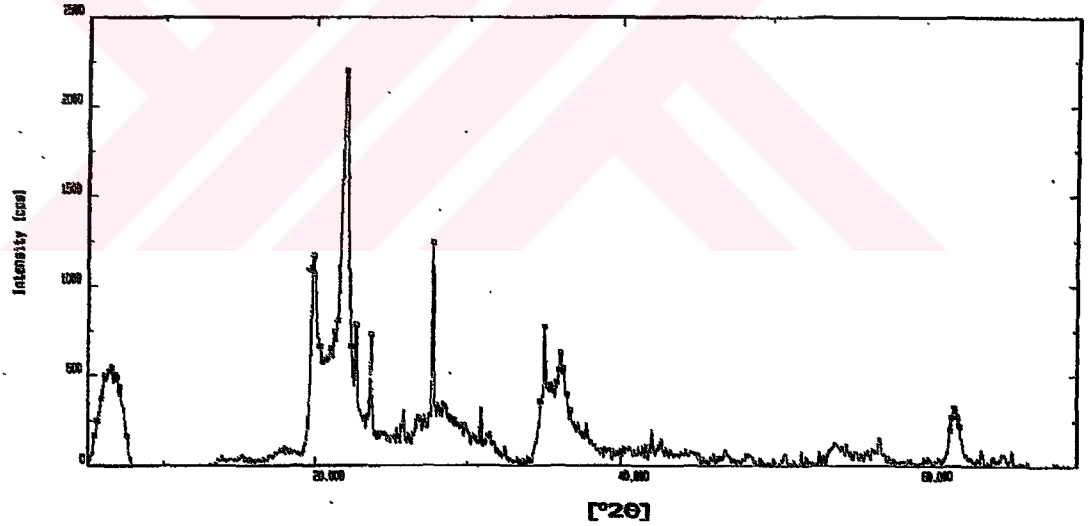
t = 0; 1; 5; 10; 15; 30; 45; 60; 75; 90 dakika zaman aralıklarında karışımdan yaklaşık 3 ml örnek pipetle alındı. Alınan kil-boyarmadde karışımındaki kil örneklerinin çökmesi için 15 dakika bekletildi. Kil-boyarmadde karışımında boyarmadde konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle uygun oranda seyreltme yapıldı. Seyreltilen boya çözeltileri 3500 rpm'de 20 dakika santrifüjlendi. Santrifüjleme işlemi, MSE Centaur 2 Sanyo marka 0-4000 rpm aralığında çalışabilir santrifüj cihazıyla gerçekleştirildi. Santrifüjlenen kil-boyarmadde karışımı, her bir boyarmaddenin belirlenen $\lambda_{\max}(\text{nm})$ değerinde spektrofotometrede absorbansları okundu. Her bir boyanın kalibrasyon eğrisi yardımıyla ölçülen absorbans değerlerinde konsantrasyon değerleri belirlendi.

Adsorpsiyona etki eden başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, kil örneklerinin tane boyutu, karıştırma hızı, tanecik miktarı, sıcaklık, pH etkisini gözlemek amacıyla bir parametre değiştirilip diğerleri sabit tutularak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Çalışmalar sonunda en uygun değerler tespit edilerek adsorpsiyon izotermleri bu optimum şartlarda oluşturulup her bir örneğin maksimum boyarmadde adsorplama kapasiteleri tespit edildi.

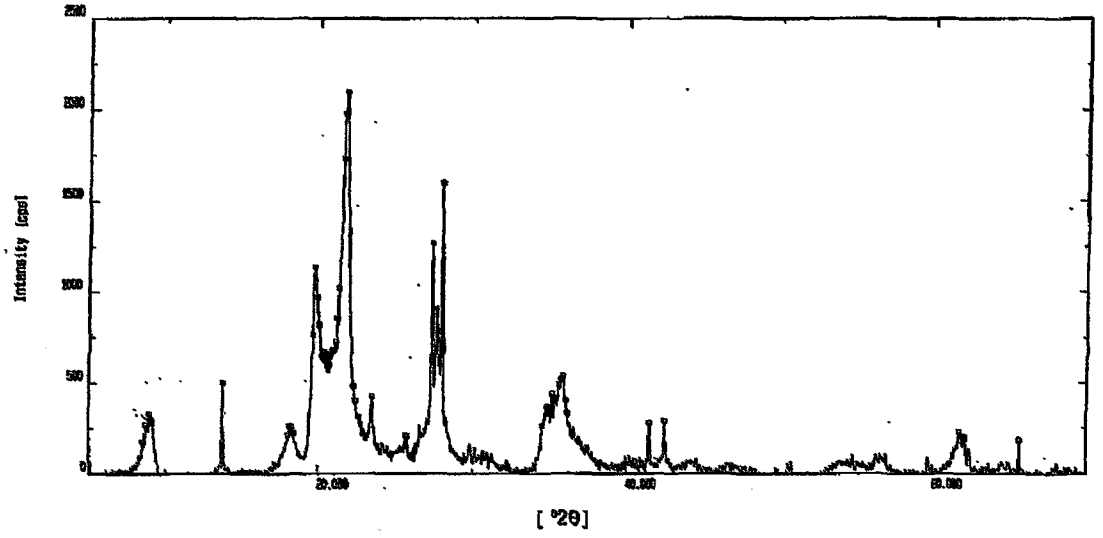
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. ORİJİNAL ÖRNEĞİN X – IŞINI DİFRAKSİYONU

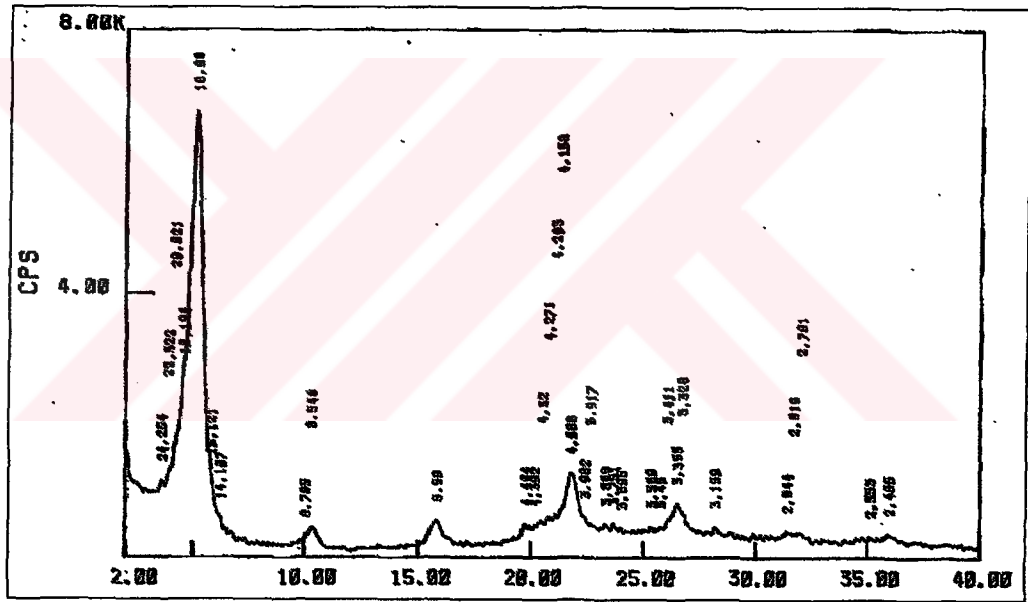
Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin x-ışını difraktogramları (XRD) incelendiğinde minerolojik olarak büyük oranda smektit grubu minerali olan montmorillonitten oluştuğu saptanmıştır ($2\theta=5,88^\circ$). Ayrıca kil dışı mineral olarak büyük ölçüde kuvars türevi olan kristobolit içerdiği görülmektedir ($2\theta=21,48^\circ$) (Şekil 4.1). Orijinal örneğin kil tipini tam olarak ortaya koymak için, hiçbir işleme tabi tutulmadan çekilen normal difraktogramı yanında, etilen glikol ile doyurulmuş, $MgCl_2$ ile doyurulmuş ve $550^\circ C$ 'ye ısıtılmış haldeki x-ışını difraktogramları da çekilmiştir (Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.6). Orijinal Ünye/Ordu kilinin normal, etilen glikollü, $MgCl_2$ ile doyurulmuş ve $550^\circ C$ 'deki tabakalar arası uzaklıkları olan $d_{(001)}$ sırasıyla; $15,02 \text{ \AA}$, $18,98 \text{ \AA}$, $17,32 \text{ \AA}$, $9,84 \text{ \AA}$ olarak tespit edilmiştir. Kristobalit doruğunun ise bu işlemlerle etkilenmediği görülmektedir.



Şekil 4.1. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin x-ışını difraktogramı



Şekil 4.2. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin 550 °C de x-ışını difraktogramı

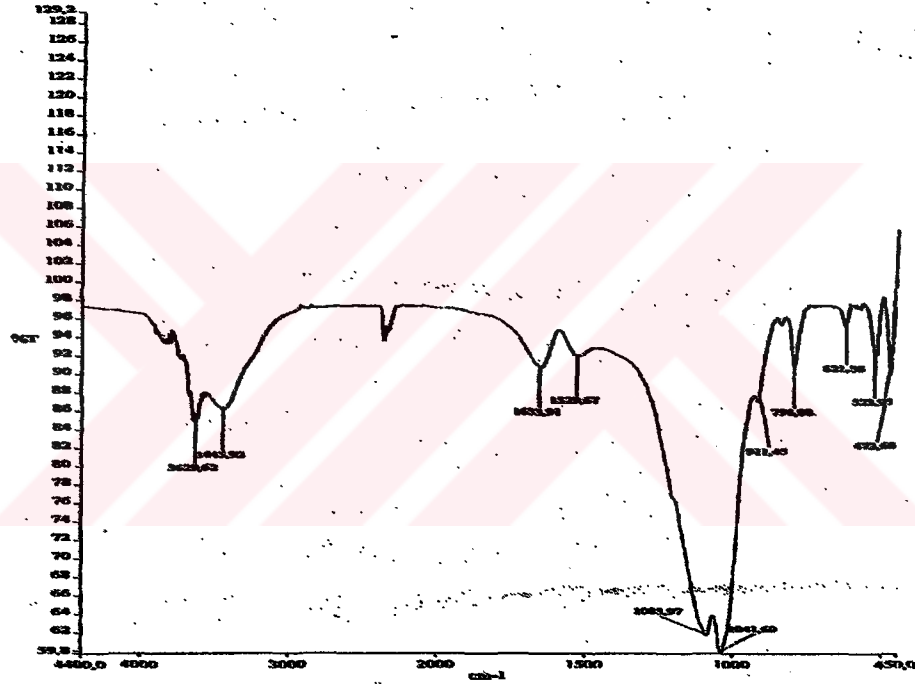


Şekil 4.3. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin etilen glikolle doyrulmuş x-ışını difraktogramı

Elde edilen bu veriler, literatürdeki değerler ile karşılaştırıldığında orijinal örneğin montmorillonit olduğu kesinleşmiştir[67].

4.2. ORJİNAL ÖRNEĞİN IR SPEKTRUMU

ÜH01 örneğinin IR spektrumu Şekil 4.4' de verilmiştir. ÜH01 örneğinin IR spektrumu incelendiğinde, düşük demir içerikli montmorillonitlerin 3622 cm^{-1} de tipik bir OH gerilmesinden kaynaklanan soğurma yapmasına benzer olarak 3629 cm^{-1} de soğurma vermektedir[68]. Bu sonuçlar ÜH01 örneğinin XRF kimyasal analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında düşük demir içerikli olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). ÜH01 örneğinin IR spektrumu değerlendirmesinde de ana kil mineralinin montmorillonit olduğu saptanmıştır.



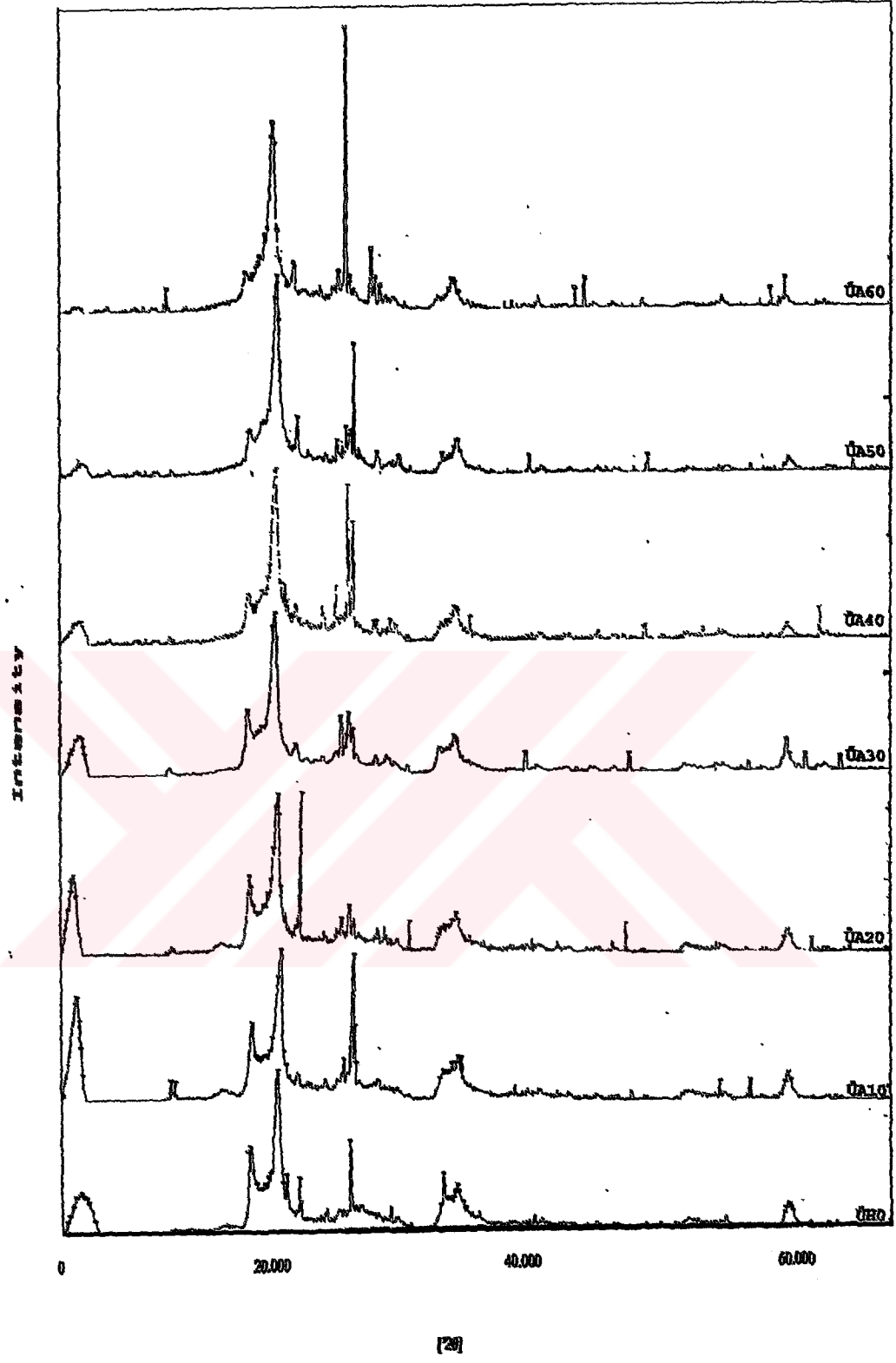
Şekil 4.4. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin (ÜH01) IR spektrumu

ÜH01 örneğinin X-ışını difraksiyonundaki difraktogramları incelendiğinde safsızlık olarak kuvars ve kuvars türevi olan kristobolit içerdiği tespit edilmiştir. Kuvars'ın IR spektrumunda $800, 781\text{ cm}^{-1}$ de gerilmelerin, yanyana (doublet) keskin bantlar vermesine karşılık, kuvars türevi olan tiridimit ise 792 cm^{-1} de geniş bir bant gösterir. Yine kuartz türevi olan kristobolit belirleyici bandı 1196 cm^{-1} ve 622 cm^{-1} dedir[68]. Bu değerler, ÜH01 ile karşılaştırıldığında Ünye/Ordu bentonitinin safsızlık olarak daha çok kristobolit içerdiğini göstermektedir.

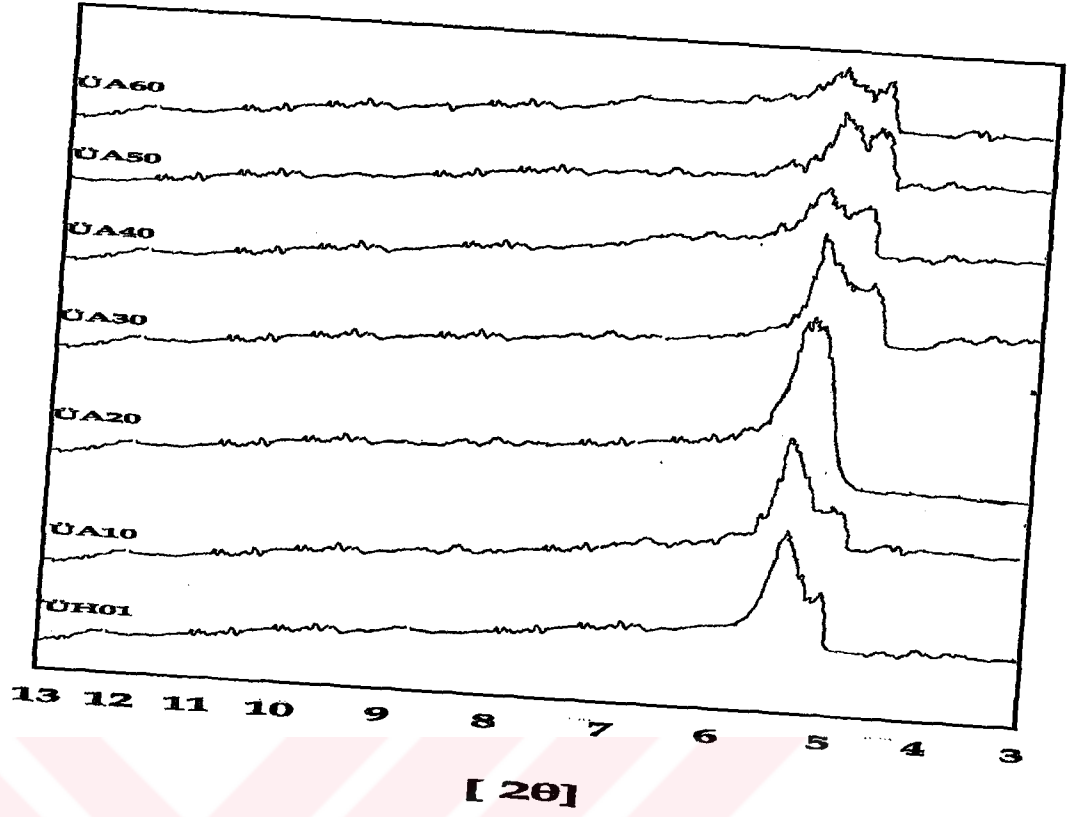
4.3. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİFLENMİŞ ÖRNEKLERİN X-IŞINI DİFRAKTOGRAMLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

$2\theta = 0 - 70^\circ$ arasında XRD'leri alınan orijinal ve asitle aktifleştirilmiş örneklerin difraktogramları Şekil 4.5' de görülmektedir. ÜH01, ÜA10, ÜA20, ÜA30, ÜA40, ÜA60 örneklerinin difraktogramları karşılaştırıldığında asit oranı arttıkça montmorillonit pikinin şiddetinin ÜA10 ve ÜA20 örneklerinde arttığı, aktivasyonun ilerlediği daha ileriki asit oranlarında ise montmorillonit pikinin şiddetini yitirdiği gözlenmektedir. Bu düşüş, kilin kristal yapısının %20 asit oranından sonra bozulduğunu göstermektedir. Kristobalit pikinin ise artan asit oranıyla etkilenmediği görülmektedir (Şekil 4.5).

Orijinal ve asitle aktiflenmiş örneklerde montmorillonit doruğunun değişimini daha iyi tespit etmek amacıyla bütün örnekler $MgCl_2$ ile doyurularak $2\theta = 3- 13^\circ$ arasında x – ışını ile difraktogramları çekilmiştir. $MgCl_2$ ile doyurulmuş orijinal ve asitle aktifleştirilmiş örneklerin XRD'leri karşılaştırıldığında Şekil 4.5'dekine benzer olarak artan asit oranıyla montmorillonitin kristal yapınının ($2\theta 5,30^\circ$) %20 asit oranından sonra bozulduğu, daha yüksek oranlardaki asit miktarlarında ise (ÜA40, ÜA50 ve ÜA60) kristal yapınının nerdeyse tamamıyla çöktüğü görülmektedir (Şekil 4.6).



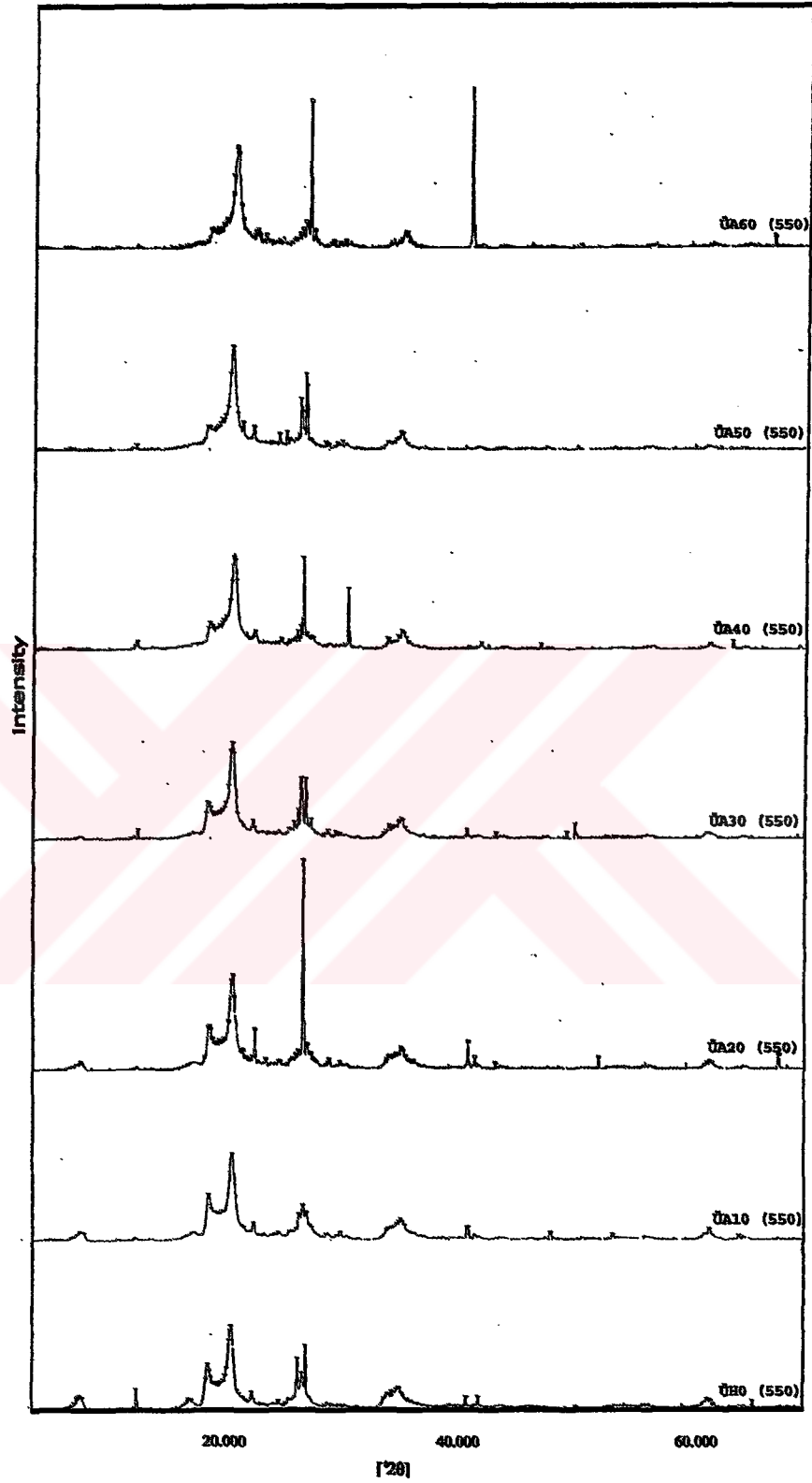
Şekil 4.5. Orijinal ve aktiflenmiş kil örneklerinin x-ışını difraktogramları



Şekil 4.6. MgCl₂ ile doyurulmuş orijinal ve aktiflenmiş kil örneklerinin x-ışını difraktogramları

4.4. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİFLENMİŞ ÖRNEKLERİN 550 °C'YE ISITILMIŞ HALDEKİ X-IŞINI DİFRAKTOGRAMLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

$2\theta = 0 - 70^\circ$ arasında orijinal ve asitle aktifleştirilmiş örneklerin 550°C'ye ısıtıldıktan sonra çekilen x-ışını difraktogramları Şekil 4.7' de görülmektedir. 550°C'ye ısıtılmış orijinal örneğin difraktogramı, hiçbir işleme tabi tutulmamış ÜH01 örneği ile karşılaştırıldığında montmorillonit doruğunun şiddetinin daha azaldığı ve sağa doğru kaydığı ($2\theta 8,98^\circ$) görülmektedir (Şekil 4.1 - Şekil 4.2). Artan asit oranlarında ise montmorillonit doruğunun şiddetinin gittikçe azaldığı ve ÜA20(550) den sonra kaybolduğu görülmektedir. Bu da ısıtılma işleminin montmorillonit'in kristal yapısını bozduğunu göstermektedir. Bu nedenle adsorpsiyon deneylerinde ısıtılarak aktivasyon yöntemi kullanılmamıştır.



Şekil 4.7. 550 °C'ye ısıtılmış orijinal ve aktiflenmiş kil örneklerinin x-ışını difraktogramları.

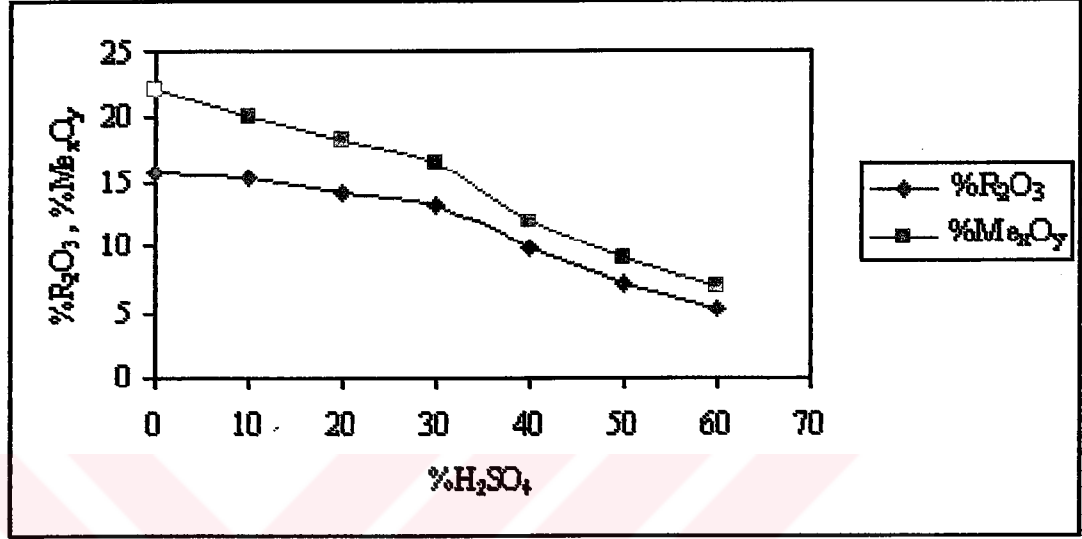
4.5. ÖRNEKLERİN KİMYASAL ANALİZİ

1 µm boyutundaki orijinal kil örneği(ÜHM1), 2 µm boyutundaki orijinal kil örneği(ÜHM2) ve sülfürik asitle aktive edilmiş örneklerin XRF ile yapılan % bileşimi analizlerinde elde edilen veriler Çizelge 4.1.'de gösterildiği gibidir. Bu örneklerin x-ışını difraktogramları da EK 1'de verilmiştir. Bentonit ve sülfürik asit karışımında, asit yüzdesi yükseldikçe ilerleyen aktivasyon sırasında Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O miktarlarında azalma, TiO₂ ve P₂O₅ miktarlarında ise fazla değişme görülmektedir. Bu değişimlere bağlı olarak SiO₂ miktarında ise artma görülmektedir. Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O ve K₂O miktarlarında aktivasyondaki asit yüzdesinin ilerledikçe azalması kristalde Al³⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ iyonlarının H⁺ ile yer değiştirdiğini göstermektedir.

Çizelge 4.1. Orijinal(ÜH01), 1 µm(ÜHM1), 2 µm(ÜHM2) ve kuru yöntem uyarınca sülfürik asitle aktiflenmiş Ünye/Ordu bentoniti örneklerinin kimyasal analizleri (kütlesel yüzde olarak verilmiştir).

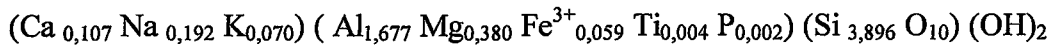
Örnek	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	KK
ÜHM1	62,51	22,83	1,25	1,61	4,09	1,59	0,88	0,09	0,04	5,11
ÜHM2	62,95	22,44	1,27	1,56	4,05	1,55	0,85	0,09	0,05	5,19
ÜH01	72,07	14,54	1,19	1,06	3,57	1,04	0,59	0,08	0,02	5,79
ÜA10	73,92	14,14	1,14	0,42	2,81	0,91	0,51	0,08	0,02	6,05
ÜA20	76,27	13,05	1,12	0,24	2,48	0,72	0,49	0,09	0,02	5,52
ÜA30	78,54	12,28	1,00	0,19	1,96	0,55	0,40	0,09	0,02	4,97
ÜA40	83,84	9,13	0,70	0,17	0,88	0,51	0,38	0,09	0,01	4,29
ÜA50	86,73	6,56	0,60	0,16	0,76	0,48	0,37	0,08	0,02	4,24
ÜA60	88,53	5,07	0,30	0,16	0,56	0,45	0,32	0,09	0,02	4,5

Al_2O_3 ve Fe_2O_3 yüzdelерinin toplamını simgeleyen R_2O_3 ile SiO_2 ve KK dışındaki bileşenlerin yani metal oksitlerinin yüzdeleri toplamını simgeleyen Me_xO_y 'nin aktivasyondaki sülfürik asit yüzdesi ile değişimi Şekil 4.8'de görülmektedir.



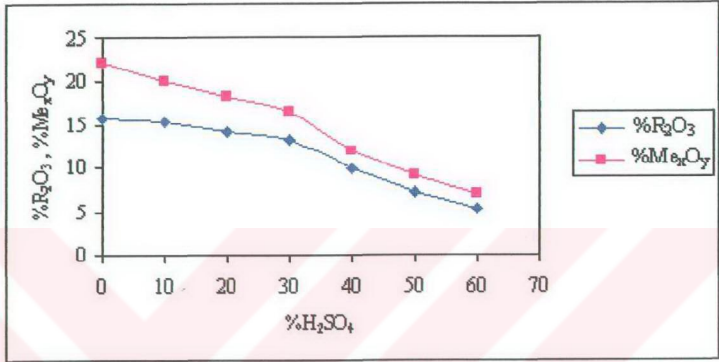
Şekil 4.8. Aktivasyonda sonra bentonit içinde kalan R_2O_3 ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) ve Me_xO_y (toplam metal oksidi) yüzdelерinin kuru yöntem uyarınca sülfürik asit aktivasyonundaki asit yüzdesi ile değişimi.

Orijinal bentonitin çöktürme yöntemiyle(Bölüm 3.2.1.5) içerisindeki amorf SiO_2 ve kuvars uzaklaştırılıp saflaştırılması yapılarak 1 μm ve 2 μm boyutundaki kil mineralleri elde edilmiştir. Bu işlem sonunda elde edilen örneklerin XRF ile yapılan analizleri Çizelge 4.1.' de görülmektedir. 1 μm boyutundaki örnek içerisinde amorf SiO_2 ve kuvars kalmadığı düşünülerek orijinal bentonitin yaklaşık yapı formülü hesaplanmıştır. Moore ve Reynolds [69] tarafından önerilen yöntemle hesaplanan yapı formülü şöyledir(EK 3).



Bentonlerin kimyasal bileşimleri hangi tip bentonit oldukları konusunda kesin bir bilgi vermeselerde tahmin yürütmede yardımcı olabilirler. Kimyasal bileşimde;

Al_2O_3 ve Fe_2O_3 yüzdelерinin toplamını simgeleyen R_2O_3 ile SiO_2 ve KK dışındaki bileşenlerin yani metal oksitlerinin yüzdeleri toplamını simgeleyen Me_xO_y 'nin aktivasyondaki sülfürik asit yüzdesi ile değişimi Şekil 4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.8. Aktivasyonda sonra bentonit içinde kalan R_2O_3 ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) ve Me_xO_y (toplam metal oksidi) yüzdelерinin kuru yöntem uyarınca sülfürik asit aktivasyonundaki asit yüzdesi ile değişimi.

Orijinal bentonitin çöktürme yöntemiyle(Bölüm 3.2.1.5) içerisindeki amorf SiO_2 ve kuvars uzaklaştırılıp saflaştırılması yapılarak 1 μm ve 2 μm boyutundaki kil mineralleri elde edilmiştir. Bu işlem sonunda elde edilen örneklerin XRF ile yapılan analizleri Çizelge 4.1.' de görülmektedir. 1 μm boyutundaki örnek içerisinde amorf SiO_2 ve kuvars kalmadığı düşünülerek orijinal bentonitin yaklaşık yapı formülü hesaplanmıştır. Moore ve Reynolds [69] tarafından önerilen yöntemle hesaplanan yapı formülü şöyledir(EK 3).



Bentonlerin kimyasal bileşimleri hangi tip bentonit oldukları konusunda kesin bir bilgi vermeselerde tahmin yürütmede yardımcı olabilirler. Kimyasal bileşimde;

$$\frac{Na_2O + K_2O}{CaO + MgO} \quad (4.1)$$

oranı 1 ve 1'den büyük olanlar sodyum bentonit
1'den küçük ve 1/3'e kadar olanlar ara tip,
1/3'ten küçük olanlar ise kalsiyum bentonit sayılabilir [36]

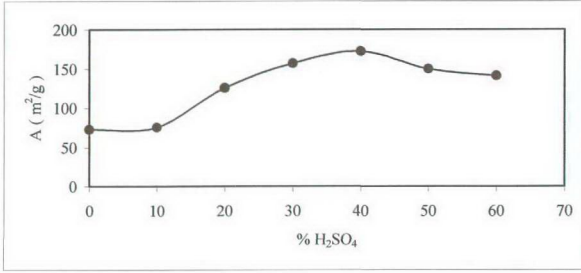
Buna göre Ünye/Ordu bentonitin eşitlik (4.1)'e göre oranı 0,352'dir ve bu oran ara tip bentonit aralığına girmesine rağmen Ca-bentonit tipine daha yakındır.

4.6. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİFLENMİŞ KİLLERİN YÜZEY ALANLARININ DEĞİŞİMİ

Orijinal ve asitle aktiflenmiş örneklerin yüzey alanlarının değişimi Çizelge 4.2'de verilmiştir. Buna göre orijinal kilde 72,5 m²/g olan özgül yüzey alanı aktivasyondaki asit oranı ile hızla yükselirken bu oran %40 olduğunda 172.0 m²/g değeriyle maksimuma ulaşmaktadır. Asit oranı daha fazla yükseltildiğinde yüzey alanı düşmekte ve bu oran %60 olduğunda 140.9 m²/g değerine inmektedir (Çizelge 4.2). Aktivasyonda asit oranı artışı ile yüzey alanı, R₂O₃ ve Me_xO_y değişimi Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da görülmektedir.

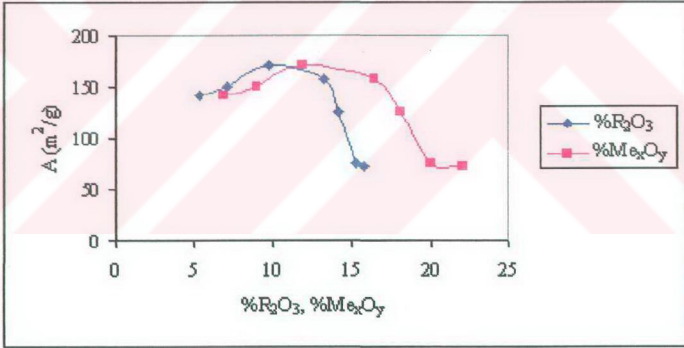
Çizelge 4.2. Orijinal ve asitlik aktiflenmiş Ünye / Ordu bentonitinin yüzey alanı, R₂O₃, Me_xO_y ve KDK değişimi

	Yüzey Alanı (m ² /g)	%R ₂ O ₃	%Me _x O _y	KDK (meq/100 g kil)
ÜH01	72,5	15,73	22,08	99,19
ÜA10	75,5	15,28	20,02	84,24
ÜA20	125,7	14,17	18,2	78,81
ÜA30	156,6	13,28	16,48	72,82
ÜA40	172,0	9,83	11,87	62,5
ÜA50	149,8	7,16	9,02	55,71
ÜA60	140,9	5,37	6,95	51,63



Şekil 4.9. Orijinal ve asitle aktive edilmiş Ünye / Ordu bentonitin asit oranı artışıyla yüzey alanının değişimi.

Aktivasyondaki asit oranı yükseldikçe düşen R_2O_3 ve Me_xO_y yüzdeleri ile yüzey alanın değişimi Şekil 4.10.'da görülmektedir.



Şekil 4.10. Orijinal kil ve aktive edilmiş Ünye / Ordu bentonitin yüzey alanının (M_2O_3 ve Fe_2O_3) ve Me_xO_y (toplam metal oksit) yüzdelere bağlılığı.

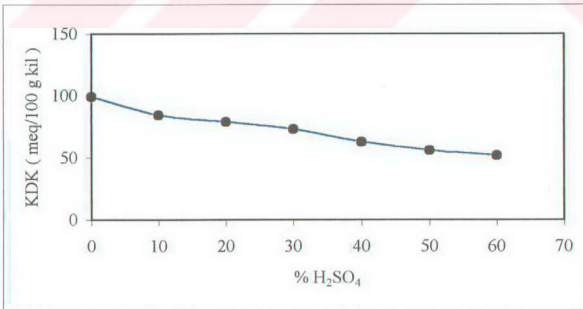
Yüzey alanındaki değişmeyi büyük oranda bentonit içindeki R_2O_3 ve Me_xO_y yüzdesinin kontrol ettiği Şekil 4.10'da açıkça görülmektedir. Asit oranı %10 alınarak yapılan ilk aktivasyon sırasında kristal örgüsünde önemli bir değişiklik olmamasına karşılık az da olsa yavaş yavaş oluşmaya başladığı düşünülen mikro gözeneklerin açılması yüzey alanının artmasına neden olmuştur. Asit oranı %20 ile %40 arasında

değiştirilerek yapılan aktivasyonlar sırasında uzaklaşan Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ iyonlarının geride bıraktıkları boşluklardan dolayı, büyük bir olasılıkla mikro ve mezo gözeneklerin oluşması özgül yüzey alanının da artmasına yol açmıştır. Asit oranı %50 ve %60 olduğunda ise özgül yüzey alanında düşüş gözlenmiştir. Bu özgül yüzey alanındaki düşüşün nedeni büyük olasılıkla oluşan mikro ve mezo gözenekler arasındaki duvarların yıkılarak makro gözeneklerin oluşması ile açıklanabilir. Elde edilen bu sonuçlar literatürlerdeki çalışmalar ile uyum içindedir[21].

4.7. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİFLENMİŞ KİLLERİN KATYON DEĞİŞTİRME KAPASİTELERİ (KDK)

Orijinal ve asitle aktiflenmiş örneklerin katyon değiştirme kapasitelerinin değişimi Çizelge 4.2. de verilmiştir. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin KDK değeri 99,19 meq/100g kil iken asitle aktive edildiğinde asidin kütsel yüzdesi artarken katyon değiştirme kapasitesinde de düşüş gözlenmiştir.

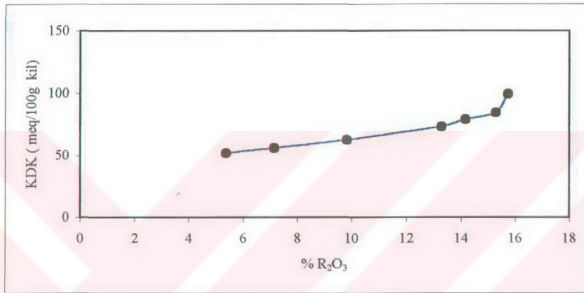
KDK'sının aktivasyondaki asit yüzdesi ve aktivasyondan sonra bentonit içinde kalan R_2O_3 yüzdesi ile değişimi sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'da verilmiştir. Asit yüzdesi artıkça KDK'si de doğruya yakın bir eğri şeklinde azalmaktadır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Katyon değiştirme kapasitesinin (KDK) aktivasyondaki sülfürik asit yüzdesi ile değişimi.

Asit aktivasyonu ilerledikçe montmorillanitin tetrahedron-oktahedron-tetrahedron (TOT) tabakalarında oluşan üçlü katmanları içindeki oktahedron birim hücrelerinin merkezlerindeki Al^{3+} , Fe^{3+} ve benzeri iyonları uzaklaştırmaktadır. Buna bağlı olarak aktivasyondaki asit oranı arttıkça KDK'sinin de düştüğü görülmektedir.

Asit yüzdesi arttıkça örneklerin katyon değiştirme kapasiteleri ile birlikte R_2O_3 yüzdesinin de azaldığı Şekil 4.12. da görülmektedir.



Şekil 4.12. Katyon değiştirme kapasitesinin (KDK) aktivasyondan sonra bentonit içinde kalan R_2O_3 ($Al_2O_3+Fe_2O_3$) yüzdesi ile değişimi

4.8. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİFLENMİŞ ÖRNEKLERİN ISIL BOZUNMA DAVRANIŞLARI

Kil mineralleri karmaşık yapılı sulu alüminyum silikatlardır. Isıl bozunma ile özellikle mineralin yapısında mevcut su molekülleri yapıyı terketmektedir. Su, tabakalar arasında nem ve tabakalarda bağlı su olarak bulunmaktadır. Isı etkileri ile önce tabakalar arası su, moleküller yapıdan uzaklaşmaktadır. Bağlı su ve hidroksil grupların yapıdan koparılmak suretiyle uzaklaştırılması yükseltilmiş sıcaklıklarda yer almaktadır. Temel olarak smektit grubu minerallerin DTA (Diferansiyel Termal Analiz) eğrilerinde, 100-200 °C arasındaki endotermik reaksiyon gibi büyük miktarda su kaybını gösterir. Kütle kaybı olarak görülen bu su, silikat tabakaları arasındaki fiziksel olarak bağlı ara tabaka suyudur. Küçük kanallardaki nem ve bağlı suyun kaybı 400°C ye kadar devam eder. Bunun devamındaki kütle kaybı, smektit türüne göre 700 – 800 °C'ye kadar devam eder. ~ 400°C de başlayıp 700°C'de sona

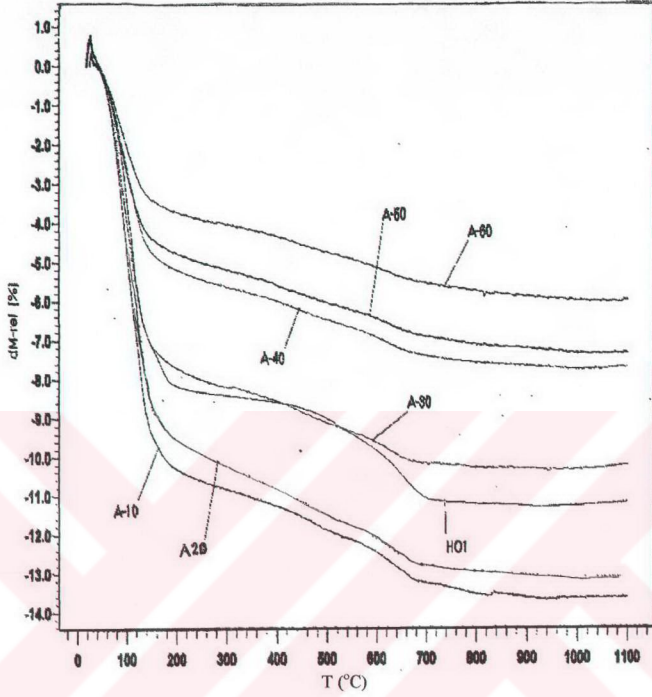
eren bu kayıp, kristal yapı suyu kaybıdır. ~800 – 900 °C sıcaklıklardan sonra montmorillonit yapısı bozulur. Bu bozulma sonunda amorf silikaya dönüşüm başlayabilir [32].

Orijinal ve asitle aktiflenmiş örneklerin 25 – 1100°C sıcaklık değerleri arasındaki % kütle kayıpları Şekil 4.13’de verilmiştir. Her bir örneğin ayrı ayrı DTA ve % kütle kaybı eğrileri EK 4’de verilmiştir.

Orijinal ve asitle aktiflenmiş örneklerin % kütle kaybı eğrileri incelendiğinde değişimlerin smektit killerine uyum sağladığı görülmektedir (EK.4). Bu örneklerin çeşitli sıcaklık aralıklarındaki % kütle kaybı verileri Çizelge 4.3’de görülmektedir.

Çizelge 4.3. Orijinal ve asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitin sıcaklıkla değişimi ve % kütle kaybı

Isıl değişim	Sıcaklık, °C	ÜH01	ÜA10	ÜA20	ÜA30	ÜA40	ÜA50	ÜA60
Bağıl nemin uzaklaşması	25 – 150	7,6	10,11	9,43	8,28	5,24	4,77	3,71
Küçük kanaldaki nem ve bağıl suyun uzaklaşması	150 – 400	1,71	1,63	1,52	1,13	1,10	1,50	1,13
Kristal yapı suyu uzaklaşması	400 – 700	2,42	2,34	2,13	1,61	1,44	1,30	1,10
Kristal yapı değişimi	700 – 1100	0,16	0,44	0,30	0,19	0,38	0,45	0,50

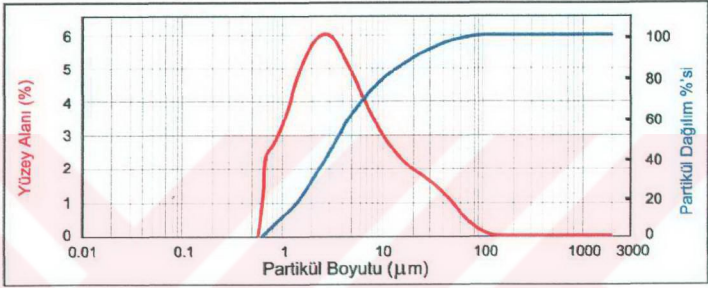


Şekil.4.13. Orijinal ve aktive edilmiş örneklerin % kütle kaybı eğrileri

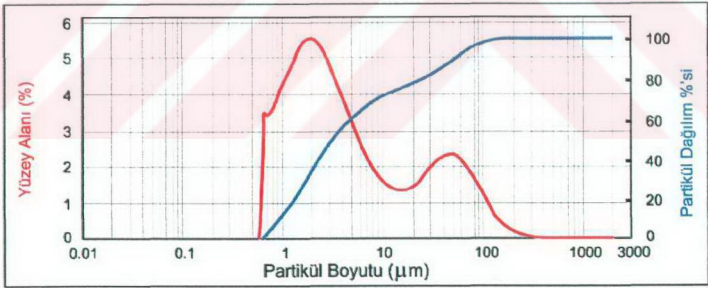
Orijinal ve aktive edilmiş örneklerdeki bağıl nem ve kanallardaki bağıl suyun giderilmesinden dolayı 25 – 400 °C arasında kütle kayıpları yüksektir. 400 – 700 °C arasında, örneklerin asit oranı arttırıldıkça kristal yapı suyunun azaldığı orijinal örnekte ise en yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir. Bu da, orijinal örnekte hidroksil gruplarının en yüksek düzeyde olduğu, örneklerin asitle aktive edilmeleriyle azaldığını göstermektedir. 700 °C sıcaklığın üzerinde, özellikle kimyasal dönüşümlerin başladığı ~800 – 900 °C aralığında ise kütle kaybı azalmasının ise oldukça düşük düzeylerde olduğu görülmüştür. Bu da örneklerde kimyasal dönüşümlerin çok fazla olmadığını göstermektedir (Çizelge 4.3).

4.9. PARTİKÜL BOYUT DAĞILIMI

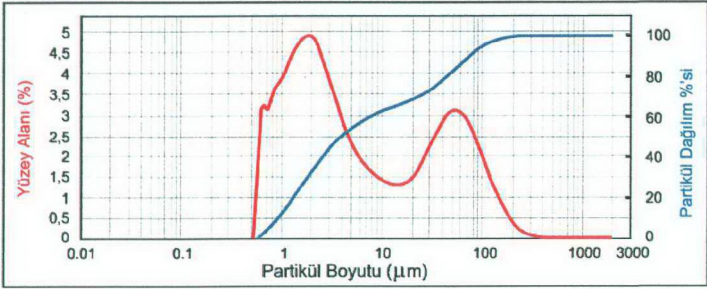
Orijinal ve asitle aktiflenmiş örneklerin partikül boyut dağılımı (PBD) eğrileri sırasıyla Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20'de verilmiştir. Küçük partiküller bölgesinde görülen dağılım piki bentonit içindeki kil minerallerinden, daha büyük partiküller bölgesinde yer alan dağılım piki ise kristobolit minerallerinden kaynaklanmaktadır.



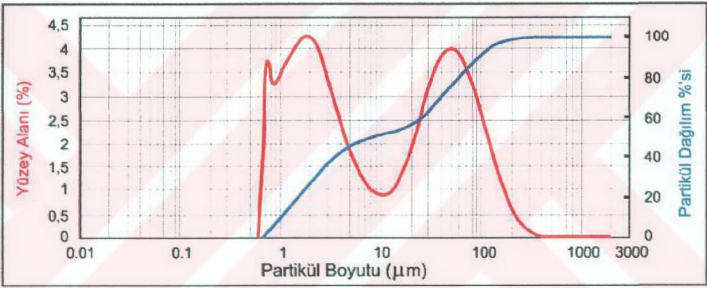
Şekil 4.14. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin(ÜH01) partikül boyut dağılım eğrisi.



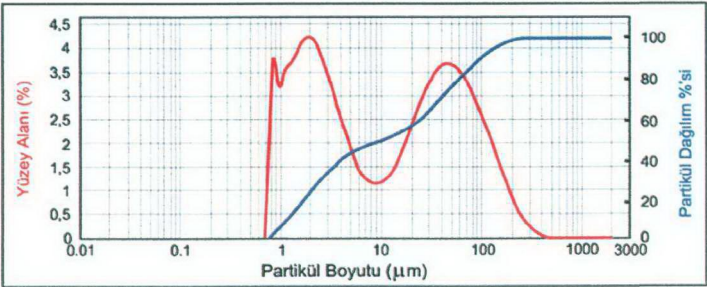
Şekil 4.15. Kütlece %10 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ10) partikül boyut dağılım eğrisi.



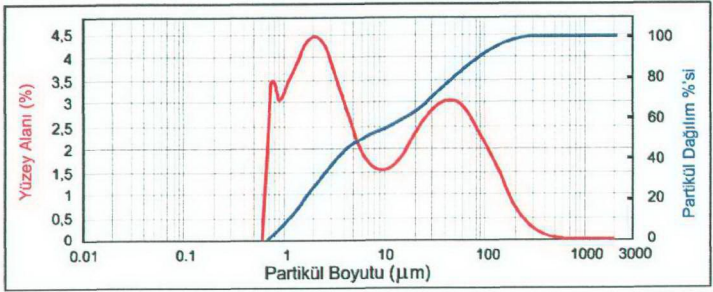
Şekil 4.16. Küttelece %20 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ20) partikül boyut dağılım eğrisi.



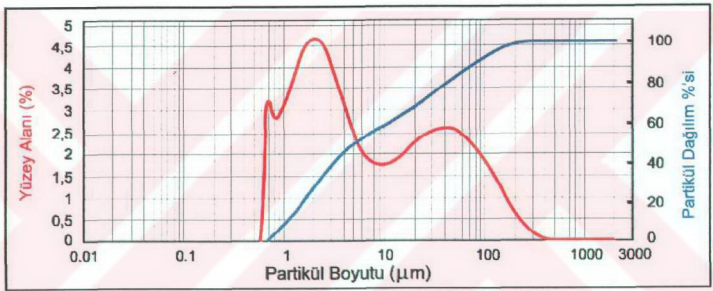
Şekil 4.17. Küttelece %30 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ30) partikül boyut dağılım eğrisi.



Şekil 4.18. Küttelece %40 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ40) partikül boyut dağılım eğrisi.



Şekil 4.19. Kütlege %50 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ50) partikül boyut dağılım eğrisi.



Şekil 4.20. Kütlege %60 asitle aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin(AÜ60) partikül boyut dağılım eğrisi

Kil minerallerinin oluşturduğu küçük partiküller daha çok 1 – 3 µm arasında yoğunlaşmaktadır. Örnekteki asit oranı arttıkça bu aralıkta tanecik dağılımının bir miktar azaldığı görülmektedir (Şekil 4.14 – Şekil 4.20). Kil minerali boyutundaki taneciklerin bulunma yüzdesinin azalmasına karşılık, bu düşüşün çok fazla olmamasının nedeni kristal yapının tamamen çökmediğini ama kristal yapının bozulduğunu göstermektedir. ÜH01 örneğinin partikül boyut dağılımı, asitle aktive edilen örneklerle karşılaştırıldığında 40 – 60 µm aralığında yoğunlaşan kristobalıt partiküllerin çok az olduğu görülmektedir. Aktivasyondaki asit oranı arttıkça, kristal yapının bozulması nedeniyle bu aralığa düşen büyük partiküllü kristobalıt dağılımının oldukça arttığı görülmektedir (Şekil 4.14 – Şekil 4.20).

Bu sonuçlar, artan asit oranıyla kristal yapının bozulduğu bu nedenle montmorillonit miktarının azaldığı buna karşılık kristobalit miktarının arttığını göstermektedir.

4.10. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİVE EDİLMİŞ ÖRNEKLERİN KİREÇ MİKTARI

Orijinal ve aktive edilmiş örneklerin kireç içeriğini tespit etmek amacıyla Bölüm 3.2.1.9'da belirtildiği gibi uygulanan kalsinasyon işlemi sonucunda net bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Örneklerin DTA eğrilerinde 25-1100 °C'deki kütle kayıpları gözönüne alındığında 700 °C'nin üzerinde kütle kayıplarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre örnekler içerisinde kireç olmadığından kalsinasyon işleminin meydana gelmediğini sonucuna varılmaktadır (Çizelge 4.3).

4.11. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİVE EDİLMİŞ ÖRNEKLERİN pH DEĞİŞİMLERİ

Orijinal ve aktive edilen örneklerin pH değerlerinin tespit edilmesinde Bölüm 3.2.1.10'de belirtilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

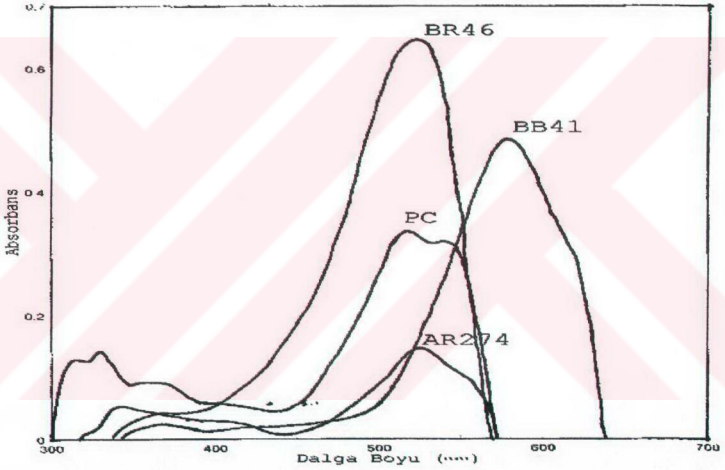
Çizelge 4.4. Orijinal ve aktive edilmiş Ünye/Ordu bentonitinin pH değişimi

Örnek	ÜH01	ÜA10	ÜA20	ÜA30	ÜA40	ÜA50	ÜA60
pH	8,18	3,94	3,94	3,94	3,78	3,44	3,29

Aktivasyondaki asit oranı arttıkça örneklerin pH değerleri düşmektedir. Asit oranı arttıkça değişebilir kanyonların yerini hidrojen iyonu almıştır (Bölüm 4.7). Bu da kil örneklerinin yapısının asidik olmasına neden olmuştur.

4.12. BOYARMADDELERİN TANINMASI

Azo bileşikleri, IR spektrumda 1576-1380 cm^{-1} arasında $-\text{N}=\text{N}-$ gerilmesinden kaynaklanan soğurma verirler[70]. BR 46, BB 41, AR 274, PC, sırasıyla 1544; 1542; 1556,29; 1538,54 cm^{-1} de soğurma yaptıkları IR spektrumlarında görülmektedir(EK 6). Bu sonuç, çalışılan boyarmaddelerin azo boyarmadde olduklarını doğrulamaktadır. Çalışılan boyarmaddelerin azo boyarmadde oldukları Dystar firması tarafından da firmanın boyarmadde kataloglarındaki Data Sheetlerinde de bildirilmektedir.



Şekil 4.21. BR 46, BB 41, AR 274 ve PC boyarmaddelerinin UV-VIS spektrumları

Her bir boyarmaddenin 10 mg/l konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin UV-VIS Spektrofotometrede dalga boyu taraması yapılarak maksimum oranda ışım absorbladıkları dalga boyu (λ_{max}) Şekil 4.21'de görülmektedir. Her bir boyarmaddenin λ_{max} değerleri ve çeşitli özellikleri Çizelge 4.5' de verilmektedir.

Çizelge 4.5. BR 46, BB 41, AR 274, PC boyarmaddelerinin λ_{\max} değerleri ve çeşitli özellikleri.

Ticari Adı	Boyarmadde	Dalga Boyu λ (nm)	Renk	Fiziksel Durumu	Kodu
Astrazon Red FBL	C.I. Basic Red 46	529	Kırmızı	Toz	BR 46
Astrazon Blue FGGL	C.I. Basic Blue 41	570	Mavi	Toz	BB 41
Supranol Red 3BW	C.I. Acid Red 274	527	Kırmızı	Toz	AR 274
Procion Crimson H-EXLgran	—	516	Kırmızı	Granül	PC

Her bir boyarmaddenin çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin tespit edilen λ_{\max} değerinde okuma yapılarak çalışma eğrisi elde edildi. Tespit edilen bu çalışma eğrisi denklemi adsorpsiyon deneylerinde boyarmadde çözeltilerinin konsantrasyonlarını tespit etmek amacıyla kullanıldı (EK 7).

4. 13. BAZİK (KATYONİK) BOYARMADELERİN ORJİNAL VE AKTİF KİL ÜZERİNE ADSORPSİYONU

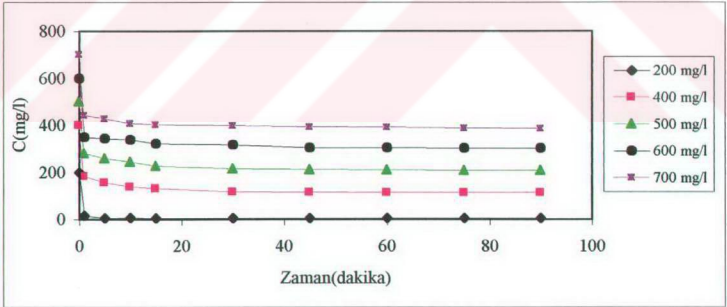
Basic Red 46 (BR 46) ve Basic Blue 41 (BB 41)'in hiçbir işleme tabii tutulmamış orijinal Ünye/Ordu bentoniti (ÜH01) üzerine adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelendi. Optimum şartlar altında Langmuir adsorpsiyon izotermi elde edilerek orijinal kilin her bir bazik boyarmaddeyi adsorplama kapasiteleri tespit edildi. Aynı şekilde en yüksek yüzey alanına sahip olan küttelece %40 asitle aktiflenmiş örnek(ÜA40) aktiflenmiş örnekler için optimum şartların belirlenmesi için deneysel çalışmalarda kullanıldı. Belirlenen bu optimum şartlar altında, küttelece %10, %20, %30, %40, %50, %60 H₂SO₄ ile aktiflendirilmiş örneklerin (ÜA10, ÜA20, ÜA30, ÜA40, ÜA50, ÜA60) BR 46 ve BB 41'i adsorplamasında Langmuir izoterminden yararlanılarak adsorpsiyon sabitleri bulunmuş ve her bir örneğin BR 46 ve BB 41'i adsorplama kapasiteleri tespit edilmiştir.

4.13.1. Basic Red 46 (BR 46) Boyarmaddesinin Orijinal Kil (ÜH01) ve Aktif Kil (ÜA40) Üzerine Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametreler

BR 46'nın orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, partikül boyutu, karıştırma hızı, kil miktarı, sıcaklık ve pH'nın etkisi araştırılarak optimum şartlar belirlenmiştir.

4. 13.1.1. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi

BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonu oldukça kısa sürede gerçekleşmektedir (Şekil 4. 22). Başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonu, zaman arttıkça düşmektedir. Bu durum 30. dakikaya kadar devam etmekte bundan sonra ise her farklı başlangıç konsantrasyonunda da sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 4. 22.). Bu durum boyarmadde konsantrasyonuna bağlı olmaksızın 30. dakikada dengeye ulaşıldığını göstermektedir. Ancak, başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonu arttıkça çözültide kalan boyarmadde konsantrasyonu da artmaktadır ve çözültiden giderilen boyarmadde %'si azalmaktadır (Çizelge 4.6.).



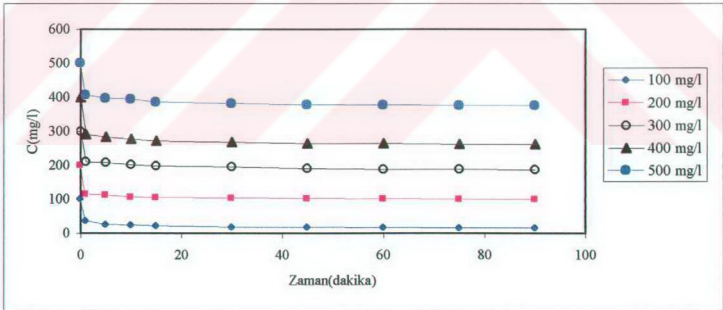
Şekil 4.22. BR 46'nın farklı başlangıç konsantrasyonlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla konsantrasyon değişimi (pH = 4, T = 30 °C, m = 1 gram orijinal kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, 0 < dp ≤ 45µm).

* dp = tanecik çapı (µm)

Çizelge 4.6. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi ($pH = 4$, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 1$ gram orijinal kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45\mu\text{m}$)

C_0 (mg/l)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
200	5,61	194,39	194,39	97,20
400	111,79	288,21	288,21	72,05
500	206,05	293,95	293,95	58,79
600	302,01	297,99	297,99	49,67
700	389,50	310,50	310,50	44,35
800	386,31	313,69	313,69	39,21
900	598,92	301,08	301,08	33,45

BR 46'nın orijinal kilde olduğu gibi aktif kil üzerine adsorpsiyonu da oldukça kısa sürede gerçekleşmektedir. Aktif kil-boyarmadde karışımında, karışımın devam etmesiyle ilerleyen zaman içerisinde başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonunun düştüğü ve 30. dakikada sabit kaldığı saptanmıştır (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. BR 46'nın farklı başlangıç konsantrasyonlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla konsantrasyon değişimi ($m = 1$ gram aktif kil/l, $pH = 4$, Karıştırma hızı = 500 rpm, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0 < dp \leq 45\mu\text{m}$)

Çizelge 4.7. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde Giderimi ($m = 1$ gram aktif kil/l, $pH = 4$, Karıştırma hızı = 500 rpm, $T = 30$ °C, $0 < dp \leq 45\mu m$).

C_0 (mg/l)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
100	14,74	85,26	85,26	85,26
200	98,87	101,13	101,13	50,56
300	186,97	113,03	113,03	37,67
400	261,74	138,26	138,26	34,56
500	375,30	124,70	124,70	24,94
700	570,90	129,10	129,10	15,01
800	685,20	114,80	114,80	14,35

Dengeye ulaşma süresi boyarmadde konsantrasyonundan bağımsızdır. Ancak orijinal kilde olduğu gibi başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonunun artışıyla çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu da artmakta ve çözeltiden giderilen boyarmadde %'si azalmaktadır.

Başlangıç konsantrasyonunun artışıyla birim miktar kilin adsorpladığı boyarmadde miktarının arttığı adsorplama kapasitesi değerlerinin de artmasından anlaşılmaktadır. Bu artış belirli bir konsantrasyona kadar devam edip daha yüksek konsantrasyonlarda ise adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü görülmektedir.

Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında, orijinal kil ve aktif kilin adsorplama kapasiteleri ve boyarmadde giderim %'leri karşılaştırıldığında orijinal kil örneğindeki daha yüksek olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.6 - Çizelge 4.7).

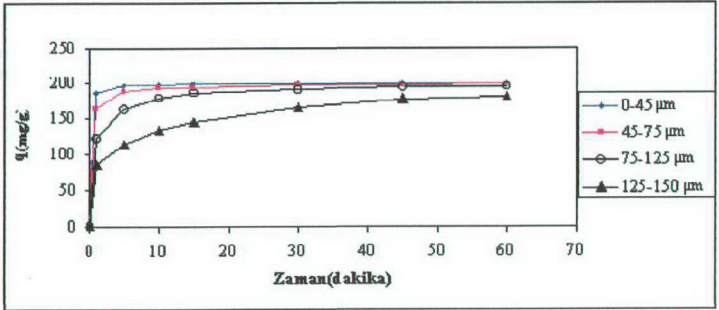
Bütün boyarmadde çözeltilerinin düşük konsantrasyonlarında daha güçlü adsorpsiyona uğradığı görülmektedir. Düşük konsantrasyonlarda görülen yüksek adsorpsiyon oranı ve verimi, düşük boyarmadde konsantrasyonlarında boya moleküllerinin aktivitelevlerinin arttığı bunun da bu şartlarda daha serbest ettikleri şeklinde açıklamak mümkündür. Orta ve yüksek konsantrasyonlarda görülen boyarmadde giderim oranının rölatif olarak düşüşü ise yüksek konsantrasyonlarda

boyarmadde moleküllerinin serbest edemediklerini ve bu nedenle de adsorbent yüzeyine taşınmalarının zorlaşmasındandır[2].

4. 13. 1. 2. Tane boyutunun etkisi

Orijinal ve aktive edilmiş kil (ÜA40) kilin elenmesi sonucunda $0 < dp \leq 45$ μm , $45 \leq dp \leq 75$ μm , $75 < dp \leq 125$ μm , $125 < dp \leq 150$ μm boyut aralıklarındaki fraksiyonlar elde edildi (dp = tanecik çapı (μm)). Farklı boyut aralıklarında elde edilen bu 4 fraksiyon, BR 46'nın adsorpsiyonunda partikül boyutunun etkisini incelemek için kullanıldı.

Orijinal kilin partikül boyutunun (çapının) artmasıyla BR 46'ı adsorplama kapasitesinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.24). Çözeltide kalan BR 46 boyarmadde konsantrasyonunun da arttığı görülmektedir (Çizelge 4.8.). BR 46'nun başlangıç konsantrasyonunun 400mg/l olduğu durumda en küçük boyut aralığına sahip olan $0 < dp \leq 45$ μm fraksiyonunun 2 g kil /l boyarmaddesinin giderdiği boyarmadde miktarının 396,68 mg/l'iken aynı miktardaki orijinal kilin $125 < dp \leq 150$ μm boyut aralığındaki fraksiyonunda ise 361,33 mg/l boyarmadde giderdiği görülmektedir. Bu şartlardaki boyarmadde gideriminin yüzdesi ise % 99,17'den % 90,33'e düştüğü görülmektedir. Bu durum, aynı miktarda, farklı partikül çaplarındaki taneciklerin tanecik çapı küçüldükçe toplam dış yüzey alanının artması ve bu nedenle boyarmadde moleküllerinin daha fazla dış yüzeyde tutunabilmesiyle açıklanabilir [51, 52, 61].

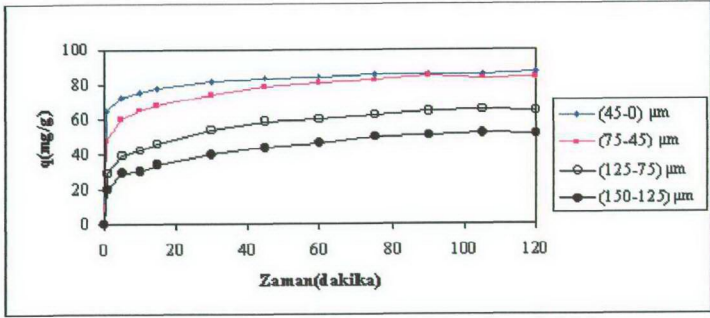


Şekil 4.24. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda adsorplama kapasitesinin(q) farklı partikül boyutu ile değişimi ($C_0 = 400$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, m = 2 gram orijinal kil/l)

4 farklı boyut aralığındaki bu orijinal kil örneklerinin adsorplama kapasiteleri incelendiğinde, partikül boyutu arttıkça adsorplama kapasitesinin (q) de azaldığı görülmektedir (Şekil 4.24). $0 < dp \leq 45$ µm boyut aralığında adsorplama kapasitesi 198,34 mg/g iken $125 < dp \leq 150$ µm boyut aralığında ise adsorplama kapasitesi 180,67 mg/g değerine düşmektedir (Çizelge 4.8.).

Çizelge 4.8. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 400$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C Karıştırma Hızı = 500 rpm, m = 2 gram orijinal kil/l).

Partikül Boyutu (µm)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
$0 < dp \leq 45$	3,32	396,68	198,34	99,17
$45 \leq dp \leq 75$	5,18	394,82	197,41	98,71
$75 \leq dp \leq 125$	9,76	390,24	195,12	97,56
$125 \leq dp \leq 150$	38,67	361,33	180,67	90,33



Şekil 4.25 BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda adsorplama kapasitesinin farklı partikül boyutu ile değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı=500 rpm, m = 2 gram aktif kil/l)

Farklı partikül boyutlarındaki aktifleştirilmiş kil örneklerinin BR 46'ya adsorplama kapasiteleri de partikül boyutu arttıkça azalmaktadır (Şekil 4.25, Çizelge 4.9)[51, 52, 61].

BR 46'nın başlangıç konsantrasyonu 200 mg/l olduğu durumda $0 < dp \leq 45$ µm fraksiyonunun 2 g aktif kil /l'sinin giderdiği boyarmadde miktarının 173,21 mg/l' iken aynı miktardaki aktif kilin $125 < dp \leq 150$ µm fraksiyonunda ise 102,97 mg/l boyarmadde giderdiği görülmektedir. Bu şartlarda aktif kilin % boyarmadde gideriminin ise % 86,60'dan % 25,74'e düştüğü görülmektedir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 200$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, m = 2 gram aktif kil/l)

Partikül Boyutu (µm)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
$0 < dp \leq 45$	26,79	173,21	86,61	86,60
$45 \leq dp \leq 75$	32,72	167,28	83,64	41,82
$75 \leq dp \leq 125$	70,39	129,61	64,81	32,40
$125 \leq dp \leq 150$	97,03	102,97	51,49	25,74

Aktiflenmiş kilin bu 4 farklı boyut aralığındaki kil örneklerinin adsorplama kapasiteleri incelendiğinde ise orijinal kil örneğinkine benzer olarak partikül boyutunun artmasıyla adsorplama kapasitesinin (q) azaldığı görülmektedir. $0 < dp \leq 45 \mu\text{m}$ boyut aralığında adsorplama kapasitesi 86,61 mg/g iken $125 < dp \leq 150 \mu\text{m}$ boyut aralığında ise adsorplama kapasitesinin 51,49 mg/g değerine düştüğü görülmektedir (Çizelge 4.9)

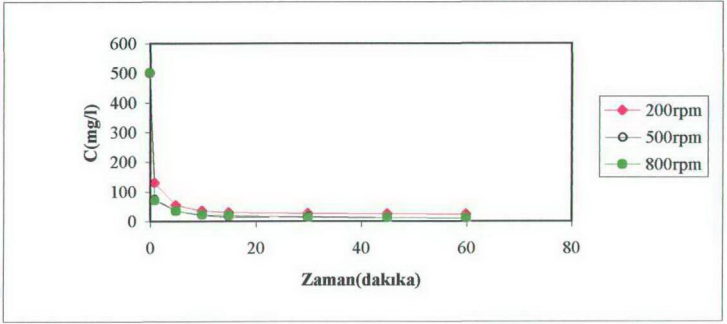
Farklı boyutlardaki orijinal ve aktif kilin adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi karşılaştırıldığında orijinal kilin BR 46'yı gidermede daha etkin olduğu görülmektedir.

En küçük tanecik boyutunun orijinal ve aktive edilmiş killerde en yüksek adsorplama kapasitesini sağlaması ve boyarmadde giderim %'sinin en yüksek olması nedeniyle $0 < dp \leq 45$ fraksiyonu optimum tanecik boyutu olarak tespit edilmiştir.

4. 13. 1. 3. Karıştırma hızının etkisi

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında karıştırma hızı 200, 500, 800 rpm (devir/dakika) olarak değiştirilip adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarının etkisi Şekil 4.26' de görülmektedir.



Şekil 4.26. BR 46'nun farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi ($m = 2$ g orijinal kil/l, $C_0 = 500$ mg/l, $pH = 4$, $T = 30$ °C, $0 < dp \leq 45$ μm).

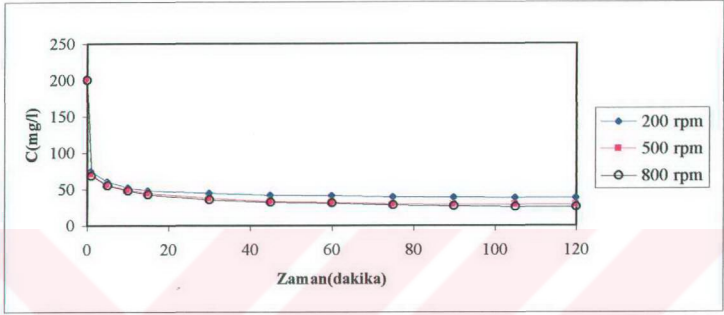
Başlangıçtaki BR 46 konsantrasyonu 500 mg/l olan BR 46 çözeltisi 2 g orijinal kil' si 200 rpm hızla karıştırıldığında çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu 23,65 mg/l iken, karıştırma hızı 500 rpm olduğunda çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu 10,62 mg/l' ye düşmektedir. Ancak karıştırma hızı 800 rpm'ye yükseldiğinde çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonunun 10,61 mg/l de sabit kaldığı görülmektedir. Bu durum, boyarmadde adsorpsiyonunu arttırmak için bu değerin üzerindeki hızlarda artık sonucun çok fazla değişmeyeceğini göstermektedir.

Çizelge 4.10. BR 46'nun farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi ($m = 2$ g orijinal kil/l, $C_0 = 500$ mg/l, $pH = 4$, $T = 30$ °C, $0 < dp \leq 45$ μm)

Karıştırma Hızı (rpm)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
200	23,65	476,35	238,18	95,27
500	10,62	489,38	244,69	97,87
800	10,61	489,39	244,70	97,88

500 ve 800 rpm karıştırma hızlarının orijinal kil için aynı adsorplama kapasiteleri sağlamaları nedeni ile çalışmalarda optimum karıştırma hızı 500 rpm olarak tespit edilmiştir.

BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda karıştırma hızının başlangıç boyarmadde konsantrasyonu giderimine etkisi orijinal kildeki duruma benzer sonuçlar vermiştir. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi Şekil 4.27'de görülmektedir.



Şekil 4.27. BR 46'nın farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi ($m = 2$ g aktif kil/l, $C_0 = 200$ mg/l, $pH = 4$, $T = 30$ °C, $0 < dp \leq 45$ μm).

BR 46 başlangıç konsantrasyonu 200 mg/l olduğunda karıştırma hızı 200 rpm iken çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu 38,27 mg/l iken karıştırma hızının 500 rpm ve 800 rpm yükseltilmesiyle çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu sırasıyla 28,72 mg/l ve 27,96 mg/l'dir. Karıştırma hızının artmasıyla çözeltiden giderilen boyarmadde % sinin arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.11. BR 46'nın farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi ($m = 2$ g kil, $C_0 = 200$ mg/l, $pH = 4$, $T = 30$ °C $0 < dp \leq 45$ μm).

Karıştırma Hızı (rpm)	C_{denge} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
200	38,27	161,73	80,87	80,87
500	28,72	171,28	85,64	85,64
800	27,96	172,04	86,02	86,02

Karıştırma hızının artmasıyla orijinal kil ve aktif kil üzerinde tutulan boyarmadde miktarının arttığı buna bağlı olarak da adsorplama kapasitelerinin (q) arttığı da görülmektedir(Çizelge 4.10-Çizelge 4.11).

Sonuçlar, karıştırma hızı arttığında orijinal kil ve aktif kilin her ikisinde de boyarmadde gideriminin bir miktar arttığını göstermektedir. Karıştırma hızı arttıkça boyarmadde giderim oranının artması adsorbent partiküllerini saran difüzyon tabakası kalınlığının azalmasından olabilir. 200 rpm’de bütün kil partikülleri henüz tam asılı halde değildir ve boyarmadde çözeltisi içinde uniform olarak karışmıştır. Bu nedenle de konsantrasyondaki azalma eğrisi diğer karıştırma hızlarından daha düşüktür. 200 rpm’nin üzerindeki hızlarda, karıştırma hızına bağlı olarak başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonu düşüşlerinde değişim gözlenir. Bu durumda partiküller tam süspansiyon olmuştur ve çözelti içerisinde tam olarak dağılmıştır[3, 9].

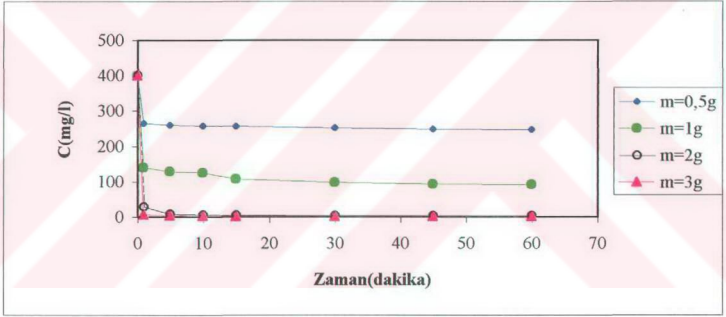
Adsorbent partikülleri bir sınır tabaka tarafından çevrelenirler ve adsorbentlere bir kesme kuvveti uygularlar. Karıştırma hızı arttıkça, bu sınır tabaka kalınlığı düşmektedir. Bu durumda boyarmadde iyonları bu sınır tabakayı aşmak için daha fazla dirence sahip olurlar [62].

Elde edilen deney sonuçlarına göre, karıştırma hızının 200 rpm’den 500 rpm’ye çıkartılması durumunda çözeltide kalan boyarmadde miktarında bir miktar da olsa azalma gözlemlendiği ancak karıştırma hızının 800 rpm’ye çıkartılması durumunda ise 500 rpm’ye göre çok fazla bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu sonuç, yüksek karıştırma hızlarında, boyarmadde çözeltisindeki boyarmadde moleküllerinin partikül yüzeyine transferinin film kalınlığı (sınır tabaka) ile çok fazla etkilenmediğini gösterir. Dış partikül yüzeyine sıvı film difüzyonu, negatif yüklü aktif kil ve pozitif yüklü bazik boyarmaddenin molekülleri arasında meydana gelen elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile meydana gelir[61]. Bu durum adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir.

4. 13. 1. 4. Kil miktarının etkisi

BR 46'nın orijinal kil ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda kil miktarının etkisini incelemek için 0,5; 1; 2; 3 gram kil/l kullanıldı.

BR 46'nın sabit başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında, orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı miktarda orijinal kil kullanılması durumunda zamanla başlangıç konsantrasyonundaki (400 mg/l) azalma gözlenmektedir (Şekil 4.28). Ancak bu farklı kil miktarlarında zamanla adsorplama kapasitesinin (q) değişimi incelendiğinde, 0,5 gram kil miktarı 1 gram'a arttırıldığında adsorplama kapasitesinde çok az bir artma görülmekte, kil miktarının daha da arttırılması durumunda adsorplama kapasitesinin azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.12.).



Şekil 4.28 BR 46'nın farklı miktarlardaki orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi ($C_0 = 400$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı=500 rpm, $0 < dp \leq 45$ μ m).

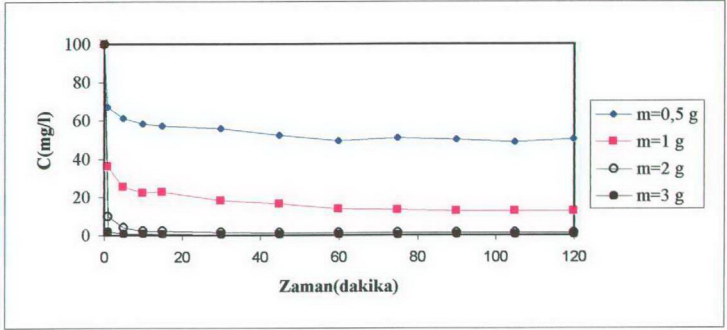
Farklı miktarlarda kil kullanılması durumunda BR 46'nın orijinal kil üzerinde adsorpsiyonu sonucu çözüldüğü giderilen boyarmadde %'si ve adsorplama kapasitesi Çizelge 4.12 de görülmektedir.

Çizelge 4.12. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 400 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 4$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < d_p \leq 45 \mu\text{m}$).

Orijinal Kil Miktarı(g)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
0,5	246,90	153,10	306,20	38,28
1	91,21	308,79	308,79	77,20
2	3,32	396,68	198,34	99,17
3	1,10	398,90	132,96	99,73

Orijinal kil miktarının 1 gram olması durumunda, BR 46'yı adsorplama kapasitesi en yüksek düzeyde olduğu için optimum kil miktarı 1 g olarak tespit edilmiştir.

BR 46'nın farklı miktarlardaki aktif kil üzerine adsorpsiyonunda düşük miktardaki adsorbent miktarı (0,5 g/l) rastgele adsorpsiyona neden olmaktadır. Bu durum, bazı boyarmadde moleküllerinin aktif kil üzerine zayıf adsorpsiyonuyla birlikte desorpsiyonun da meydana geldiğini düşündürmektedir. Adsorbent miktarı arttırıldığında adsorpsiyon eğrisi kararlı bir eğri durumunu almıştır. Ancak, adsorplama kapasitesi kil miktarı artarken azalmaya başlamıştır. Böyle bir durum çok çabuk meydana gelen elektrostatik adsorpsiyona benzerdir. Yani birim miktardaki kil başına adsorplanan boyarmadde miktarı düşmektedir. Yung-Chien ve ark. belirttiğine göre bu tip adsorpsiyon H-tipi adsorpsiyon (high affinity) olarak tanımlanmıştır[61] (Şekil 4.29, Çizelge 4.13)



Şekil 4.29. BR 46'nın farklı miktarlardaki aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi ($C_0 = 400 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 4$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, Karıştırma Hızı=500 rpm, $0 < d_p \leq 45 \text{ }\mu\text{m}$).

Çizelge 4.13. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonuna farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 4$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, Karıştırma Hızı=500 rpm, $0 < d_p \leq 45 \text{ }\mu\text{m}$).

Aktif Kil Miktarı(g)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
0,5	-	-	-	-
1	13,64	86,36	86,36	86,36
2	1,37	98,63	49,32	98,63
3	0,36	99,64	33,21	99,64

Aktif kil miktarının 0,5 gram olması durumunda çok iyi adsorplama olmadığını yani rastgele adsorplama (random adsorption) meydana geldiğinden en yüksek adsorplama kapasitesine sahip 1 gram aktif kil, BR 46'nın adsorpsiyonunda optimum kil miktarı olarak tespit edilmiştir.

4. 13. 1. 5. Sıcaklığın etkisi

Boyama ve terbiye işlemlerinin yapıldığı fabrikalar, atık sularını genellikle soğutulmaksızın alıcı ortama verirler. Atık su sıcaklığı, adsorpsiyon kapasitesini

olduğu kadar adsorpsiyon hızını da etkileyebilir. Bazı durumlarda sıcaklık etkisi olumlu yönde etkilediği gibi bazı durumlarda ise olumsuz yönde etkileyebilir[61].

BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda, çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.30' da görülmektedir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 30. dakikada her sıcaklıkta aynı konsantrasyonda dengeye ulaştığı görülmektedir. Ancak ilk 5. dakikaya kadar sıcaklık yükseldikçe çözeltide giderilen boyarmadde miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. Şekil 4.30' a göre 10 °C, 20 °C, 30 °C, 50 °C de ilk 5. dakikada çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonları sırasıyla 54,40; 46,42; 35,16; 27,31 mg/l'dir. Sıcaklık yükseldikçe çok kısa süre içerisinde adsorpsiyon gerçekleşmekte ancak zaman ilerledikçe denen bütün sıcaklıklarda hemen hemen aynı konsantrasyonlarda dengeye kalmaktadır. Çözeltideki % boyarmadde giderimi de hemen hemen denen bütün sıcaklıklarda aynıdır (Çizelge 4.14).

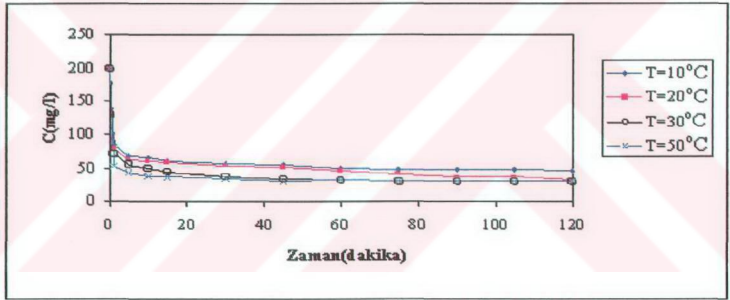


Şekil 4.30. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0= 500$ mg/l, $m=2$ gram orijina pH=4, karıştırma hızı=500 rpm, $0 < dp \leq 45$ μ m).

Çizelge 4.14. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesi ve % boyarmadde giderimi ($C_0= 500 \text{ mg/l}$, $m=2 \text{ gram}$ orijina $\text{pH}=4$, karıştırma hızı= 500 rpm , $0 < dp \leq 45 \text{ }\mu\text{m}$).

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
10	11,76	498,24	249,12	99,65
20	10,21	489,79	244,90	97,96
30	10,62	489,38	244,69	97,88
50	10,31	489,69	244,85	97,94

BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi Şekil 4.31'de görülmektedir. Sıcaklık arttıkça çözüldüden giderilen boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla birlikte adsorplama kapasitesi de artma eğilimindedir (Çizelge 4.15).



Şekil 4.31. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0= 200 \text{ mg/l}$, $m=2 \text{ gram}$ orijinal kil/ l , $\text{pH}=4$, karıştırma hızı= 500 rpm , $0 < dp \leq 45 \text{ }\mu\text{m}$).

Çizelge 4.15. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesi ve % boyarmadde giderimi ($C_0=200$ mg/l, $m=2$ gram aktif kil/l, $pH=4$, Karıştırma hızı= 500 rpm, $0 < dp \leq 45$ μm).

Sıcaklık (°C)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
10	46,29	153,71	76,86	76,86
20	31,97	168,03	84,02	84,02
30	28,72	171,28	85,64	85,64
40	28,66	171,34	85,67	85,67

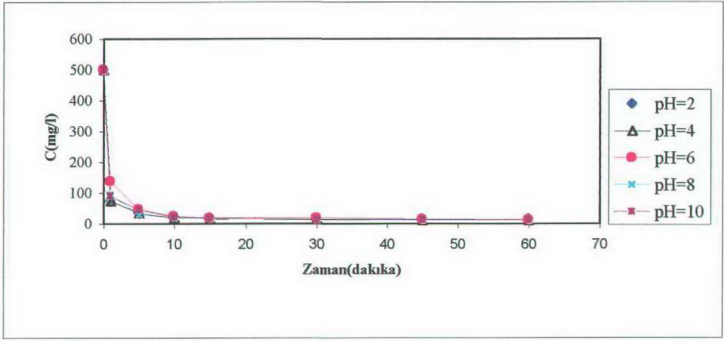
Sıcaklığın yükselmesiyle boyarmadde gideriminin %76,85'ten %85,67'e yükseldiği görülmektedir. Sıcaklıktaki bu artış kinetik enerjinin artmasına ve bu da adsorbanın hareketliliğinin artmasına neden olmaktadır. Bu sonuç, boyarmadde gideriminin artmasını da sağlamıştır [8].

BR 46'nın orijinal ve aktif kil örnekleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık değişimi adsorplama kapasitesi ve boyarmadde gideriminde çok büyük değişim meydana getirmemiştir. Bu nedenle optimum sıcaklık, minimum enerji gerektirmesi bakımından 30 °C olarak seçilmiştir.

BR 46'nın orijinal kil ve aktif kil örnekleri üzerine adsorpsiyonunun düşük sıcaklıklarda meydana geldiğini göstermektedir. Bu sonuç boyarmadde gideriminde fiziksel adsorpsiyonun etkili olduğunu göstermektedir.

4. 13. 1. 6. pH' nın etkisi

BR 46'nın orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda, boyarmadde çözeltilerinin pH'sı 2, 4, 6, 8, 10 olarak ayarlanıp adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.32. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç konsantrasyonunun değişimi ($C_0 = 500$ mg/l, $m = 2$ gram kil orijinal kil/l, $T = 30$ °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < d_p \leq 45$ μ m).

Çizelge 4.16. BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi ($C_0 = 500$ mg/l, $m = 2$ gram orijinal kil/l, $T = 30$ °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < d_p \leq 45$ μ m).

pH	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
2	10,60	489,40	244,70	97,88
4	10,62	489,38	244,69	97,88
6	11,05	488,95	244,48	97,79
8	13,20	486,80	243,40	97,36
10	15,22	484,78	242,39	96,96

BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda pH'nın yükselmesiyle çözeltiden giderilen boyarmadde miktarının azda olsa azaldığı ve buna bağlı olarak da adsorplama kapasitesinin de bir miktar azaldığı görülmektedir (Şekil 4.32, Çizelge 4.16).

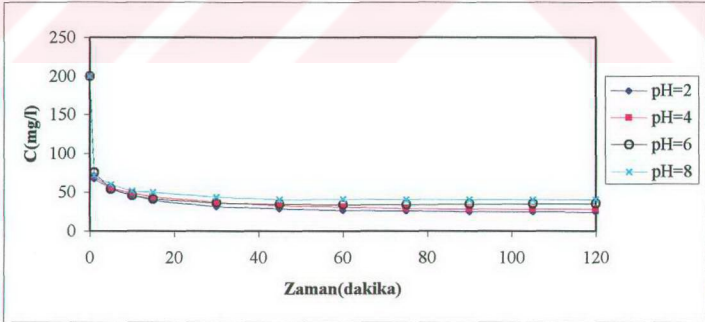
Zeta potansiyel (elektrokinetik potansiyel) kil/su sisteminin stabilitesini belirleyen önemli bir faktördür. Zeta potansiyel tanecik ile taneciği çevreleyen sıvı arasında gelişigüzel bir düzlemde meydana gelen elektriksel bir potansiyeldir. Zeta potansiyel kil/su sisteminin pH'nın azalması ile azalmaktadır. Yani sistemin zeta potansiyeli asit ilavesi ile azalmaktadır. Çünkü zıt yüklü iyonlar dağılık çift

tabakaya doğru hareket ederler. Asit aynı zamanda kil yüzeyindeki Ca, Fe, Al, gibi kationların sıvı ortama çıkmalarını sağlarlar. Elektrolitin etkisini sadece hidrojen iyonları değil aynı zamanda kil yüzeyinden ayrılan kationlar da belirler.

Kil/su sisteminin pH'nın artması çözültedeki anyonların ve OH⁻ iyonlarının artmasına neden olurlar. Böylece, kil minerali yüzeyindeki katyon yoğunluğu azalır. Kil minerali yüzeyindeki negatif yükü örtmek için daha kalın bir katyon tabakasına ihtiyaç vardır. Dolayısıyla, kil minerali etrafındaki çift tabaka kalınlığı artar[22].

Ancak genel olarak bu değişimlerin çok az olduğu göz önüne alınarak BR 46'nın orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda pH'nın sonucu çok etkilemediği sonucuna varılmıştır.

BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda pH'nın yükselmesiyle boyarmadde gideriminin daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.33). Bu sonuç literatür verileri ile uyum içindedir[22]. Boyarmadde çözeltisinin pH'sı 2 olduğunda çözültide kalan boyarmadde miktarı 26,32 mg/l iken, pH = 8 olduğunda çözültide kalan boyarmadde miktarı 40,79 mg/l ye yükselmektedir (Çizelge 4.17).



Şekil 4.33. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi (Co = 200 mg/l, m = 2 gram aktif kil / l, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, 0 < dp ≤ 45 µm)

Çizelge 4.17. BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi($C_0=200$ mg/l, $m = 2$ gram aktif kil/l, $T=30$ °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45\mu\text{m}$).

pH	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
2	26,32	173,68	86,84	86,84
4	26,74	173,26	86,63	86,63
6	35,10	164,90	82,45	82,46
8	40,79	159,21	79,61	79,61

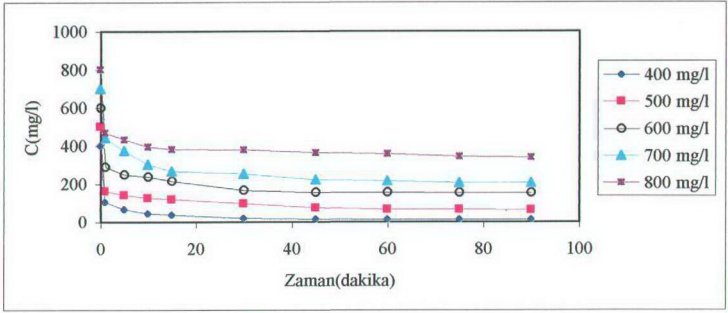
Orijinal kil ve aktif kil ile BR 46'nın adsorpsiyonla gideriminde, pH'nın çok etkili olmadığı tespit edilmiştir. Çok düşük ve yüksek pH değerlerinde boyarmadde yapısının değiştiği gözlemlendiğinden, optimum pH=4 olarak seçilmiştir.

4. 13. 2. Basic Blue 41 (BB 41) Boyarmaddesinin Orijinal Kil (ÜH01) ve Aktif Kil (ÜA40) Üzerine Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametreler

BB 41' in orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, partikül boyutu, karıştırma hızı, kil miktarı, sıcaklık ve pH'nın etkisi incelenerek optimum şartlar belirlenmiştir.

4.13.2.1. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi

BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonu çok kısa sürede gerçekleşmektedir. Başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonu, zamanla düşmekte ve 45. dakikada dengeye ulaşmaktadır (Şekil 4.34). Farklı başlangıç konsantrasyonlarında da 45. dakikadan sonrada dengeye ulaşıldığı için artık konsantrasyonda düşüş gözlenmemektedir. Ancak başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arttıkça çözültide kalan boyarmadde konsantrasyonu da artmakta ve boyarmadde çözültisinden giderilen (adsorplanan) boyarmadde %'si azalmaktadır (Çizelge 4.18).

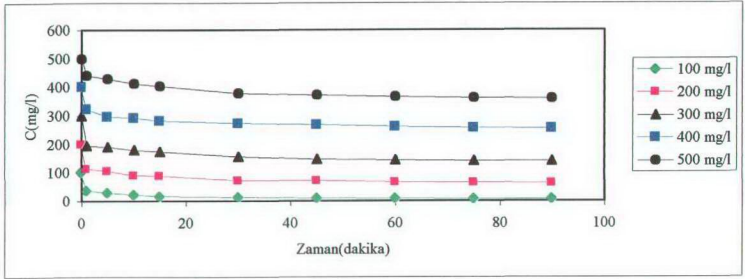


Şekil 4.34. BB 41'in farklı başlangıç konsantrasyonlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi (pH = 4, T = 30 °C, m = 1 gram orijinal kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, 0 < dp ≤ 45µm)

Çizelge 4.18. BB 41'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi (pH = 4, T = 30 °C, m = 1 gram orijinal kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, 0 < dp ≤ 45µm)

C ₀ (mg/l)	C _{kalan} (mg/l)	C _{giderilen} (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
400	10,24	389,76	389,76	97,44
500	61,59	438,41	438,41	87,68
600	153,34	446,66	446,66	74,44
700	204,04	495,96	495,96	70,85
800	336,69	463,31	463,31	57,91

BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonu da oldukça kısa sürede gerçekleşerek dengeye ulaşmaktadır. Aktif kil-boyarmadde karışımında karışımın devam etmesiyle ilerleyen zaman içerisinde başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonu azalarak 45. dakikada dengeye ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.35).



Şekil 4.35. BB 41'in farklı başlangıç konsantrasyonlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla konsantrasyon değişimi (pH = 4, T = 30 °C, m = 1 gram orijinal kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45 \mu\text{m}$)

Başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonu arttıkça dengeye ulaşıldıktan sonra çözeltilde kalan boyarmadde konsantrasyonu artmakta boyarmadde çözeltilisinden giderilen boyarmadde %'si de azalmaktadır (Şekil 4.35, Çizelge 4.19).

Çizelge 4.19. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonunda % boyarmadde giderimi (pH = 4, T = 30 °C, m = 1 gram aktif kil/l, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45 \mu\text{m}$).

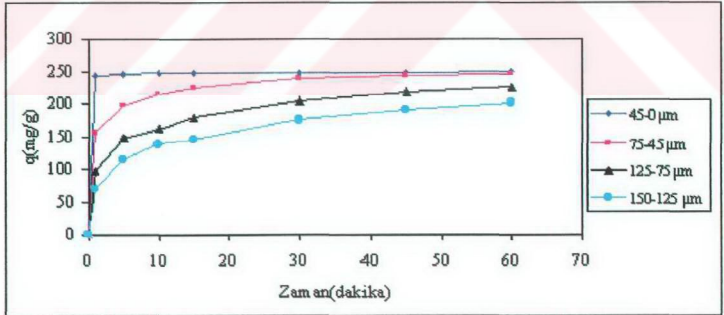
Co (mg/l)	C _{denge} (mg/l)	C _{giderilen} (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
100	6,27	93,73	93,73	93,73
200	61,28	138,72	138,72	69,35
300	140,25	159,75	159,75	53,25
400	254,15	145,85	145,85	36,46
500	360,02	139,98	139,98	27,99

Orijinal kil ve aktif kilin sabit miktarları, farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BB 41 çözeltileriyle karıştırıldığında, adsorplama kapasitesi belirli bir konsantrasyona kadar yükselip maksimum düzeye ulaşmış daha sonraki konsantrasyon artışlarında ise azalma gözlenmiştir. BB 41'in orijinal kil örneğiyle adsorpsiyonunda en yüksek adsorplama kapasitesine 700 mg/l'de ulaşılırken, aktif kilde ise optimum konsantrasyon 300 mg/l' olarak tespit edilmiştir.

4. 13. 2. 2. Partikül boyutunun etkisi

Orijinal ve aktif kilin, $0 < dp \leq 45 \mu\text{m}$, $45 \leq dp \leq 75 \mu\text{m}$, $75 \leq dp \leq 125 \mu\text{m}$, $125 \leq dp \leq 150 \mu\text{m}$ boyut aralıklarındaki 4 fraksiyon, BB 41'in adsorpsiyonunda partikül boyutunun etkisini incelemek amacı ile kullanıldı.

Orijinal kilin partikül boyutunun artmasıyla çözültide kalan BB 41 boyarmadde konsantrasyonunun arttığı görülmektedir (Şekil 4.36, Çizelge 4.20). En küçük boyut aralığındaki fraksiyon olan $0 < dp \leq 45 \mu\text{m}$ fraksiyonunun 1 gram'ı BB 41'in başlangıç konsantrasyonunun 500 mg/l olması durumunda 496,95 mg/l boyarmadde giderirken, boyarmadde giderim oranı % 99,39'dur. Orijinal kilin $125 \leq dp \leq 150 \mu\text{m}$ boyut aralığındaki fraksiyonu, aynı başlangıç konsantrasyonunda 401,64 mg/l boyarmadde giderebilmekte ve boyarmadde giderimi % 80,33'e düşmektedir. Partikül boyutu daha büyük olduğu için aynı miktar kil başına yüzey alanı azalmakta ve bu da kilin boyarmaddeyi tutabileceği yüzeyleri azaltmaktadır. Bu nedenle de, partikül boyutu arttıkça kilin adsorplama kapasitesi de (q) azalmaktadır (Şekil 4.36-Çizelge 4.20).

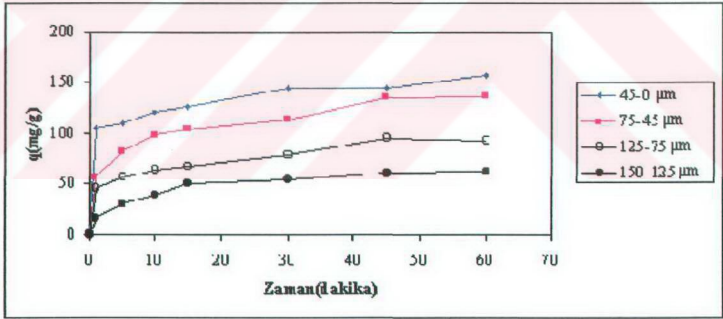


Şekil 4.36. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda adsorplama kapasitesinin (q) farklı partikül boyutu ile değişimi ($C_0 = 500 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 4$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $m = 1 \text{ gram}$ orijinal kil/l).

Çizelge 4.20. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 500$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, m = 1 gram orijinal kil/l)

Partikül Boyutu (μm)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
$0 < dp \leq 45$	3,05	496,95	496,95	99,39
$45 \leq dp \leq 75$	8,06	491,94	491,94	98,39
$75 \leq dp \leq 125$	47,11	452,89	452,84	90,57
$125 \leq dp \leq 150$	98,36	401,64	401,64	80,33

Aktiflenmiş kilin de partikül boyutu arttıkça çözeltide kalan BB 41 boyarmadde konsantrasyonu artmaktadır. BB 41'in başlangıç konsantrasyonu 300 mg/l olarak hazırlandığında aktif kilin 1 g/l'sinin, $0 < dp \leq 45$ μm fraksiyonu 156,05 mg/l boyarmadde giderirken, boyut aralığı $125 \leq dp \leq 150$ olduğunda ise 62,55 mg/l boyarmadde gidermektedir. Bu boyut aralıklarındaki aktif kil fraksiyonları tarafından BB 41'in giderim %'si 52,01'den % 20,85'e düşmektedir (Şekil 4.37, Çizelge 4.21).



Şekil 4.37. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda adsorplama kapasitesinin (q) farklı partikül boyutu ile değişimi ($C_0 = 300$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, m = 1 gram aktif kil/l).

Çizelge 4.21. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 300 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 4$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $m = 1 \text{ gram aktif kil/l}$)

Partikül Boyutu (μm)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
$0 < dp \leq 45$	143,95	156,05	156,05	52,02
$45 \leq dp \leq 75$	164,17	135,83	135,83	45,28
$75 \leq dp \leq 125$	207,04	92,96	92,96	30,99
$125 \leq dp \leq 150$	237,45	62,55	62,55	20,85

Aktif kilin partikül boyutunun artmasıyla da adsorplama kapasitesi zamanla düşmektedir (Şekil 4.37). $0 < dp \leq 45 \mu\text{m}$ boyut aralığındaki fraksiyonun BB 41'i adsorplama kapasitesi $156,05 \text{ mg/g}$ iken, $125 \leq dp \leq 150 \mu\text{m}$ fraksiyonunun adsorplama kapasitesi $62,555 \text{ mg/g}$ 'a düşmektedir (Çizelge 4.21).

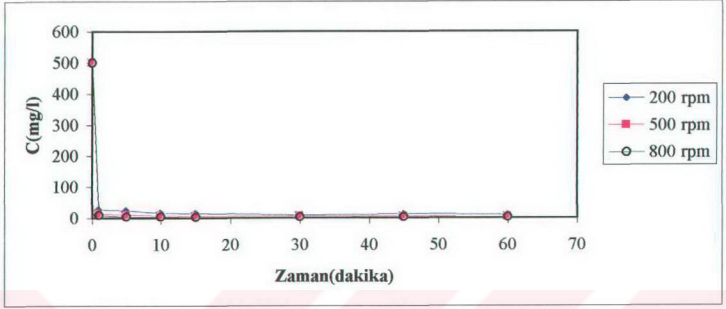
Orijinal ve aktif kil örneklerinin herikisinde de tanecik boyutu arttıkça adsorplanan BB 41 miktarı azalmaktadır. Bu kil örnekleri için en yüksek adsorplama kapasitesi $0 < dp \leq 45 \mu\text{m}$ fraksiyonunda elde edildiğinden optimum partikül boyutu olarak kabul edilmiştir.

4. 13. 2. 3. Karıştırma hızının etkisi

BB 41'in orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisini tespit etmek amacı ile 200, 500, 800 rpm (devir/dk) hızları çalışılmıştır.

BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarının etkisi Şekil 4.38' de verilmiştir. BB 41 başlangıç konsantrasyonunun 500 mg/l iken, karıştırma hızı 200 rpm olduğunda çözültide kalan boyarmadde konsantrasyonu $9,75 \text{ mg/l}$, karıştırma hızı 500 rpm olduğunda ise çözültide kalan boyarmadde konsantrasyonu $3,05 \text{ mg/l}$ 'ye düşmektedir. Karıştırma hızı 800 rpm'ye yükseltildiğinde çözültide kalan boyarmadde konsantrasyonu da $2,87 \text{ mg/l}$ olmaktadır. 500 rpm ve 800 rpm karıştırma hızlarında boyarmadde giderim yüzdesi

yaklaşık olarak aynıdır. Bu nedenle orijinal kille BB 41 adsorpsiyonunda optimum karıştırma hızı olarak 500 rpm olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.38, Çizelge 4. 22).

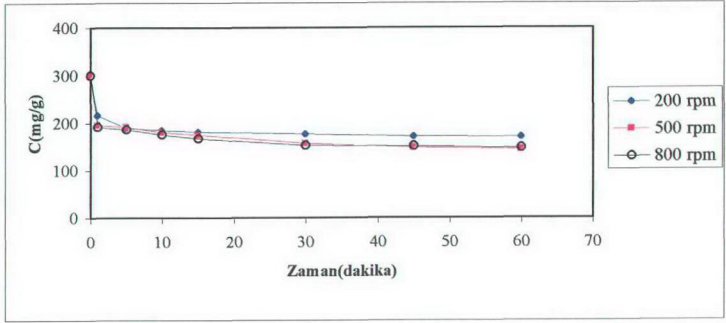


Şekil 4.38. BB 41'in farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi ($C_0 = 500$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, m = 2 g orijinal kil/l, $0 < dp \leq 45$ μ m)

Çizelge 4.22. BB 41'in farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyon ve % boyarmadde giderimi ($C_0 = 500$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, m = 2 g orijinal kil/l, $0 < dp \leq 45$ μ m)

Karıştırma Hızı (rpm)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
200	9,75	490,25	245,13	98,05
500	3,05	496,95	248,48	99,39
800	2,87	497,13	248,57	99,43

BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon üzerine karıştırma hızının etkisi incelendiğinde orijinal kildeki sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39. BB 41'in farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun değişimi ($C_0 = 300$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, m = 2 g aktif kil /L, $0 < dp \leq 45$ μ m)

Karıştırma hızının artmasıyla aktif kil ile çözeltiden giderilen boyarmadde miktarı artmakta, belirli bir karıştırma hızından sonra da sabit kalmaktadır (Çizelge 4.23). Karıştırma hızının artmasıyla çözeltiden giderilen boyarmadde %'si de artmaktadır.

Çizelge 4.23. BB 41'in farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi ($C_0 = 300$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, m = 1 g aktif kil/l, $0 < dp \leq 45$ μ m)

Karıştırma Hızı (rpm)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
200	169,36	130,64	130,64	43,55
500	143,95	156,05	156,05	52,02
800	142,47	157,53	157,53	52,51

Karıştırma hızının artmasıyla orijinal kil ve aktif kil üzerinde tutulan boyarmadde miktarının arttığı buna bağlı olarak da adsorplama kapasitelerinin de (q) arttığı görülmektedir (Çizelge 4.22-Çizelge 4.23).

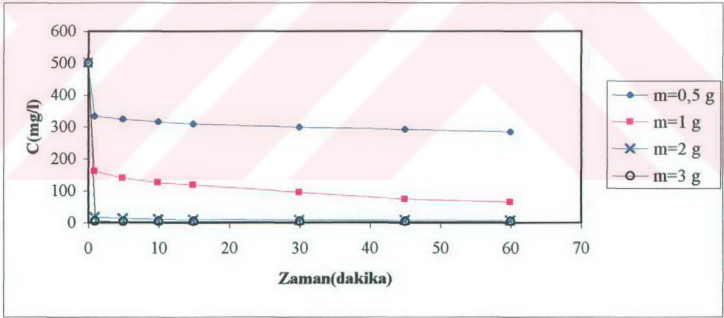
Genel olarak, BB 41'in orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda karıştırma hızı arttıkça çözeltiden giderilen boyarmadde miktarı da artmaktadır.

Karıştırma hızının artması adsorbent partikülleri yüzeyinde meydana gelen sınır tabaka kalınlığını düşürdüğünden, adsorplama miktarını da arttırmaktadır[62].

4. 13. 2. 4. Kil miktarının etkisi

Orijinal kil ve aktif kilin, BB 41'i adsorpsiyonu üzerine kil miktarının etkisini tespit etmek için; 0,5; 1; 2; 3 gram kil/l kullanıldı.

BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda sabit konsantrasyonda birim litre hacim boyarmadde başına kullanılan kil miktarı arttırıldıkça çözeltide dengede kalan boyarmadde miktarı azalırken, giderilen boyarmadde konsantrasyonu artmaktadır (Şekil 4.41). Orijinal kil miktarı 0,5 g/l'den 1 g/l'ye yükseltildiğinde BB 41'i adsorplama kapasitesinde artış gözlenirken, orijinal kil miktarı arttırılmaya devam edildiğinde adsorplama kapasitesinde de düşüş gözlenmektedir (Şekil 4.40, Çizelge 4.24).



Şekil 4.40. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarında başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0 = 500$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$).

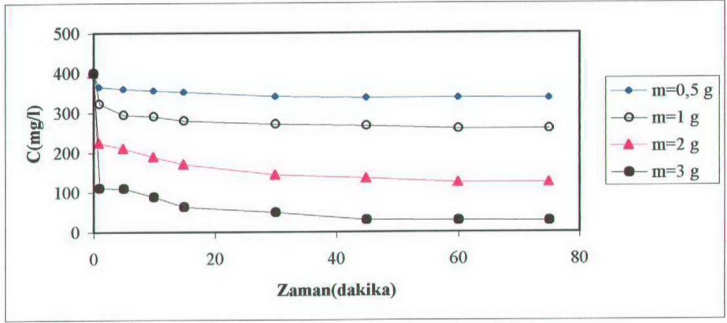
Çizelge 4.24. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 500$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < d_p \leq 45$)

Aktif Kil Miktarı (g)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
0,5	282,10	217,90	435,80	43,58
1	63,01	436,99	436,99	87,40
2	5,27	494,73	247,37	98,95
3	0,01	499,99	166,66	99,99

Orijinal kil miktarı arttırıldıkça boyarmadde giderim yüzdesinin de arttığı gözlenmektedir (Çizelge 4.24.). Fakat adsorpsiyon işlemlerinde amaç en düşük miktardaki adsorplayıcıyla en yüksek adsorplama kapasitesi elde etmek olduğu için adsorplama kapasitesine göre optimum değerler tespit edilmiştir [41].

BR 46'nın orijinal kil ile adsorpsiyonunda en yüksek adsorplama kapasitesi 1 gram kil/l kullanıldığında elde edildiği için adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesinde ve adsorpsiyon kapasitesinin tespit edilmesinde bu miktar kullanılmıştır.

BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda da kil miktarı arttırıldıkça çözelti ortamında kalan boyarmadde konsantrasyonunun azaldığı buna bağlı olarak da giderilen boyarmadde miktarının arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.41). Orijinal kildeki sonuçlara benzer olarak kil miktarı 0,5 g/l'den 1 g/l'ye çıktığında adsorplama kapasitesi yükselmiş bu değerden sonraki artışlarda ise adsorplama kapasitesinin düştüğü görülmüştür. Aktif kil miktarı arttırıldıkça ortamda giderilen boyarmadde %'sinde artış gözlenmiştir(Çizelge 4.25).



Şekil 4.41. BB 41'in farklı miktarlardaki aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi ($C_0 = 400$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$)

Çizelge 4.25. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı aktif kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 400$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$)

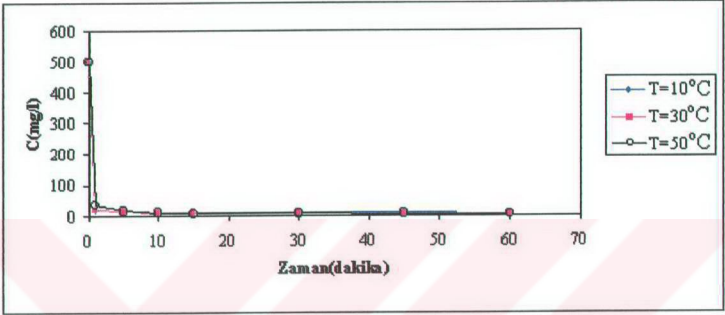
Aktif Kil Miktarı (g)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
0,5	336,01	63,99	127,98	16,00
1	259,03	140,97	140,97	35,24
2	123,47	276,53	138,27	69,13
3	27,89	372,11	124,04	93,03

Aktif kil miktarının artırılmasıyla yapılan deney sonuçlarına göre en yüksek adsorplama kapasitesi 1 gram/l kil kullanıldığında elde edildiği için bu miktar optimum kil miktarı olarak kabul edilmiştir.

4. 13. 2. 5. Sıcaklığın etkisi

BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın boyarmadde giderimine etkisi Şekil 4.42' de görülmektedir. Sıcaklığın artışıyla orijinal kilin BB 41'i adsorplama miktarı çok fazla değişmemektedir. (Çizelge 4.26).

BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın boyarmadde giderimine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin çok fazla olmadığı görülmektedir (Şekil 4.43). 10 °C, 30 °C ve 50 °C deki boyarmadde giderim oranları hemen hemen birbirine yakındır (Çizelge 4.26) .



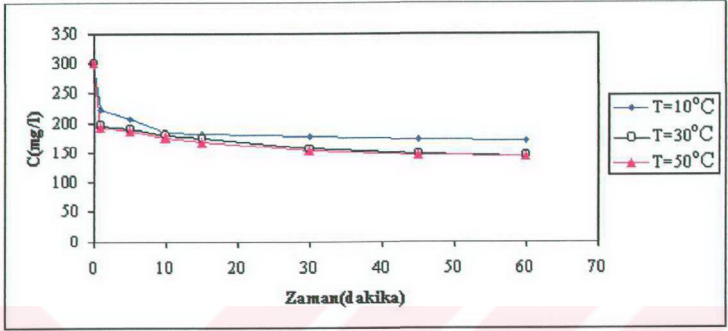
Şekil 4.42. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0= 500$ mg/l, $m=2$ gram orijinal kil/l, $pH=4$, karıştırma hızı= 500 rpm, $0 < dp \leq 45$ μm).

Çizelge 4.26. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesi ve % boyarmadde giderimi ($C_0= 500$ mg/l, $m= 2$ gram orijinal kil/l, $pH= 4$, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$).

Sıcaklık (°C)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
10	3,88	496,12	248,06	99,23
30	3,05	496,95	248,48	99,39
50	3,01	496,99	248,50	99,40

Aktif kil örneğinin farklı sıcaklıklardaki boyarmadde giderim %'si incelendiğinde aradaki fark çok büyük değildir. Başlangıç konsantrasyonu 300 mg/l olduğunda 10 °C' deki boyarmadde giderim %'si $43,50$ iken 50 °C de ise $52,38$ 'dir (Çizelge 4.27). Kil yüzeyi üzerindeki yükler ile boya iyonlarının yükleri arasındaki elektrostatik etkileşimin çok güçlü olması nedeniyle kısa bir süre içerisinde fiziksel

adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Bu nedenle de sıcaklık değişiminin adsorpsiyonu çok fazla etkilemediği saptanmıştır.



Şekil 4.43. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0=300$ mg/l, $m=1$ gram aktif kil/l, $pH=4$, karıştırma hızı=500 rpm, $0 < dp \leq 45$ μm).

Çizelge 4.27. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi ($C_0=300$ mg/l, $m=1$ gram aktif kil/l, $pH=4$, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$).

Sıcaklık (°C)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
10	169,49	130,51	130,51	43,50
30	143,95	156,05	156,05	52,02
50	142,87	157,13	157,13	52,38

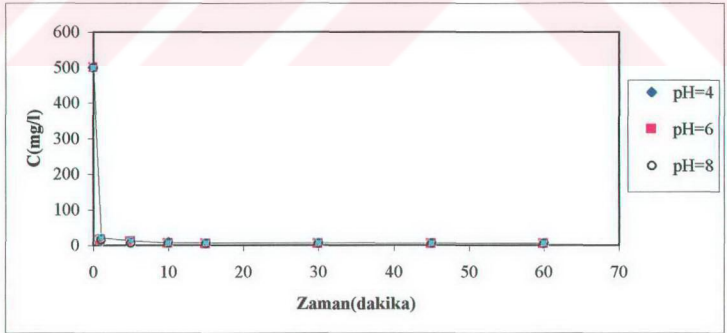
BR 46'nın aktif kil üzerine adsorpsiyonun sıcaklıkla çok fazla değişmediği saptanmıştır (Şekil 4.43, Çizelge 4.27).

Orijinal ve aktif kil BB 41'i adsorplamasında en uygun sıcaklık minimum enerji gerektirmesi nedeniyle 30 °C olarak saptanmıştır.

4. 13. 2. 6. pH'nun etkisi

BB 41'in orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda, boyarmadde çözeltisinin pH'sı 4, 6, 8, 10 değerlerine ayarlanarak adsorpsiyon üzerine pH'nun etkisi incelendi.

BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda pH'nun yükselmesiyle çözültide kalan boyarmadde miktarının çok fazla değişmediği fakat düşük pH'lardaki boyarmadde çözeltisinin ilk dakikalar içerisinde orijinal kil üzerinde tutulma eğiliminin daha fazla olduğu ve bu nedenle de ilk dakikalarda giderilen boyarmadde miktarının daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.44). pH 4 de 1. dakikada ortamda kalan boyarmadde konsantrasyonu 11,19 mg/l, pH = 10 olduğunda bu değer 21,23 mg/l değerine yükselmekte adsorpsiyon periyodu ilerledikçe her pH çözeltisi yaklaşık aynı konsantrasyonda dengeye ulaşmaktadır. Bu da her pH değerinde orijinal kilin BB 41'i adsorplama kapasitesinin yaklaşık aynı değerlerde olduğunu göstermiştir(Şekil 4.44, Çizelge 4.28). Benzer sonuçlar BR 46 boyarmaddesinin orijinal ve aktif kil örnekleri üzerine adsorpsiyonunda da saptanmıştır (Bölüm 4.13.1.6).

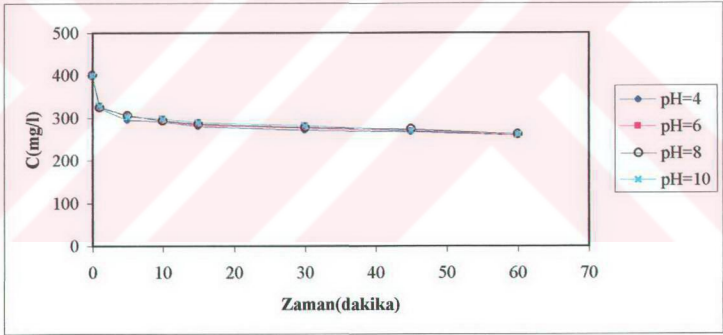


Şekil 4.44. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0 = 500$ mg/l, $m = 2$ gram orijinal kil/l, $T = 30$ °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$ μ m).

Çizelge 4.28. BB 41'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi ($C_0 = 500$ mg/l, $m = 2$ gram orijinal kil/l, $T = 30$ °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$ µm).

pH	C_{kalan} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
4	3,05	496,95	248,48	99,39
6	3,72	496,28	248,14	99,26
8	4,58	495,42	247,71	99,05
10	6,30	493,70	246,85	98,74

BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda da orijinal kildeki adsorpsiyona benzer sonuçlar elde edilmiştir. Denedeki boyarmadde konsantrasyonu ve adsorplama kapasitesi her pH'da hemen hemen aynı kalmıştır (Şekil 4.45-Çizelge 4.29).



Şekil 4.45. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda zamanla-konsantrasyon ilişkisi ($C_0 = 400$ mg/l, $m = 1$ gram kil/l, $T = 30$ °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$ µm).

Çizelge 4.29. BB 41'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi ($C_0 = 400$ mg/l, $m=1$ gram aktif kil/l, $T= 30$ °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45\mu\text{m}$).

pH	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
4	259,25	140,75	140,75	35,19
6	259,34	140,66	140,66	35,17
8	262,27	137,73	137,73	34,43
10	262,18	137,82	137,82	34,46

Orijinal kil ve aktif kilin BB 41'i gidermesi üzerine pH'nın etkisinin çok fazla olmadığı ancak düşük pH'larda ilk dakikalarda boyarmadde giderim yüzdesinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle her bir kil örneğinin BB 41'i adsorplamasında optimum pH=4 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak düşük pH'larda negatif kil yüzeyi ile asit ilavesi ile ortama katılan H^+ iyonlarının birbirlerini çekmeleri sonucunda daha etkin bir adsorpsiyon meydana geldiği saptanmıştır [22].

4.13.3. Adsorpsiyon İzotermi, Orijinal ve Aktiflenmiş Kil Örneklerinin Maksimum Adsorplama Kapasiteleri

BR 46'nın orijinal ve aktif kil örnekleri üzerine adsorpsiyon davranışlarının boyarmadde konsantrasyonu ile değişimini araştırmak için başlangıçta hazırlanan farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarındaki çözeltiler, 90 dk'lık bir adsorpsiyon periyodu boyunca kil örnekleri ile karıştırılmıştır. Dengeye ulaşıldıktan sonra adsorplanan miktar (q_{den}) ve dengeye ulaştıktan sonra çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu (C_{den}) elde edilmiştir.

BR 46'nın orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyon davranışı Langmuir izotermine uyum göstermektedir (Bölüm 2.9.1.1.). Bu durum, Langmuir modeline uyan boyarmaddeler için, orijinal ve aktif kil üzerindeki adsorpsiyonda tek tabaka adsorpsiyon oluşması, adsorbent-adsorban arasındaki etkileşimlerin adsorban-

adsorban arasındaki etkileşimlerden daha yüksek olması ile açıklanabilir(Şekil 4.46) [42].

Bölüm (2.9.1.1) de belirtilen eşitlik (2.6)'a göre Langmuir izoterm eşitliğini lineer şekli aşağıdaki gibidir;

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{Q^{\circ} \cdot b} + \frac{C_{den}}{Q^{\circ}}$$

q_{den} = Birim kil gramı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)

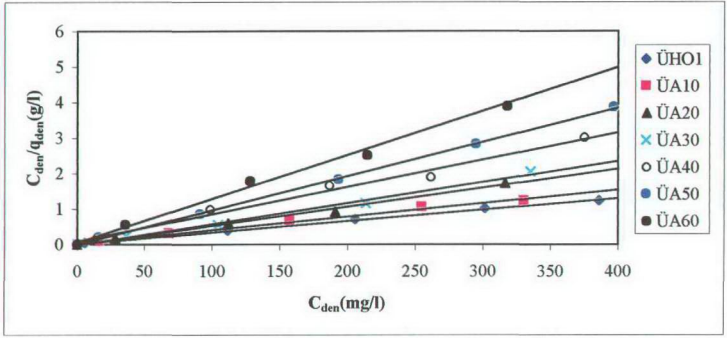
C_{den} = Dengedeki boyarmadde konsantrasyonu (mg/l)

Q° = Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b = Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (adsorpsiyon sabiti) (l/mg)

BR 46 ve BB 41'in orijinal ve kütlece % 10, % 20, % 30, % 40, %50, % 60 sülfürik asit ile aktive edilmiş örneklerin adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri Çizelge 4.30 ve Çizelge 4.31' de verilmiştir.

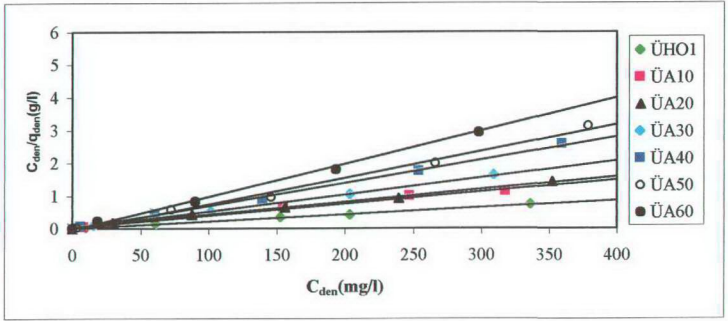
Langmuir parametreleri olan Q° ve b , $\frac{C_{den}}{q_{den}}$ değerlerine karşılık C_{den} değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden, $1/Q^{\circ}$; ve düşey eksenin kesim noktasından, $1/Q^{\circ} \cdot b$; değerleri elde edilir. Çalışılan bütün konsantrasyonlarda lineer duruma yaklaşım oldukça iyidir($r^2 > 0,987$).



Şekil 4.46. BR 46'nın Langmuir izoterm eğrileri ($m=1$ g kil/l, Karıştırma Hızı=500 rpm, $T=30$ °C, $pH=4$, $0 < dp \leq 45$ μm)

Çizelge 4.30. BR 46 için Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri

Örnek	Eğim	Kayma	Q^0 (mg/g)	b (l/g)	r^2
ÜH01	0,0032	0,0166	312,50	0,192	0,9980
ÜA10	0,0038	0,029	263,15	0,131	0,995
ÜA20	0,0054	0,0149	185,18	0,362	0,997
ÜA30	0,0059	0,0239	169,49	0,246	0,994
ÜA40	0,0077	0,0826	129,87	0,0932	0,987
ÜA50	0,0096	0,0054	104,16	1,777	0,999
ÜA60	0,0124	0,049	80,65	0,253	0,996



Şekil 4.47. BB 41'in Langmuir izoterm eğrileri ($m=1$ g kil/l, Karıştırma Hızı=500 rpm, $T=30$ °C, $pH=4$, $0 < dp \leq 45$ μm).

Çizelge 4.31. BB 41 için Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.

Örnek	Eğim	Kayma	Q^0 (mg/g)	b (l/g)	r^2
ÜH01	0,0021	0,0035	476,19	0,600	0,997
ÜA10	0,0037	0,00245	270,27	1,510	0,996
ÜA20	0,0039	0,035	256,41	0,111	0,996
ÜA30	0,0052	0,006	192,30	0,866	0,999
ÜA40	0,007	0,0126	142,85	0,555	0,997
ÜA50	0,0081	0,0511	123,45	0,158	0,991
ÜA60	0,0101	0,0341	99,01	0,296	0,997

Kil örneklerdeki asidin kütsel yüzdesinin artmasıyla BR 46'yı maksimum adsorplama kapasitesi olan Q^0 değerleri de düşmektedir. ÜH01'in BR 46' yı maksimum adsorplama kapasitesi 312,50 mg/g, ÜA60'ın ise 80,65 mg/g'dır (Çizelge 4.30).

Aynı şekilde aktive edilen örneklerde asit oranı arttıkça BB 41'i maksimum adsorplama kapasitesi, Q^0 da düşmektedir. ÜH01'in BB 41'i maksimum adsorplama kapasitesi 476,19 mg/g, ÜA60'ın maksimum adsorplama kapasitesi ise 99,01 mg/g' dir(Çizelge 4.31).

Aktivasyondaki asit oranı artışı ile bentonit yapısındaki katyonlar asitteki H^+ iyonları ile yer değiştirmekte ve bu da kil/boyarmadde karışımının zeta potansiyelini etkileyerek, bentonitin bazik boyanın katyonlarıyla elektostatik olarak etkileşimini azaltmaktadır[22].

Sonuç olarak, bazik boyaların orijinal ve aktive edilmiş kil örnekleri üzerine adsorpsiyonu Langmuir izotermine uymaktadır. Langmuir izoterm eğrisinden her bir bazik boyarmaddenin orijinal ve aktif kil örnekleri için maksimum adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre aktivasyondaki asit oranı arttıkça kil örneklerinin bazik boyaları adsorplama kapasitelerinin düştüğü saptanmıştır.

Literatür araştırmalarında, asitle aktive edilmiş killerin yağ endüstrisinde renk gideriminde oldukça iyi sonuçlar alındığı bildirilmiştir[31,34,35]. Ancak bu tekstil boyarmaddelerinin giderimiyle ilgili çok fazla araştırma yoktur. Bu sonuçlara göre orijinal kil asitle aktive edilmeden, tekstil boyarmaddelerinin gideriminde daha etkili olacağını göstermiştir. Benzer sonuçlar daha önceden yapılan bir araştırmada da saptanmıştır[33].

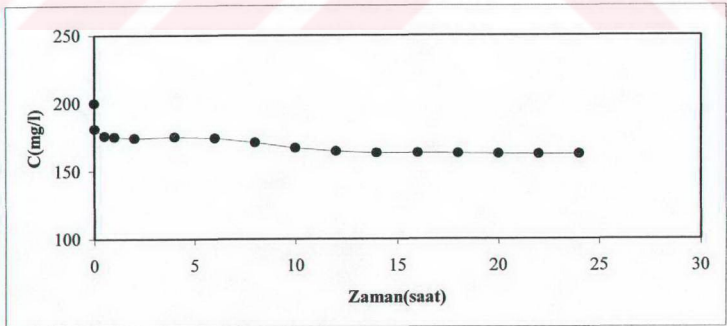
4.14. ASİDİK(ANYONİK) BOYARMADDELERİN ORJİNAL VE AKTİF KİL ÖRNEKLERİ ÜZERİNE ADSORPSİYONU

4. 14. 1. Acid Red 274 (AR 274) Boyarmaddesinin Orijinal Kil(ÜH01) ve Aktif Kil(ÜA40) Üzerine Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi

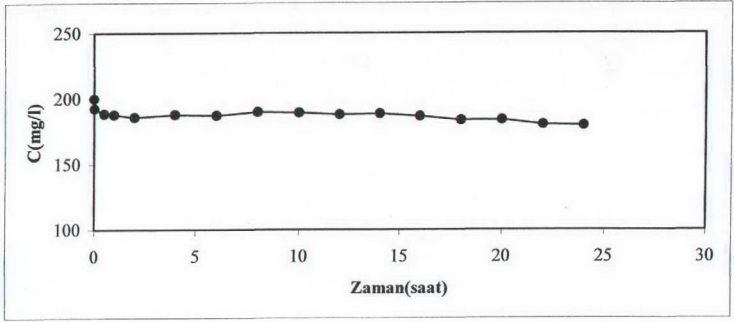
Asidik boyarmaddelerin, bazık boyarmaddelere göre daha az orijinal ve aktif kil örnekleri üzerinde tutundukları ön denemelerde tespit edildi. Kimyasal adsorpsiyonun çok uzun sürede gerçekleşebileceği düşünülerek asidik boyarmaddeler için dengeye ulaşma süresinin tespit edilmesi için çalışmaları yapıldı. Ayrıca, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, partikül boyutu, karıştırma hızı, kil miktarı, sıcaklık, pH'nın boyarmadde giderimine etkileri araştırıldı.

4.14.1.1. Karıştırma süresinin etkisi

AR 274'ün 200 mg/l konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin, orijinal ve aktif kil ile adsorpsiyonunda çözeltideki boyarmaddenin dengeye ulaşıp sabit kaldığı noktayı tespit etmek için 24 saat karıştırma işlemi sürdürülmüştür (Şekil 4.48, Şekil 4.49).



Şekil 4.48. AR 274'in orijinal kil üzerine gideriminde zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi ($C_0=200$ mg/l, $m=2$ g kil/l, Karıştırma Hızı= 500 rpm, $T=30$ °C, $pH=4$, $0 < dp \leq 45$ μm)



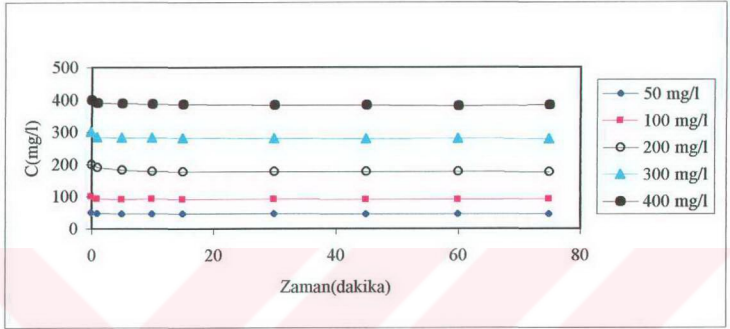
Şekil 4.49. AR 274'ün aktif kil üzerine gideriminde zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi ($C_0=200$ mg/l, $m=2$ g kil/l, Karıştırma Hızı=500 rpm, $T=30$ °C, $pH=4$, $0 < dp \leq 45$ μm)

Orijinal ve aktif kilin her ikisinde de 24 saatin sonunda da boyarmadde gideriminin ilk 1 saat sonundaki değerinden çok farklı bir noktaya ulaşmadığı görülmüştür. 24 saat sonunda orijinal kil ve aktif kil ile AR 274 boyarmadde çözeltisinin karıştırılması sonucu ($m = 2$ gram kil/l) sırayla 162,44 mg/l ve 179,62 mg/l boyarmadde kalırken çözeltilen boyarmadde giderimi yüzdesi sırasıyla % 18,78 ve % 10,19'dur. Boyarmadde gideriminin 24 saatin sonunda da sağlanamaması fiziksel adsorpsiyon olmadığı gibi kimyasal adsorpsiyonun da meydana gelmediğini, orijinal kil ve aktif kil örnekleri ile AR 274'ün giderilemediği saptanmıştır.

4.14.1.2. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi

AR 274'ün orijinal kil ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değiştirilerek boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. AR 274'ün çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunun çok az miktarda meydana geldiği ve boyarmadde gideriminin oldukça düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.50, Çizelge 4.32). AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda, 50 mg/l başlangıç konsantrasyonundan 200 mg/l'ye kadar boyarmadde gideriminde çok az bir artış görülürken konsantrasyonun daha fazla

arttırıldığında boyarmadde gideriminde düşüş gözlenmektedir. Bunun nedeni, yüksek konsantrasyonlarda boyarmadde moleküllerinin çok fazla serbest hareket edememelerinden kaynaklanmaktadır[2].

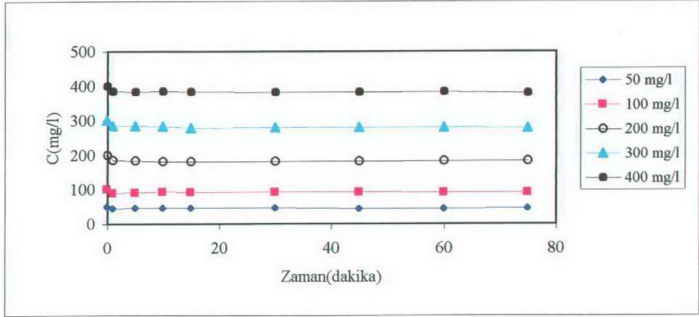


Şekil 4.50. AR 274'in farklı başlangıç konsantrasyonlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi (m = 1 g orijinal kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, pH = 4, Sıcaklık = 30 °C, 0 < dp ≤ 45µm)

Çizelge 4.32. AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi (m = 1 g orijinal kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, pH = 4, Sıcaklık = 30 °C, 0 < dp ≤ 45µm)

Co (mg/l)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
50	45,19	4,81	4,81	9,62
100	89,71	10,29	10,29	10,29
200	176,28	23,72	23,72	11,86
300	277,95	22,05	22,05	7,35
400	383,33	16,67	16,67	4,17

AR 274'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarının zamanla değişimi incelendi (Şekil 4.52). Ancak orijinal kilde olduğu gibi başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artışıyla AR 274'in adsorplanması çok az miktarda artmıştır. Boyarmadde konsantrasyonu artışı ile % boyarmadde gideriminde ise çok az bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.51, Çizelge 4.33).



Şekil 4.51. AR 274'ün farklı başlangıç konsantrasyonlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi ($m = 1$ g aktif kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, pH = 4, Sıcaklık = 30 °C, $0 < dp \leq 45 \mu m$)

Çizelge 4.33. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % Boyarmadde giderimi ($m = 1$ g aktif kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, pH = 4, Sıcaklık = 30 °C, $0 < dp \leq 45 \mu m$)

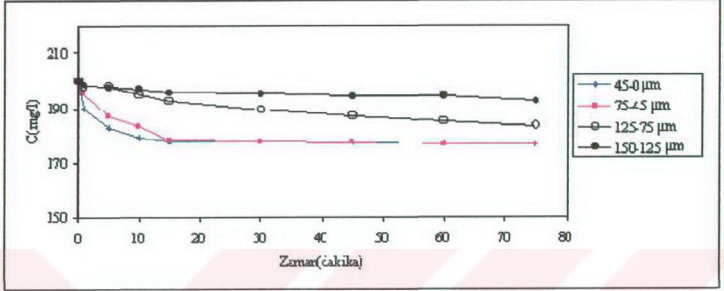
C_0 (mg/l)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
50	44,62	5,38	5,38	10,76
100	91,09	8,91	8,91	8,91
200	182,18	17,82	17,82	8,91
300	278,08	21,92	21,924	7,31
400	380,26	19,74	19,74	4,94

AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda giderim verimi yani boyarmadde giderim oranı çok yüksek değildir. Genel olarak, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arttıkça boyarmadde giderim oranı da azalmaktadır.

4.14.1.3. Partikül boyutunun etkisi

AR 274'ün orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda tane boyutunun (çapının) etkisini tespit etmek amacıyla $0 < dp \leq 45$, $45 \leq dp \leq 75$, $75 \leq dp \leq 125$, $125 \leq dp \leq 150 \mu m$ boyut aralıklarında 4 farklı fraksiyon kullanılmıştır. Ancak, orijinal

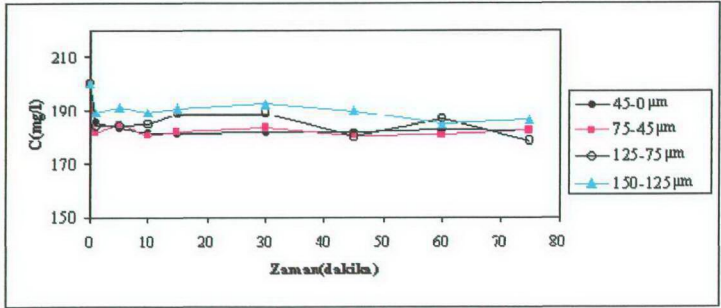
ve aktif kilin her ikisinde de $0 < dp \leq 45$ boyut aralığının dışındaki fraksiyonlarda AR 274 etkin bir şekilde giderilememiş, yani kararlı bir boyarmadde giderimi sağlanamamıştır (Şekil 4.52 - Şekil 4.53, Çizelge 4.34 – Çizelge 4.35).



Şekil 4.52. AR 274 'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun partikül boyutu ile değişimi ($C_0=200$ mg/l, pH=4, $T=30$ °C, karıştırma hızı=500 rpm, m=1 g orijinal kil/l)

Çizelge 4.34. AR 274'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/l, m=1gram orijinal kil/l, Karıştırma hızı=500 rpm, pH=4, $T=30$ °C, $0 < dp \leq 45$ µm)

Tane Boyutu (μm)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
$0 < dp \leq 45$	176,28	23,72	23,72	11,86
$45 \leq dp \leq 75$	176,41	23,59	23,59	11,80
$75 \leq dp \leq 125$	183,46	16,54	16,54	8,27
$125 \leq dp \leq 150$	192,44	7,56	7,56	3,78



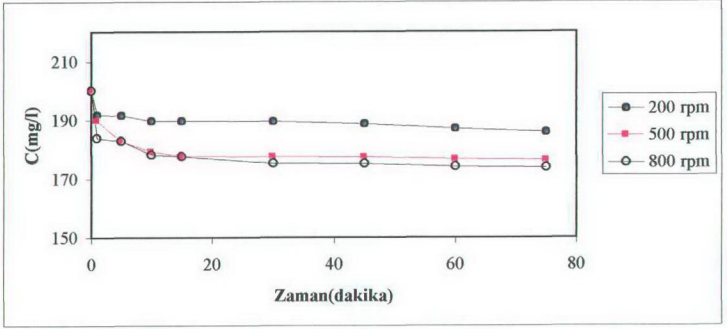
Şekil 4.53. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun partikül boyutu ile değişimi ($C_0=200$ mg/l, $pH=4$, $T=30$ °C, karıştırma hızı=500 rpm, $m=1$ g aktif kil/l)

Çizelge 4.35. AR 274'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ gram aktif kil/l, karıştırma hızı=500 rpm, $pH=4$, $T=30$ °C, $0 < dp \leq 45$ µm)

Tane Boyutu (µm)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
$0 < dp \leq 45$	182,18	17,82	17,82	8,91
$45 \leq dp \leq 75$	182,18	17,82	17,82	8,91
$75 \leq dp \leq 125$	188,72	11,28	11,28	5,64
$125 \leq dp \leq 150$	192,84	7,16	7,16	3,58

4.14.1.4. Karıştırma hızının etkisi

AR 274'ün orijinal kil ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda karıştırma hızının adsorpsiyon üzerine etkisini tespit etmek için 200, 500, 800 rpm karıştırma hızları denenmiştir.



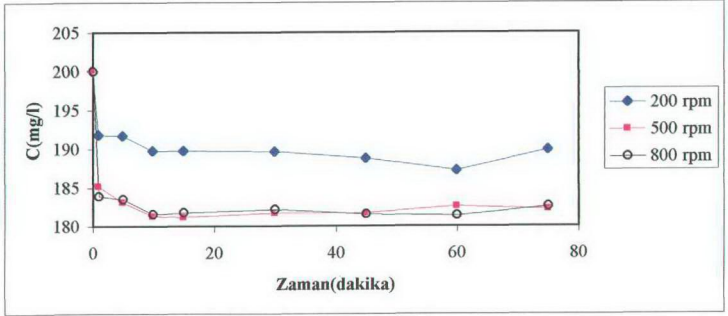
Şekil 4.54. AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında konsantrasyonun zamanla değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, $m = 1$ gram orijinal kil/l, $pH = 4$, $T = 30$ °C, $0 < dp \leq 45$)

Çizelge 4.36. AR 274'ün farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi ($C_0 = 200$ mg/l, $m = 1$ gram kil/l, $pH = 4$, $T = 30$ °C, $0 < dp \leq 45$)

Karıştırma Hızı (rpm)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
200	186,00	14,00	14,00	7,00
500	176,28	23,72	23,72	11,86
800	173,85	26,15	26,15	13,08

AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda karıştırma hızı arttıkça çözeltideki boyarmadde gideriminin çok az oranda arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.54, Çizelge 4.36).

Karıştırma hızının artırılmasıyla AR 274'ün aktif kil üzerinde adsorpsiyonunda önemli bir değişim saptanmamıştır (Şekil 4.55, Çizelge 4.37).



Şekil 4.55. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında konsantrasyonun zamanla değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, $m = 1$ gram aktif kil/l, $pH = 4$, $T = 30$ °C, $0 < dp \leq 45$)

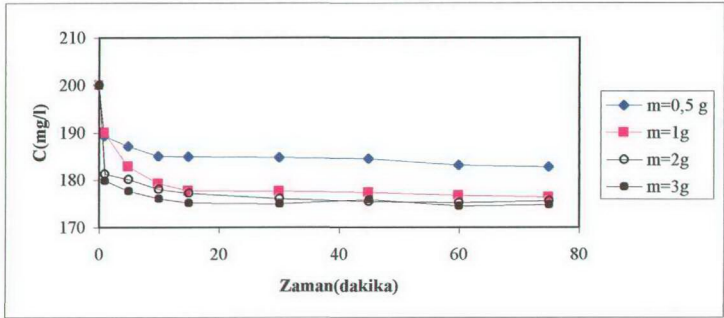
Çizelge 4.37. AR 274'ün farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi ($C_0 = 200$ mg/l, $m = 1$ gram kil/l, $pH = 4$, $T = 30$ °C, $0 < dp \leq 45$)

Karıştırma Hızı (rpm)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
200	189,87	10,13	10,13	5,07
500	182,18	17,82	17,82	8,91
800	182,56	17,44	17,44	8,72

4.14.1.5. Kil miktarının etkisi

AR 274'ün orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda kil miktarının değişmesinin adsorpsiyona etkisini tespit etmek amacı ile 0,5; 1; 2; 3 gram kil/l kullanıldı.

Orijinal kil miktarı arttıkça çözeltilde kalan boyarmadde konsantrasyonunda bir miktar azalma gözlenirken, orijinal kilin adsorplama kapasitesinde ise düşüş saptanmıştır (Şekil 4.56, Çizelge 4.38).

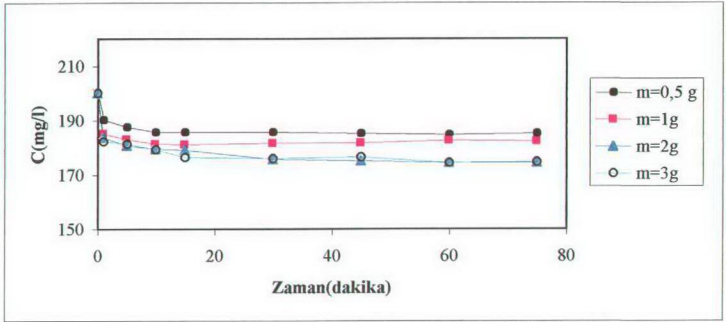


Şekil 4.56. AR 274'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarında başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$).

Çizelge 4.38. AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 200$ mg/l, m = 1 gram orijinal kil/, pH = 4, T = 30 °C, karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$).

Kil Miktarı (g)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
0,5	182,69	17,31	34,62	8,66
1	176,28	23,72	23,72	11,86
2	175,64	24,36	12,18	12,18
3	174,74	25,26	8,42	12,63

AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda da kil miktarı arttıkça çözeltilde kalan boyarmadde konsantrasyonu azalırken adsorplama kapasitesinde de düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.58, Çizelge 4.39). Fakat bu değerler önemli bir değişimi göstermemektedir.



Şekil 4.57. AR 274'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarında başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$)

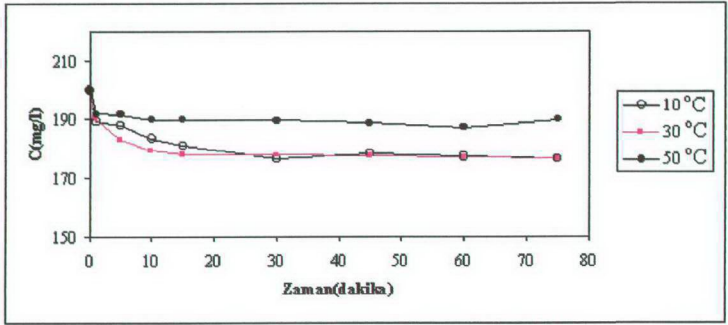
Çizelge 4.39. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonuna farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 200$ mg/l, m = 1 gram kil/l, PH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$)

Kil Miktarı (g)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
0,5	185,26	14,74	29,48	7,37
1	182,18	17,82	17,82	8,91
2	174,36	25,64	12,82	12,82
3	174,14	25,86	8,62	12,93

4.14.1.6. Sıcaklığın etkisi

AR 274'ün orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için boyarmadde çözeltisinin sıcaklığı 10, 30, 50 °C de sabit tutularak boyarmadde giderim çalışmaları yürütülmüştür.

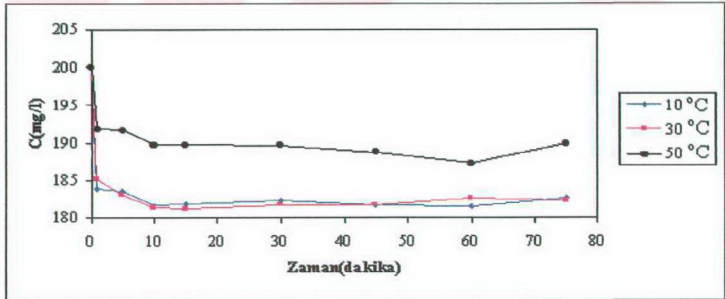
AR 274'ün orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın çok etkili olmadığı görülmektedir. Ancak sıcaklık 10 °C den 50 °C' ye yükseldiğinde % boyarmadde giderimi değerleri arasında çok da az olsa bir azalma vardır ancak göz önüne alınacak bir düşüş değildir (Şekil 4.58-Şekil 4.59, Çizelge 4.40-Çizelge 4.41).



Şekil 4.58. AR 274'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ gram aktif kil/l, $pH=4$, karıştırma hızı=500 rpm, $0 < dp \leq 45$ μm).

Çizelge 4.40. AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi ($C_0=200$ mg/l, $pH=4$, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $m=1$ gram orijinal kil/l, $0 < dp \leq 45$)

Sıcaklık (°C)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
10	176,41	23,59	23,59	11,80
30	176,28	23,72	23,72	11,86
50	189,87	10,13	10,13	5,07



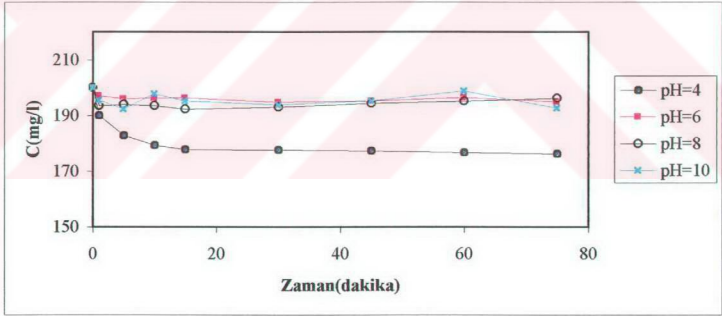
Şekil 4.59. AR 274'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ gram aktif kil/l, $pH=4$, karıştırma hızı=500 rpm, $0 < dp \leq 45$ μm).

Çizelge 4.41. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi ($C_0 = 200$ mg/l, pH = 4, Karıştırma Hızı = 500 rpm, m = 1 gram aktif kil/l, $0 < dp \leq 45$)

Sıcaklık (°C)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
10	182,56	17,44	17,44	8,72
30	182,18	17,82	17,82	8,91
50	189,87	10,13	10,13	5,07

4.14.1.7. pH'm etkisi

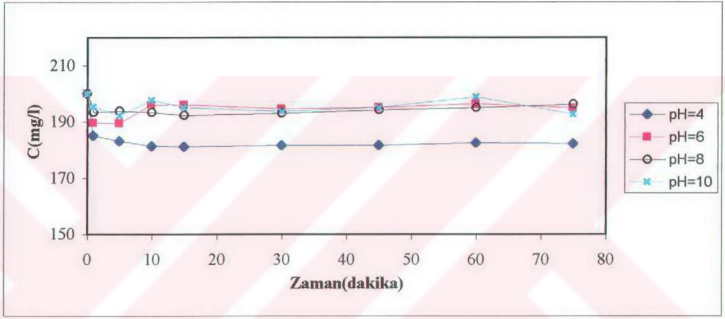
AR 274'ün orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda, boyarmadde çözeltilerinin pH'ı 4, 6, 8, 10 olarak ayarlanıp adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi incelenmiştir. Çok düşük pH'larda (pH = 2) ve çok yüksek pH'larda (pH = 10, 12) boyarmadde çözeltilerinin bozulduğu spektrofotometrik olarak tespit edildiğinden bu pH'lardaki sonuçlar göz önüne alınmamıştır.



Şekil 4.60. AR 274'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, m = 1 gram orijinal kil/l, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$ µm).

Çizelge 4.42. AR 274'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi ($C_0 = 200$ mg/l, karıştırma hızı = 500 rpm, $m = 1$ gram orijinal kil/l, $T = 30$ °C, $0 < dp \leq 45$)

pH	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
4	182,18	17,82	17,82	8,91
6	194,87	5,13	5,13	2,57
8	196,28	3,72	3,72	1,86
10	195,13	4,87	4,87	2,44



Şekil 4.61. AR 274'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, $m = 1$ gram orijinal kil/l, $T = 30$ °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$ μm).

Çizelge 4.43. AR 274'ün aktif kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi ($C_0 = 200$ mg/l, karıştırma hızı = 500 rpm, $m = 1$ gram aktif kil/l, $T = 30$ °C, $0 < dp \leq 45$)

pH	C_{kalan} (mg/l)	$C_{\text{giderilen}}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
4	176,28	23,72	23,72	11,86
6	194,87	5,13	5,13	2,57
8	194,87	5,13	5,13	2,57
10	195,13	4,87	4,87	2,43

AR 274'ün orijinal kil ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çok azda olsa düşük pH'ların etkin olduğu tespit edilmesine rağmen pH'nın boyarmadde

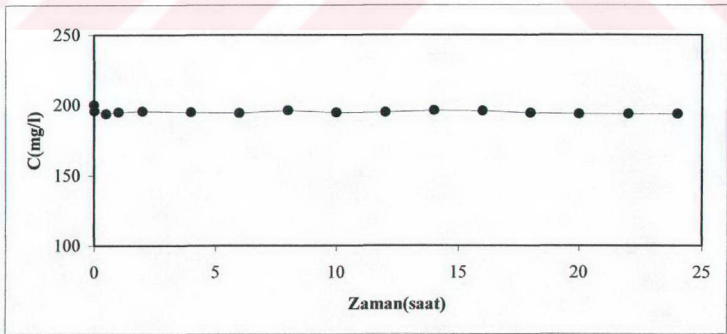
gideriminde çok etkin olmadığı görülmektedir (Şekil 4.60-Şekil 4.61, Çizelge 4.43-Çizelge 4.44).

4.14.2. Procion Crimson (PC) Boyarmaddesinin Orijinal Kil(ÜH01) ve Aktif Kil(ÜA40) Üzerine Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi

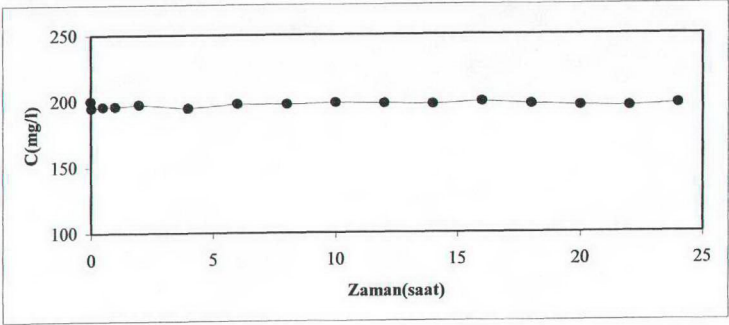
Bu amaçla karıştırma süresi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı, kil miktarı, sıcaklık ve pH'nın boyarmadde giderimine etkisi incelendi.

4. 14. 2. 1. Karıştırma süresinin etkisi

PC'nin orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda, adsorpsiyonun genel durumu tespit etmek ve dengeye ulaşma noktasını belirlemek amacıyla 24 saat süreyle boyarmadde-kil çözeltisi sürekli karıştırıldı. Boyarmadde çözeltisinin hem orijinal kil hem de aktif kil üzerinde pek önemli miktarda adsorplanmadığı görülmektedir (Şekil 4.62-Şekil 4.63). Bu şekilde kimyasal adsorpsiyonun uzun süre içerisinde meydana geldiği düşünülerek adsorpsiyon periyodu uzun tutulmuş fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonun meydana gelmediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.62 PC'nin orijinal kil üzerine gideriminde zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ g kil/l, Karıştırma Hızı=500 rpm, $T=30$ °C, $pH=4$, $0 < dp \leq 45$ μm).

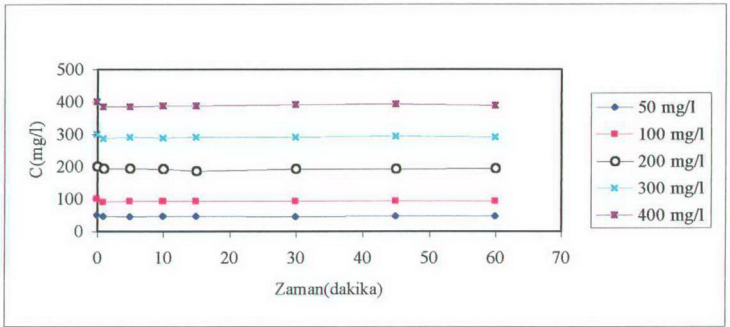


Şekil 4.63. PC'nin aktif kil üzerine gideriminde zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ g kil/l, Karıştırma Hızı=500 rpm, $T=30$ °C, $pH=4$, $0 < dp \leq 45$ μm)

Sonuç olarak, PC'nin orijinal kil ve aktif kil üzerine adsorplanma (tutunma) eğilimi olmadığı tespit edilmiştir.

4. 14. 2. 2. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

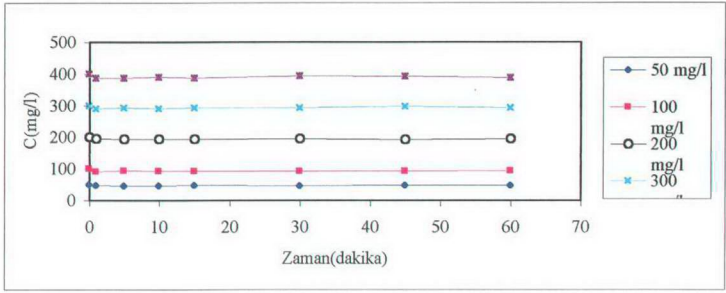
PC'nin orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun artışıyla adsorplanma kapasitesi (q) bir miktar arttığı gözlenmesine karşılık boyarmadde giderim yüzdesinde, göz önüne alınacak bir değişim yoktur (Şekil 4.64-Şekil 4.65, Çizelge 4.44-4.45). Bu nedenle PC'nin orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonu gerçekleşmediği, düşük ve yüksek konsantrasyonlarda da boyarmadde gideriminde de herhangi bir değişim saptanmamıştır.



Şekil 4.64. PC'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi (pH = 4, T = 30 °C, m = 1 gram orijinal kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, 0 < dp ≤ 45µm)

Çizelge 4.44. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi (m = 1 gram orijinal kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, pH = 4, T = 30 °C, 0 < dp ≤ 45)

C ₀ (mg/l)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
50	46,39	3,61	3,61	7,22
100	95,31	4,69	4,69	4,69
200	193,72	6,28	6,28	3,14
300	290,17	9,83	9,83	3,28
400	378,24	21,76	21,76	5,44



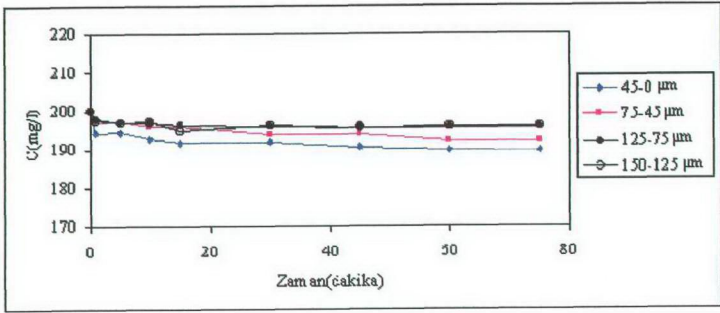
Şekil 4.65. PC'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç konsantrasyonunun değişimi (pH = 4, T = 30 °C, m = 1 gram orijinal kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45\mu\text{m}$)

Çizelge 4.45. PC'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında % boyarmadde giderimi (m = 1 gram aktif kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, pH = 4, T = 30 °C, $0 < dp \leq 45$)

C_0 (mg/l)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
50	47,07	2,93	2,93	5,86
100	95,83	4,17	4,17	4,17
200	194,77	5,23	5,23	2,62
300	292,68	7,32	7,32	2,44
400	387,45	12,55	12,55	3,14

4. 14. 2. 3. Partikül boyutunun etkisi

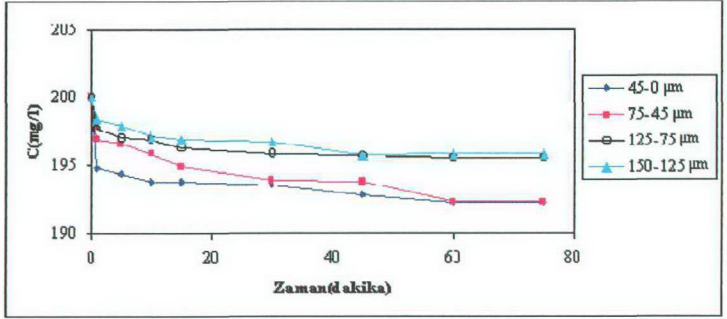
PC'nin orijinal kil ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutlarında önemli bir boyarmadde giderim gerçekleşmemiştir. Tane boyutu farklı kil örnekleriyle boyarmadde çözeltisi karıştırıldığında da önemli bir farklılık görülmemiştir. Kil örneklerinin adsorplama kapasiteleri (q) ve % boyarmadde giderimi oranı oldukça düşüktür (Şekil 4.66-Şekil 4.67, Çizelge 4.46-Çizelge 4.47).



Şekil 4.66. AR 274 'ün orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun partikül boyutu ile değişimi ($C_0=200$ mg/l, pH=4, $T=30$ °C, karıştırma hızı=500 rpm, m=1 g orijinal kil/l)

Çizelge 4.46. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/l, m=1gram orijinal kil/l, Karıştırma hızı=500 rpm, pH=4, $T=30$ °C, $0 < dp \leq 45$ µm)

Tane Boyutu (µm)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
$0 < dp \leq 45$	189,54	10,46	10,46	5,23
$45 \leq dp \leq 75$	192,16	7,84	7,84	3,92
$75 \leq dp \leq 125$	195,50	4,50	4,50	2,25
$125 \leq dp \leq 150$	195,82	4,18	4,18	2,09



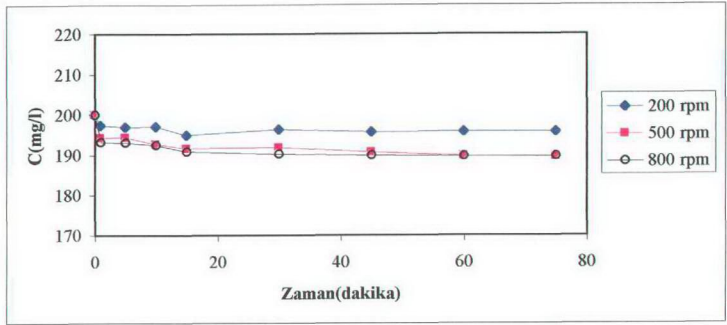
Şekil 4.67. Şekil PC 'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun partikül boyutu ile değişimi ($C_0=200$ mg/l, pH=4, $T=30$ °C, karıştırma hızı=500 rpm, $m=2$ g orijinal kil/l)

Çizelge 4.47. PC'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı partikül boyutunun % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ gram orijinal kil/l, Karıştırma hızı=500 rpm, pH=4, $T=30$ °C, $0 < dp \leq 45$ µm)

Tane Boyutu (µm)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
$0 < dp \leq 45$	192,10	7,90	7,90	3,95
$45 \leq dp \leq 75$	192,16	7,84	7,84	3,92
$75 \leq dp \leq 125$	194,90	5,10	5,10	2,55
$125 \leq dp \leq 150$	195,22	4,78	4,78	2,39

4. 14. 2. 4. Karıştırma hızının etkisi

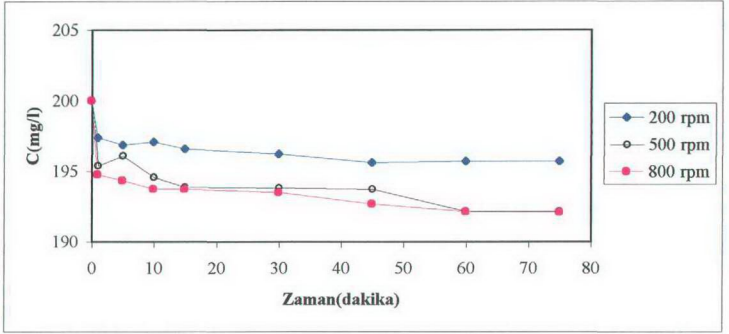
PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda karıştırma hızının değişimiyle de boyarmadde gideriminin meydana gelmediği saptanmıştır. Çözeltiden giderilen boyarmadde miktarı ve orijinal kil ve aktif kilin adsorplama kapasitesinin göz önüne alınmayacak kadar küçük olduğu görülmektedir. Boyarmadde giderim %'si de oldukça küçük değerlerdedir (Şekil 4.68-Şekil 4.70, Çizelge 4.48-Çizelge 4.49).



Şekil 4.68. PC'in farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, m = 1 g orijinal kil/l, $0 < d_p \leq 45$ μ m)

Çizelge 4.48. PC'nin farklı karıştırma hızlarında orijinal kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi ($C_0 = 200$ mg/l, m = 1 gram orijinal kil/l, karıştırma hızı = 500 rpm, T = 30 °C, pH = 4)

Karıştırma Hızı (rpm)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
200	195,61	4,39	4,39	2,20
500	189,54	10,46	10,46	5,23
800	189,65	10,35	10,35	5,18



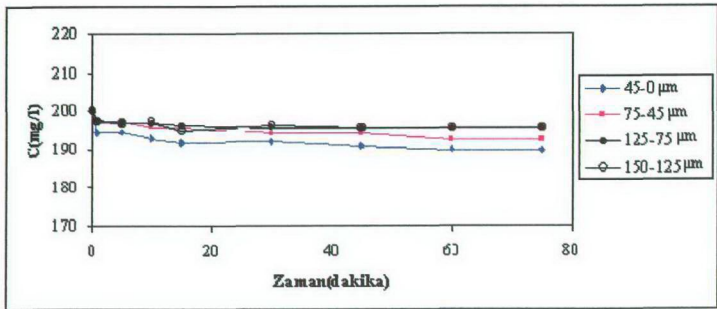
Şekil 4.69. PC'in farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonunda zamanla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, m = 1 g orijinal kil/l, $0 < dp \leq 45$ μ m)

Çizelge 4.49. PC'nin farklı karıştırma hızlarında aktif kil üzerine adsorpsiyonu ve % boyarmadde giderimi ($C_0 = 200$ mg/l, m = 1 gram aktif kil/l, Karıştırma Hızı = 500 rpm, T = 30 °C, pH = 4)

Karıştırma Hızı (rpm)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
200	195,87	4,13	4,13	2,07
500	192,16	7,84	7,84	3,92
800	192,10	7,90	7,90	3,95

4. 14. 2. 5. Kil miktarının etkisi

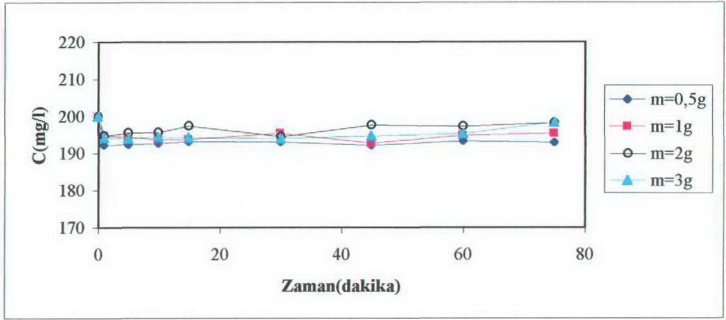
PC'nin orijinal kil ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda kil miktarının değişimiyle de boyarmadde giderimi meydana gelmemiştir. Sonuç olarak, giderimin kil miktarı ile etkilenmediği ve PC'nin orijinal kil ve aktif kil üzerinde adsorplanmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.70-Şekil 4.71, Çizelge 4.50-Çizelge 4.51).



Şekil 4.70. PC'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarında başlangıç konsantrasyonu zamanla değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$)

Çizelge 4.50. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 200$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, karıştırma hızı = 500 rpm $0 < dp \leq 45$ µm)

Kil Miktarı (g)	C kalan (mg/g)	C giderilen (mg/g)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
0,5	192,78	7,22	14,44	3,61
1	192,78	7,22	7,22	3,61
2	194,67	5,33	2,67	2,67
3	193,31	6,69	2,23	3,35



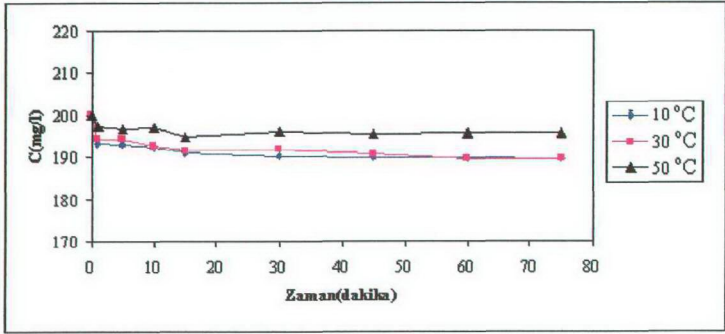
Şekil 4.71. PC'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı kil miktarlarında başlangıç konsantrasyonu zamanla değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$)

Çizelge 4.51. PC'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonuna farklı kil miktarlarının % boyarmadde giderimine etkisi ($C_0 = 200$ mg/l, pH = 4, T = 30 °C, karıştırma hızı = 500 rpm $0 < dp \leq 45$ μ m)

Kil Miktarı (g)	C kalan (mg/g)	C giderilen (mg/g)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
0,5	192,89	7,11	14,22	3,36
1	195,29	4,71	4,71	2,36
2	194,22	5,78	2,89	2,89
3	194,33	5,67	1,89	2,84

4. 14. 2. 6. Sıcaklığın etkisi

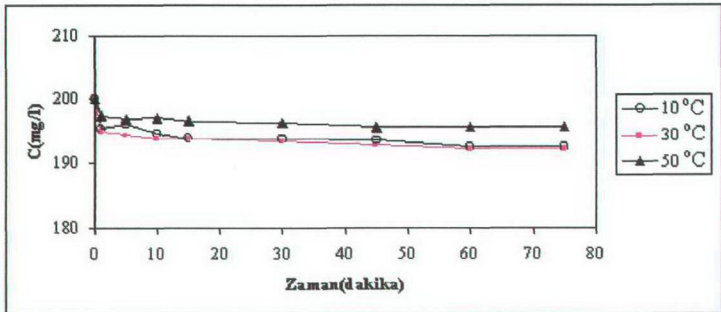
PC'nin orijinal kil ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın değişimiyle PC gideriminde önemli bir değişim kaydedilmiştir. Adsorplama kapasitesinin her sıcaklıkta çok düşük kaldığı gözlenirken % boyarmadde gideriminin de oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.72 - Şekil 7.73, Çizelge 4.52 - Çizelge 4.53).



Şekil 4.72. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ gram aktif kil/l, $pH=4$, karıştırma hızı=500 rpm, $0 < dp \leq 45 \mu m$).

Çizelge 4.52. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ gram orijinal kil/l, $pH=4$, $T=30$ °C, Karıştırma hızı=500 rpm, $0 < dp \leq 45 \mu m$)

Sıcaklık (°C)	C_{kalan} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
10	189,650	10,350	10,350	5,175
30	189,539	10,461	10,461	5,230
50	195,711	4,289	4,289	2,144



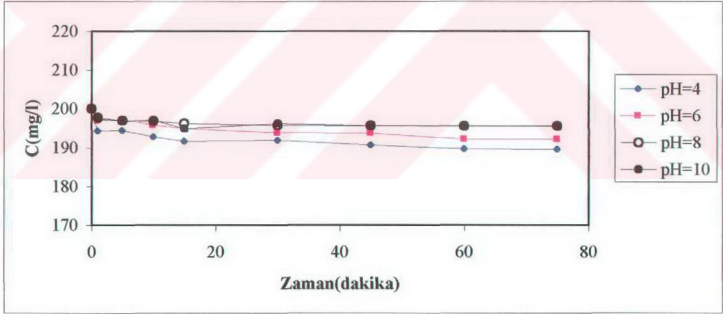
Şekil 4.73. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ gram aktif kil/l, $pH=4$, karıştırma hızı=500 rpm, $0 < dp \leq 45 \mu m$).

Çizelge 4.53. PC'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri ve % boyarmadde giderimi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ gram aktif kil/l, Karıştırma hızı=500 rpm, $pH=4$, $T=30$ °C, $0 < dp \leq 45$ μm)

Sıcaklık (°C)	C kalan (mg/l)	C giderilen (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde Giderimi (%)
10	192,45	7,55	7,549	3,78
30	192,10	7,90	7,900	3,950
50	195,51	4,49	4,489	2,25

4. 14. 2. 7. pH'in Etkisi

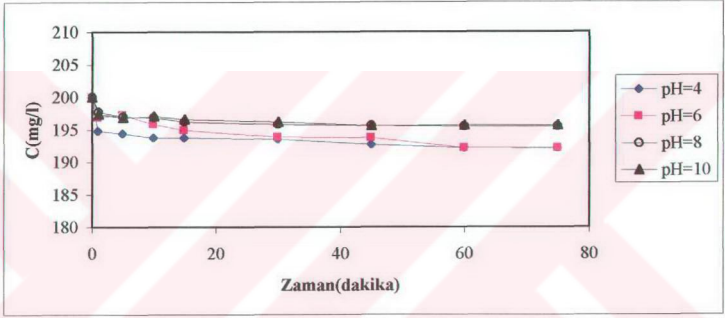
PC'nin orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunda pH'in değişimiyle PC gideriminde göz önüne alınabilecek bir giderim görülmemiştir. pH'in 4 ve 10 arasında değiştirilmesi durumunda adsorplama kapasitesinde ve boyarmadde giderimin yüzdesinde önemli bir değişiklik gerçekleşmemiştir (Şekil 4.74- Şekil 4.75, Çizelge 4.54-Çizelge 4.55).



Şekil 4.74. PC'in orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, $m = 1$ gram orijinal kil/l, $T = 30$ °C, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45$ μm).

Çizelge 4.54. PC'nin orijinal kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ gram orijinal kil/l, $pH=4$, $T=30^\circ C$, karıştırma hızı= 500 rpm, $0 < dp \leq 45$)

pH	C_{kalan} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde giderimi (%)
4	189,54	10,46	10,46	5,23
6	192,15	7,85	7,85	3,93
8	195,50	4,50	4,50	2,25
10	195,71	4,29	4,29	2,15



Şekil 4.75. PC'in aktif kil üzerine adsorpsiyonunda farklı pH'larda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0 = 200$ mg/l, $m = 1$ gram orijinal kil/l, $T = 30^\circ C$, Karıştırma Hızı = 500 rpm, $0 < dp \leq 45 \mu m$).

Çizelge 4.55. PC'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle % boyarmadde giderimi ($C_0=200$ mg/l, $m=1$ gram aktif kil/l, $pH=4$, $T=30^\circ C$, Karıştırma hızı= 500 rpm, $0 < dp \leq 45$)

pH	C_{kalan} (mg/l)	$C_{giderilen}$ (mg/l)	q (mg/g)	Boyarmadde giderimi (%)
4	192,10	7,90	7,90	3,95
6	192,24	7,76	7,76	3,88
8	195,00	5,00	4,00	2,50
10	195,41	4,59	4,59	2,30

4.15. BAZİK VE ASİDİK BOYARMADDELERİN ORJİNAL VE AKTİF KİL ÖRNEKLERİYLE GİDERİM MEKANİZMASININ TARTIŞILMASI

Bazik boyarmaddeler BR 46 ve BB 41'in orijinal ve aktive edilmiş kil örnekleriyle (ÜA10, ÜA20, ÜA30, ÜA40, ÜA50, ÜA60) yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri BR 46 için Çizelge 4.30, BB 41 için ise Çizelge 4.31'de verilmiştir. Bu izoterm eğrilerinden elde edilen kil örneklerinin maksimum boyarmadde adsorplama kapasiteleri Q^0 (mg/g) tespit edilmiştir. Orijinal kil örneği, aktive edilmiş kil örneklerine göre BR 46 ve BB 41 adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesi en yüksek kil örneğidir.

Adsorplama kapasitesinin değeri, proses için adsorbent seçiminde önemli bir kriterdir ve adsorbentin en düşük miktarıyla maksimum oranda adsorpsiyon sağlanması amaçlanır[13]. Aktive edilen kil örneklerinde ise aktivasyondaki asit oranı arttıkça BR 46 ve BB 41'i adsorplama kapasiteleri düşmektedir. Bunun nedenleri aşağıdaki sebeplerle açıklanabilir ;

Asidik boyarmadde-kil karışımı çözeltide anyonların artmasına neden olur. Böylece kil minerali yüzeyindeki katyon yoğunluğu azalır. Kil minerali yüzeyindeki negatif yükü örtmek için daha kalın bir katyon tabakasına ihtiyaç vardır. Dolayısıyla, kil minerali etrafındaki çift tabaka kalınlığı artar. Çift tabaka kalınlığı arttıkça zeta potansiyel artar ve boyarmaddenin giderimi zorlaşır [22].

Smektitler başta olmak üzere çoğu kil mineralleri birer katı asit gibi davranmaktadırlar. Değişebilen katyonlar ya da kristalden ayrılan iyonlar yerine geçen hidrojen iyonları Brönsted asitliğinin, kristal yapıdaki oktet boşlukları ise Lewis asitliğinin ortaya çıkmasına neden olur[17].

Asitle aktifleştirme sırasında kilin yapısında bulunan Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , gibi iyonların bir kısmı asit etkisiyle çözelti fazına geçerken kil yüzeyinde Lewis ve Brönsted asit merkezleri oluşmaktadır. Aktifleştirme işleminin istenilen

seviyeden daha büyük oranda olması halinde mineralden uzaklaşan metal atomlarının oranı çok fazla artmaktadır. Bu durumda Lewis ve Brönsted merkezlerinin sayısı da azalmakta ve bu olay bazik boyarmaddelerin bağlanmasını azaltarak adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır[13,11]. Bu sonuç, bazik boyarmaddelerin gideriminde adsorban olarak, orijinal kilin (ÜH01) asitle aktive edilmiş killerden daha etkin olduğunu göstermektedir.

Bazik(katyonik) boyarmaddeler katyonik grubu renkli kısımlarında taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik(proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Katı partikül yüzeyine sıvı film difüzyonu, negatif yüklü kil ve pozitif yüklü bazik boyarmaddenin molekülleri arasında meydana gelen elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile meydana gelir[61].

Asit boyarmaddeleri ise moleküllerinde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu veya karboksilik asit grubu içerirler [37, 38]. Bu nedenle bazik boyarmaddelerin kil yüzey üzerinde tutunması elektrostatik etkileşimden dolayı daha kolayken, asidik boyarmaddelerin kildeki Lewis ve Brönsted asit merkezlerine bağlanması zordur. Bu durum negatif yüklü yüzeyin anyonik boyarmaddeleri geri püskürttüğü şekilde yorumlanabilir.

Orijinal kil örneğinin, aktive edilmiş kil örneklerine göre bazik boyarmaddeleri adsorplama kapasiteleri daha yüksektir. Aktivasyondaki asit oranı artışıyla kilin yapısından uzaklaşan iyonların miktarının artması katyon değiştirme kapasitesinin düşmesine neden olmuştur. Bu durum bazik boyarmaddelerin kil üzerinde tutunabilecekleri bölgeleri azaltmıştır.

Örneklerin yüzey alanları değerleri incelendiğinde yüzey alanı, kütlece % 40 H_2SO_4 'le aktive edilen ÜA40 örneğine kadar asit oranına kadar artıp daha ileriki asit oranlarında azaldığı gözlenmiştir (Bölüm 4.6). Bu yüzey alanı sonuçlarının artışına bağlı olarak boyarmadde adsorpsiyonunun da artması beklenirken azalma gözlenmiştir. Yani orijinal ve asitle aktive edilen örneklerinin yüzey alanı ile BR 46

ve BB 41'i adsorplama kapasiteleri karşılaştırıldığında aynı paralel sonuçlar tespit edilmemiştir. Aktivasyondaki asit oranı arttıkça aktive edilen kil örneklerinin BR 46 ve BB 41'i adsorplama kapasiteleri de azalmıştır. Elde edilen veriler, boyarmadde adsorpsiyonunun yüzey alanı ile etkilenmediğini göstermektedir. Bu sonuç, bazik boyarmaddelerin kil örnekleri üzerine adsorpsiyonunda yüzey difüzyonunun gözenek difüzyonundan etkin olduğunu göstermektedir. Çünkü BR 46 ve BB 41'in orijinal ve aktive edilmiş kil örnekleri üzerinde adsorplanması nerdeyse çok kısa süre içerisinde(ilk 5 dakika) tamamlanmaktadır. Halbuki gözeneklere difüzyon daha uzun bir süreyi gerektirmektedir. Bazik boyarmaddelerin orijinal ve aktif kil üzerine adsorpsiyonunun 3 basamaklı model bir sistemle meydana geldiği düşünülebilir[41];

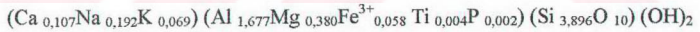
- i) Boyarmadde çözeltisinden boyarmadde iyonlarının kil yüzeyine transferi,
- ii) Sınır tabakasından yüzeye difüzyonu,
- iii) Yüzeydeki iç bölgelere difüzyonu

Bu model sisteme göre bazik boyarmaddelerin orijinal kil ve aktif kil yüzeylerine transferinde ilk iki basamağın oldukça kısa sürede gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Ünye/Ordu yöresinden alınan beyaz bentonit kütlece %10, %20, %30, %40, %50, %60 H₂SO₄ ile aktive edilerek, elde edilen aktifleştirilmiş örnekler(ÜA10, ÜA20, ÜA30, ÜA40, ÜA50, ÜA60) Basic Red 46 (BR 46), Basic Blue 41 (BB 41), Acid Red 274 (AR 274), Procion Crimson (PC) boyarmadde çözeltilerinde boyarmadde adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucu orijinal kil ve asitle aktive edilen kil örneklerinin karşılaştırılması yapılarak aktivasyonun kilin yapısını ve boyarmadde adsorplama özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen bulgularla şu sonuçlara varılmıştır;

1. Orijinal Ünye/Ordu bentonitinin x-ışını difraktogramları incelendiğinde büyük oranda smektit grubu mineralleri olan montmorillonitten oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca kil dışı mineral olarak büyük ölçüde kuvars türevi olan kristobalit içerdiği tespit edilmiştir.
2. Orijinal kil örneğinin IR spektrumu, örneğin montmorillonit kili olduğunu ve safsızlık olarak da kristobalit içerdiğini göstermiştir.
3. Moore ve Reynolds' da [69]'a göre kilin yaklaşık yapı formülünün;



olduğu tespit edilmiştir. Yapı formülünden Ünye/Ordu bentonitinin Ca-bentonit tipine daha yakın olduğu saptanmıştır.

4. Orijinal ve asitle aktifleştirilmiş örneklerin x-ışını difraktogramları incelendiğinde, asit oranı kütlece % 20 asitle aktive edilen örneklere kadar kilin kristal yapısının çok fazla etkilenmediği ancak bu asit oranından sonra kristal yapının bozulduğu saptanmıştır.

5. Orijinal ve asitle aktive edilen kil örneklerinin 550 °C de ısıtıldıktan sonra çekilen x- ışını difraktogramlarında montmorillonit doruğunun şiddetinin normal x-ışını difraktogramlarına göre azaldığı saptanmıştır. Bu sonuç da ısıl işlemi montmorillonitin kristal yapısını bozduğunu göstermiştir. Bentonit-asit karışımında asit oranı kütlece %20 olduğunda montmorillonit pikinin kaybolduğu saptanmıştır.
6. Orijinal ve asitle aktive edilen kil örneklerinin XRF ile yapılan kimyasal analizlerinde, asit %'si yükseldikçe ilerleyen aktivasyon sırasında Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O miktarlarında azalma, TiO_2 ve P_2O_5 miktarlarında ise fazla değişme saptanmamıştır. Bu değişimlere bağlı olarak SiO_2 miktarlarında artış gözlenmiştir. Bu sonuç, aktivasyondaki asit %'sinin artması ile Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ iyonlarının H^+ ile yer değiştirdiğini göstermektedir.
7. Orijinal kilin yüzey alanının, aktivasyonundaki asit oranının % 40 değerine kadar arttığı ve bu oranda $172,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ değeriyle maksimuma ulaştığı ancak daha ileriki aktivasyonda yüzey alanlarında düşüş gözlenmiştir. Yüzey alanındaki artışın nedeni büyük olasılıkla yapıdan uzaklaşan Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ iyonlarının bıraktıkları boşluklardan dolayı mikro ve mezo gözeneklerin oluşması, asit oranının daha fazla artışıyla yüzey alanındaki düşüşün nedeni ise mikro ve mezo gözenekler arasındaki duvarların yıkılarak makro gözeneklerin oluşmasına bağlanmıştır. Bu sonuçlar, teorik verilere ve literatür araştırmalarına dayanılarak yorumlanmıştır[12, 27]. Deneysel olarak orijinal kil ve aktive edilen kil örneklerinde gözenekliliğin değişimi bu çalışmanın kapsamı dışında tutulmuştur, ancak kil örneklerinin asit aktivasyonu ile değişiminin incelenmesi yeni sonuçlar ortaya koyabilecektir. Bu nedenle kil örnekleri için gözeneklilik değişiminin saptanması bu bölüm için önerilen bir noktadır..
8. Aktivasyondaki asit oranı arttıkça kilin yapısından Al^{3+} , Fe^{3+} ve benzeri iyonların uzaklaşması nedeni ile katyon değiştirme kapasitesinin (KDK) düştüğü saptanmıştır.

9. Orijinal ve asitle aktive edilmiş örneklerin ısı bozunma davranışları DTA ile tespit edilmiştir. 25-700 °C arasında kilin yapısındaki bağıl nem ve kristal suyun uzaklaştığı, yapısal değişimlerin meydana geldiği bu sıcaklığın üzerinde ise kütle kaybının çok az olduğu saptanmıştır (EK 4).

10. Orijinal ve asitle aktiflenmiş örneklerin partikül boyut dağılımı analizinden, artan asit oranıyla kristal yapının bozulması nedeniyle montmorillonit miktarının azaldığı, buna bağlı olarak kristobalit yapısının asitle etkilenmemesinden dolayı kil içerisindeki oranının arttığı saptanmıştır.

11. Bazik boyarmaddelerin orijinal kil ve aktive edilmiş kiler üzerine adsorpsiyonunda optimum şartları tespit etmek için başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, partikül boyutu, karıştırma hızı, kil miktarı, sıcaklık ve pH denenmiştir. Bu denemeler sonucunda aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir;

-Orijinal kil ve aktive edilmiş kil örneklerinin, BR 46 ve BB 41'in başlangıç konsantrasyonları arttıkça boyarmadde giderim yüzdelere azaldığı buna karşılık boyarmadde adsorplama kapasiteleri ise belirli bir konsantrasyon artışına kadar artarken optimum konsantrasyon değerinden sonra azaldığı saptanmıştır. Boyarmadde gideriminin çok kısa sürede gerçekleşmesi fiziksel adsorpsiyonun daha etkin olduğunu göstermektedir.

-Orijinal ve aktive edilmiş kil örneklerinin partikül boyutu(partikül çapı) küçüldükçe toplam tanecik miktarındaki dış yüzey alanı arttığı için adsorplama kapasitesinin ve boyarmadde giderim yüzdesinin arttığı saptanmıştır.

-Karıştırma hızının artmasıyla bazik boyarmadde moleküllerinin orijinal kil ve aktif kil örnekleri yüzeyindeki sınır tabakayı aşması kolaylaştığından adsorplama kapasitesi de artmıştır.

-Orijinal kil ve aktif kil miktarlarının çok düşük değerlerinde(0,5 g kil/ l) çok kararlı adsorpsiyon meydana gelmemiştir. Kil miktarı arttırıldıkça birim miktar

kil başına adsorplanan boyarmadde miktarı da düşmüştür. En yüksek boyarmadde adsorplama kapasitesinin elde edildiği miktar optimum kil miktarı olarak kabul edilmiştir.

-Orijinal kil ve aktif kil üzerine bazik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda, sıcaklığın sonucu çok etkilemediği, düşük sıcaklıklarda da boyarmadde gideriminin gerçekleştiği saptanmıştır. 10 °C – 50 °C sıcaklık aralığında adsorplama kapasitesi birbirine yakın değerler olarak saptanmıştır. Bu nedenle daha az enerji gerektireceği için optimum sıcaklık olarak 30 °C seçilmiştir. Düşük sıcaklıklarda adsorpsiyonun meydana gelmesi fiziksel adsorpsiyonun daha etkin olduğunu göstermektedir.

-Bazik boyaların orijinal ve aktive edilmiş kil örnekleri üzerine adsorpsiyonunda pH değişimiyle boyarmadde giderimi çok fazla değişmemesine karşılık düşük pH'larda adsorplanma eğilimlerinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu sonuç düşük pH'larda elektrokinetik potansiyelin düşmesine bağlanmıştır[22]

12. Asidik AR 274 ve PC boyalarının 24 saat sürdürülen adsorpsiyon periyodu sonucunda orijinal kil ve aktif kil örnekleri üzerine adsorpsiyonu sağlamadığından boyarmadde giderimi gerçekleşmemiştir. Asidik boyarmadde-kil karışımı çözeltide anyonların artmasına neden olur. Böylece kil minerali yüzeyindeki kation yoğunluğu azalır. Kil minerali yüzeyindeki negatif yükü örtmek için daha kalın bir kation tabakasına ihtiyaç vardır. Dolayısıyla, kil minerali etrafındaki çift tabaka kalınlığı artar. Çift tabaka kalınlığı arttıkça zeta potansiyel artar ve boyarmaddenin giderimi zorlaşır [22].

13. Asidik boyarmaddelerin orijinal kil ve aktive edilmiş killer üzerine giderimini sağlamak için başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, partikül boyutu, karıştırma hızı, kil miktarı, sıcaklık, pH denenmiştir. Ancak AR 274 ve PC'nin her ikisi için de denen şartlarda etkin bir boyarmadde giderimi sağlanamamıştır.

14. Asidik boyarmadde-kil karışımı çözeltide anyonların artmasına neden olur. Böylece kil minerali yüzeyindeki kation yoğunluğu azalır. Kil minerali yüzeyindeki negatif yükü örtmek için daha kalın bir kation tabakasına ihtiyaç vardır. Dolayısıyla, kil minerali etrafındaki çift tabaka kalınlığı artar. Çift tabaka kalınlığı arttıkça zeta potansiyel artar ve boyarmaddenin giderimi zorlaşır [22].
15. Bazik ve asidik boyarmaddelerin molekül büyüklükleri ile ilgili çalışmalar bu çalışmanın kapsamı içerisine alınmamıştır. Boyarmadde gideriminde, boyarmadde molekül büyüklüklerinin etkin olabileceği de düşünülerek, bu konuda çalışma yapılması önerilen bir noktadır.

Dünya bentonit rezervinin % 20'sine sahip olduğu bilinen ülkemiz, bentonit ticaretinde söz sahibi değildir[12]. Bu çalışmadan elde edilen verilerle Ünye/Ordu bentoniti hiç bir işleme tabi tutulmadan orijinal haliyle bazik boyarmaddelerin gideriminde oldukça etkin olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle aktif karbonla karşılaştırıldığında, rezervinin oldukça yüksek olması, ucuz olması, hiç bir ön işlem gerektirmemesi, kolay bulunabilir olması avantajları nedeniyle oldukça üstün özelliklere sahiptir. Bu nedenle tekstil atıklarının arıtılmasında alternatif bir adsorbent olarak kullanılmasının mümkün olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1]. Gül, R., "Adsorpsiyon Olayı ile Katyon Değişirme Kapasitesi(KDK) Arasındaki İlişki", IV. Ulusal Kil Sempozyumu, s:195-202, Sivas, (1989).
- [2]. Daniş, Ü., Gürses, A. ve Canpolat, N., "Removal of Some Azo Dyes From Wastewater Using PAC as Adsorbent", "1st International Workshop on Environmental Quality And Environmental Engineering in The Middle East Region", 559-569, Konya, (1998).
- [3]. Asfour, H.M., Nassar, M.M. and Fadali, O.A., El-Geundi, M.S. "Colour Removal From Textile Effluents Using Hardwood Sawdust as an Adsorbent", J. Chem. Tech.Biotechnol., **35a**: 28-35, (1985).
- [4]. Pehlivanhoğlu, E., Ertaş, T.T., Tanik, A. ve Kütahya, A. "Chemical Treatibility of Dyeing Bath Wastewaters in Textile Industry", 1st International Workshop on Environmental Quality and Environmental Engineering in The Middle East Region", 671-677, (1998).
- [5]. Choi, Y-S. and Cho, J-H., "Color Removal from Dye Wastewater Using Vermiculite", Environmental Technology, **17**: 1169-1180, (1996).
- [6]. Panswad, T. and Luangdikok, W., "Decolorization of Reactive Dyes with Different Molecular Structures Under Different Environmental Conditions", Wat. Res., **34(17)**: 4177-4184, (2000).
- [7]. Karapınar, İ. ve Kargı, F., "Atıksulardan Boyarmaddelerin Adsorpsiyonla Giderimi", Çevre Bilimleri, **4**:1-7, (1996).
- [8]. Lee,C.K., Low, K.S. and Chow, S.W. "Chrome Sludge as an Adsorbent for Colour Removal", Environmental Technology, **17**: 1023-1028, (1996).

- [9]. Nassar, M.M. and El-Geundi, M.S. "Comparative Cost of Colour Removal From Textile Effluents Using Natural Adsorbents", J. Chem. Tech.Biotechnol., **50**: 257-264, (1991).
- [10]. Grim,R.E. "Clay Mineralogy", McGraw-Hill Book Company, New York, 596s, (1968).
- [11]. Sarıkaya, Y., Ceylan, H. ve Bozdoğan, İ., "Asitle Aktivasyonun Bir Bentonitin Gözenekli Yapısına Etkisi", IV. Ulusal Kil Sempozyumu, s:203-211, Sivas, (1989).
- [12]. Çinku, K. ve Bilge, Y., "Bentonit ve Aktivasyon Yöntemleri", 10. Ulusal Kil Sempozyumu, s:1-10, Konya, (2001).
- [13]. Güler, Ç. ve Dank, M., "Asitle Aktifleştirilmiş Killerin Katyon Değişim Kapasitesi", IV. Ulusal Kil Sempozyumu, s:189-193, Sivas, (1989).
- [14]. Sarıkaya, Y., "Killerin Önemi ve Özellikleri", III.Ulusal Kil Sempozyumu, s:13-32, Ankara, (1987).
- [15]. Briendly, G.W. and Brown, G. "Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Identification", Mineralogy Society, London, (1980).
- [16]. Gökçay, E. "Kontrollü Gözenek Yapısına Sahip Tabakalı Kil Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 156s, (1999).
- [17]. Sarıkaya, Y., "Killerin Fizikokimyasal İncelenmesi", Mahmut Sayın Kil Mineralleri Sempozyumu, s:178-188, ÇÜ, Adana, (1991).
- [18]. Gregg, J. and Sing, K.S.W. "Adsorption Surface Area And Porosity", Academic Press, London, New York, (1982).

- [19]. Bekkum, H., Van Flarigen, M. and Jansen, J.C. "Introduction to Zeolite Science and Practice Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier, New York, (1991).
- [20]. Demirel, H., Karapınar, N. ve Akça, K., "Bentonit ve Diğer Killerin Adsorbent Olarak Kullanımı", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s:21-31, İzmir, 21-22, (1995)
- [21]. Sarıkaya, Y., Ceylan, H. ve Bozdoğan, İ., "Asit Aktivasyonunun Bir Bentonit Kilinin Adsorplama Özelliklerine Etkisi", Doğa Tu Kim. **13(1)**: 94-109, (1989).
- [22]. Tuncan, A., "Bazı Kil Minerallerinin Fizikokimyasal Özelliklerinin Laboratuvarında Tayini", VII.Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, (1995).
- [23]. Yurdakoç, M. K., Güzel, F. Ve Tez. Z., "Kation Değişim Kapasitesi(KDK) ve Belirleme Yöntemleri", IV. Ulusal Kil Sempozyumu, s:183-187, CÜ, Sivas, (1989).
- [24]. Çakıcıoğlu, F., Böke, N., Umaç, N. ve Peker, S., "Killerin Kuru Yöntemle Asit Aktivasyonuna Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi", II. Ulusal Kil Sempozyumu, s:187-203, Ankara, (1985).
- [25]. Önal, M. ve Sarıkaya, Y., "Isıl İşlem ve Asit Aktivasyonun Kütahya Bentonitinin Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi", VIII Ulusal Kil Sempozyumu, DPÜ, Kütahya, (1997).
- [26]. Dvcharenko, F.D., Tarasevich, Y. and Belik, F.A., "Influence of Acid Activation on the Structure and Adsorptive Properties of Clay Minerals", Kolloidnyi Zhurnal, 35, s:467-475, (1973).

- [27]. Sarıkaya, Y., Biçer, C., Biçer, N., Ceylan, H. ve Bozdoğan, İ., “Asit Aktivasyonu ile Killerin Fizikokimyasal Özelliklerinin Değişimi”, II. Ulusal Kil Sempozyumu, s:215-220, HÜ, Ankara, (1985).
- [28]. Yalçın, S. ve Özbelge, Ö., “Bentonitin Asit ile Aktifleştirilmesi”, II. Ulusal Kil Sempozyumu, s:229-250, HÜ, Ankara, (1985).
- [29]. Çalışkan, N. ve Armağan, N., “İllit/Smektit Karışık Katmanlı Enez Kilinin Kristal Yapısının ve Asitle Etkileşmesinin İncelenmesi”, III. Ulusal Kil Sempozyumu, s:43-56, AÜ, Ankara, (1987).
- [30]. Sarıkaya, Y., Ceylan, H., Biçer, C., Biçer, N. ve Bozdoğan, İ., “Killerin Ağartıcı Özellikleri”, II. Ulusal Kil Sempozyumu, s:507-512, HÜ, Ankara, (1985).
- [31]. Sarier N. ve Güler, Ç., “Asit İle Aktiflenen Bentonitin β -Karoten Adsorpsiyonu”, II. Ulusal Kil Sempozyumu, s:205-214, HÜ, Ankara, (1985).
- [32]. Wilson, M.J. “A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy”, Chapman & Hall, New York, 308s, (1987).
- [33]. Kapur, S., Gül, A. ve Taner, F., “Çukurova Bölgesindeki Kilce Zengin Toprakların X-Işın Analizleri ve Bu Topraklara Asit Aktivasyonun Etkisi”, I. Kil Sempozyumu, Adana, (1985).
- [34]. Sarıkaya, Y., Önal, M., Ceylan, H. ve Bozdoğan, İ., “Giresun Yöresinden Alınan Bir Kalsiyum Bentonitin Soda Aktivasyonu”, Türk Kimya Dergisi, **18**: 11-20, (1994).
- [35]. Sarıkaya, Y., Biçer, C. ve Biçer, N., “Killerde Boya Adsorpsiyonu”, I. Ulusal Kil Sempozyumu, Adana, (1985).

- [36]. Akbulut, A. "Bentonit", Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayınları, Eğitim Serisi No.32, Ankara, (1996).
- [37]. Başer, İ. ve İnanıcı, Y. "Boyarmadde Kimyası", Marmara Üni. Teknik Eğitim Fak Yayınları, İstanbul, 215s, (1990).
- [38]. Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E. "Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi", S.Ü. Fen- Edebiyat Fak. Yayınları, Konya, 263s, (1998).
- [39]. Zollinger, H., "Color Chemistry", 2nd ed., VCH Publishers, Inc., New York, NY(USA), 161s, (1991).
- [40]. Noll, K.E., Gounaris, V. and Hou W. "Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control", Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s, (1992).
- [41]. Mckay, G. "Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants From Wastewaters", CRC Press, New York, 186s, (1996).
- [42]. Özer, A. "Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kült'e Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi", Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269s, (1994).
- [43]. Weber, J.R. "Physicochemical Processes for Water Quality Control", Wiley-Interscience, USA, (1972).
- [44]. Treybal, R.E. "Mass Transfer Operations", Mc Graw-Hill, Singapore, (1981).
- [45]. Smith, J.M. "Chemical Engineering Kinetics", 2nd ed., Kogakusha, Japonya, (1970).

- [46]. Hardalaç, D., Kaya, M. ve Alkan, C., “Bazı Ağır Metallerin Aktifleştirilmiş Bentonit Tarafından Adsorpsiyonu”, Türk Kimya Dergisi, **19**: 36-40, (1995).
- [47]. Uslu, O. ve Türkman, A. “Su Kirliliği ve Kontrolü”, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dairesi, 1:, İzmir, (1987).
- [48]. Juang, R.S., Wu, F.C. and Tseng., R.L. ”The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions”, Environmental Technology, **18**: 525-531, (1997).
- [49]. Stephenson, R.J. and Sheldon, J.B.D., “Coagulation and Precipitation of a Mechanical Pulping Effluent: I. Removal of Carbon, Colour and Turbidity”, Wat. Res., **30(4)**, s:781-792, (1996).
- [50]. McKay, G., Allen, S.J. and Mcconvey, I.F., “The Adsorption of Dyes From Solution-Equilibrium and Column Studies”, Water, Air, And Soil Pollution, **21**:127-139, (1984).
- [51]. Gupta, G.S., Prasad, G. and Singh, V.N. ”Removal Of Chrome Dye From Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal “, Wat.Res., **24(1)**: 45-50, (1990).
- [52]. El-Geundi, M., “Colour Removal From Textile Effluents by Adsorption Techniques”, Wat.Res., **25(3)**:271-273, (1990).
- [53]. Carriere, J., Jones, J.P. and Broadbent, A.D. “Decolorization of Textile Dye Solutions”, Ozone Science & Engineering, **15**: 189-200, (1993).
- [54]. Liakou, S., Kornaros, M. and Lyberatos, G. “Pretreatment of Azo Dyes Using Ozone”, Wat. Sci. Tech., **36(2-3)**: 155-163, (1997).

- [55]. Shu, H-Y., Huang, C-R. and Chang, M-C. "Decolorization of Mono-Azo Dyes in Wastewater by Advanced Oxidations Process:A Case Study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23", *Chemosphere*, **29(12)**: 2597-2607, (1994).
- [56]. Kuo, W.G., "Decolorizing Dye Wastewater With Fentons Reagent", *Wat. Res.*, **26(7)**: 881-886, (1992).
- [57]. Yeh, R. Y-L. and Thomas, A., "Color Removal From Dye Wastewaters by Adsorptions Using Powdered Activated Carbon: Mass Transfer Studies", *J. Chem. Tech.Biotechnol.*, **63**: 48-54, (1995).
- [58]. Yeh, R. Y-L. and Thomas, A., "Color Difference Measurement and Color Removal From Dye Wastewaters Using Different Adsorbent", *J. Chem. Tech.Biotechnol.*, **63**: 55-59, (1995).
- [59]. Nawar, S.S. and Doma, H.S., "Removal of Dyes From Effluents Using Low-Cost Agricultural By-Products", *The Science of The Total Environment*, **79**:271-279, (1989).
- [60]. Lambert, S.D., Graham, N.J.D., Sollars, C.J. and Fowler, G.D. "Evaluation of Inorganic Adsorbents for the Removal of Problematic Textile Dyes And Pesticides", *Wat. Sci. Tech.*, **36(2-3)**: 173-180, (1997).
- [61]. Hsu, Y-C. and Chiang, C-C., "Adsorption Behavior of Basic Dyes on Activated Clay", *Seperation Science And Technology*, **32(15)**, s:2513-2534, (1997).
- [62]. McKay, G., Otterburn, M.S. and Aga, J., "Fullers Earth And Fired Clay as Adsorbents For Dyestuffs", *Water, Air And Soil Pollution*, **24**: 307-322, (1985).
- [63]. Jackson, M.L. "Soil Chemical Analysis", *Advanced Course 2nd Edition*, 10th Printing, 247s, (1979).

- [64]. Ewing, G. W. "Istrumental Methods of Chemical Analysis", McGraw-Hill Book Company, 5th Edition, (1985).
- [65]. Yılmaz, H., "Kil Mineralleri", Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları, İzmir, 115s, (1987).
- [66]. Bain, D.C. and Smith, B.F.L. "Chemical Analysis, Clay Minerology: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods", ed: Wilson, M.J., Chapman & Hall, (1992).
- [67]. Benefield, L.D., Judkins, J.F. and Weand, B.L. "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, (1982).
- [68]. Wilson, M.N. "Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods", Chapman & Hall, London, (1994).
- [69]. Moore, M.D. and Reynolds, R.C. "X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals", Oxford University Press, Oxford, New York, 332s, (1989).
- [70]. Dean, J.A. "Analytical Chemistry Handbook", Mc Graw-Hill Company, New York, (1995).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Meral TURABİK
Doğum Yeri ve Tarihi : Elazığ / 05.01.1970
Adresi : Mersin Üniversitesi Mersin Meslek Yüksek Okulu
Kimya Programı
Tel : 0(324) 361 00 01 - 236
Faks : 0 (324) 361 00 43
E-posta : mturabik@mersin.edu.tr

EĞİTİMİ

Lisans : 1987-1991 Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : 1993-1995 Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

KARİYERİ

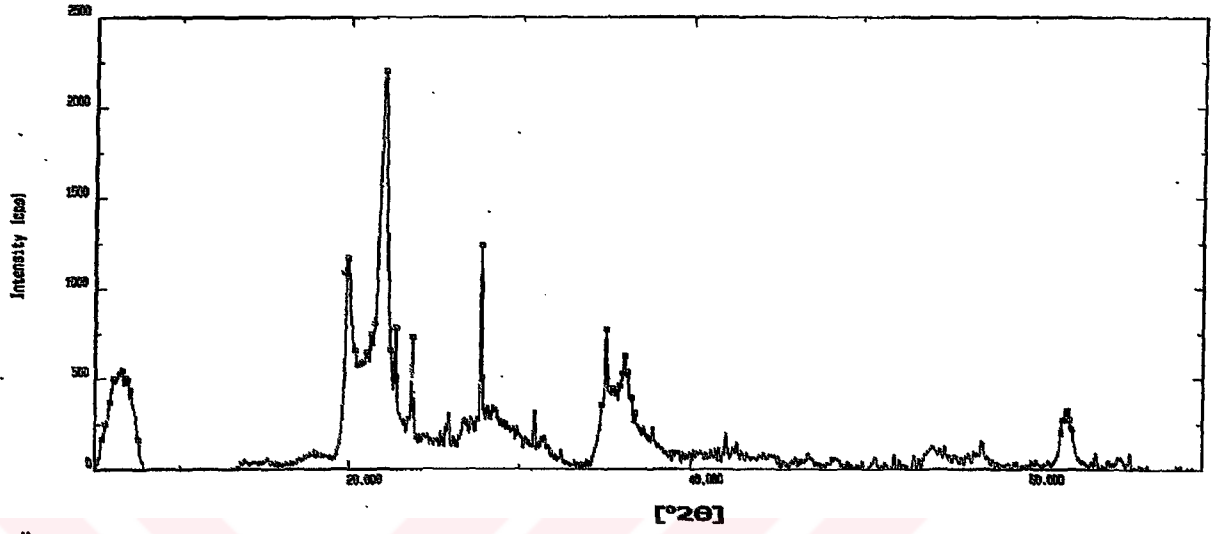
Araştırma Görevlisi : 1994-1995 Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Öğretim Görevlisi : 1997- Mersin Üniversitesi Mersin Meslek
Yüksek Okulu Kimya Programı

EKLER

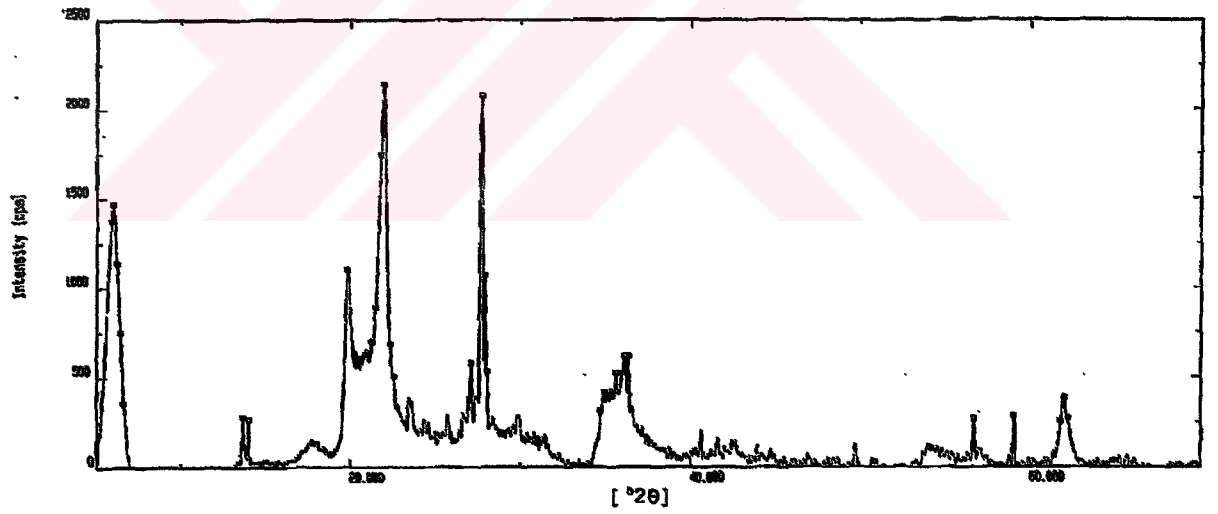
1. Orijinal ve Asitle Aktive Edilmiş Kil Örneklerinin X-Işını Difraktogramları
2. Orijinal ve Asitle Aktive Edilmiş Kil Örneklerinin 550 °C'de X-Işını Difraktogramları
3. Orijinal Kil Örneğinin Yaklaşık Yapı Formülünün Hesaplanması İçin Veriler
4. Orijinal ve Asitle Aktive Edilmiş Kil Örneklerinin DTA ve % Kütle Kaybı Eğrileri
5. BR 46, BB 41, AR 274, PC Boyarmaddelerinin UV/VIS Spektrumları
6. BR 46, BB 41, AR 274, PC Boyarmaddelerinin IR Spektrumları
7. BR 46, BB 41, AR 274, PC Boyarmaddelerinin Kalibrasyon Eğrileri



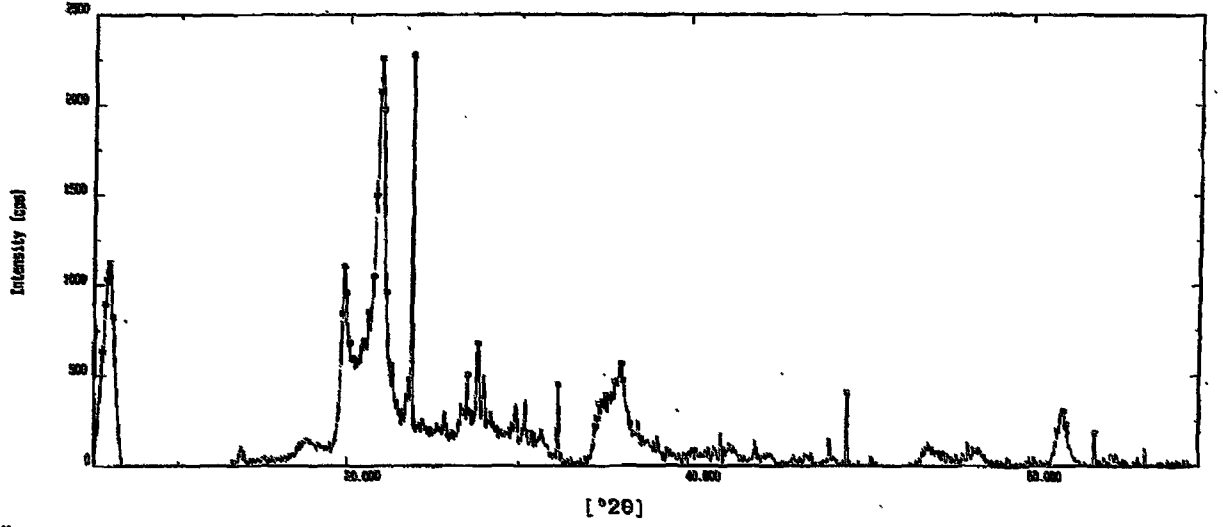
EK 1. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİVE EDİLMİŞ KİL ÖRNEKLERİNİN X-IŞINI DİFRAKTOGRAMLARI



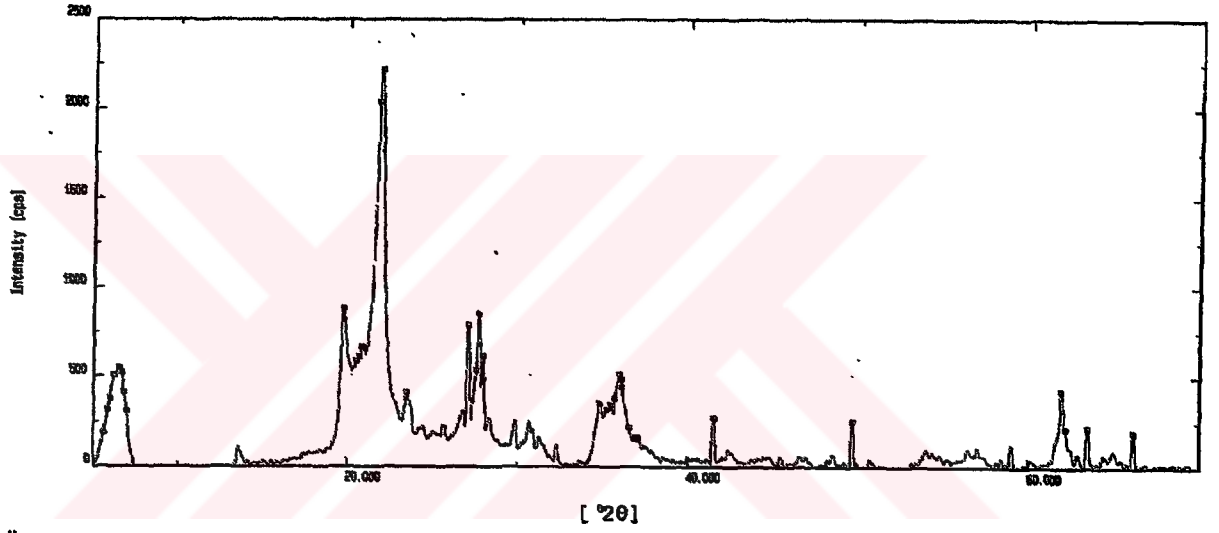
ÜH01'in X-ışını difraktogramı



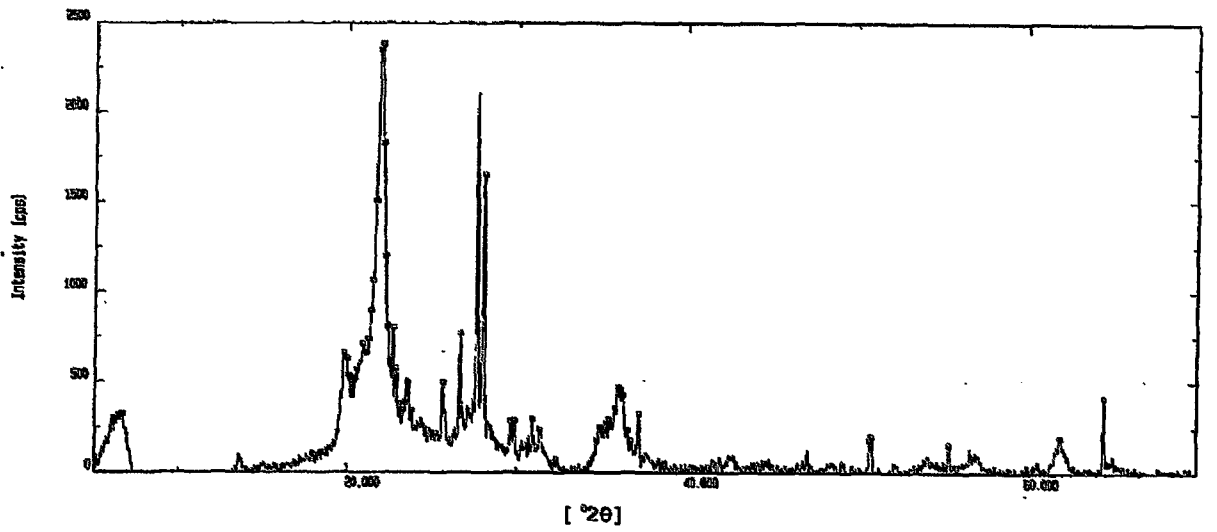
ÜA10'in X-ışını difraktogramı



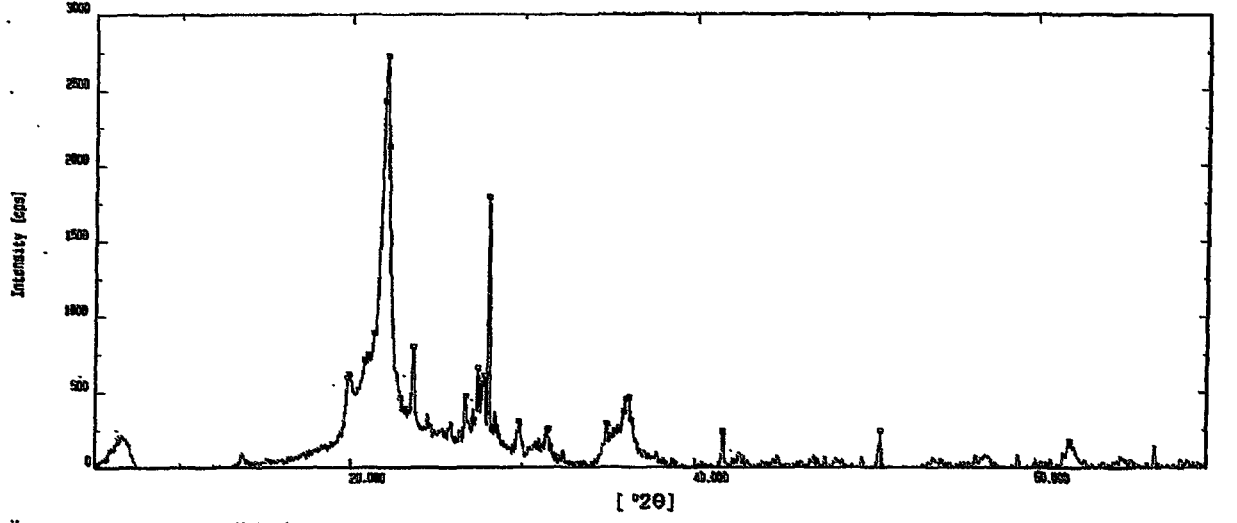
ÜA20'in X-ışını difraktogramı



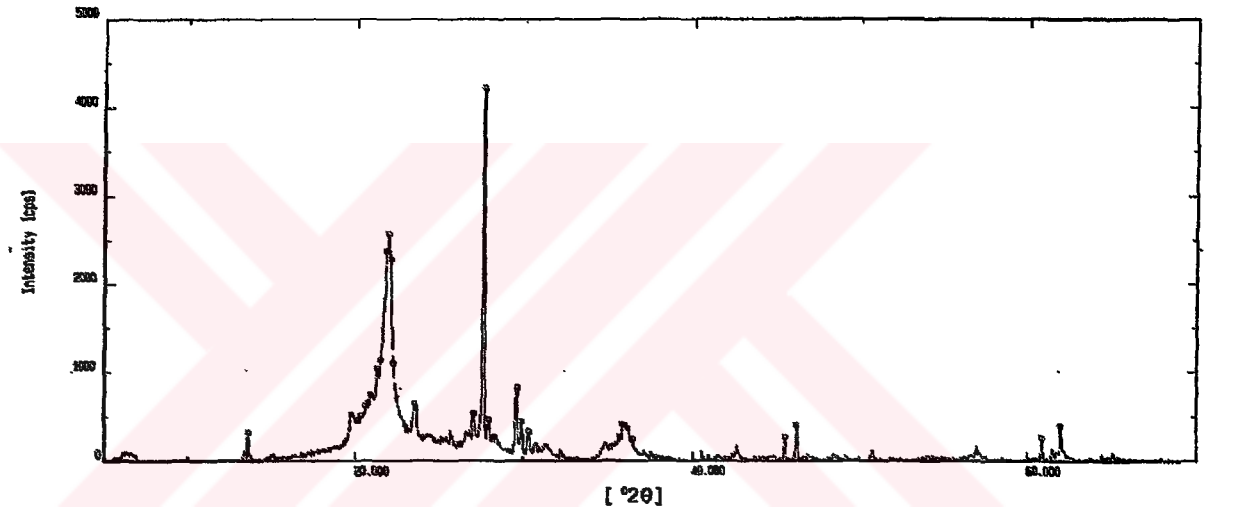
ÜA30'in X-ışını difraktogramı



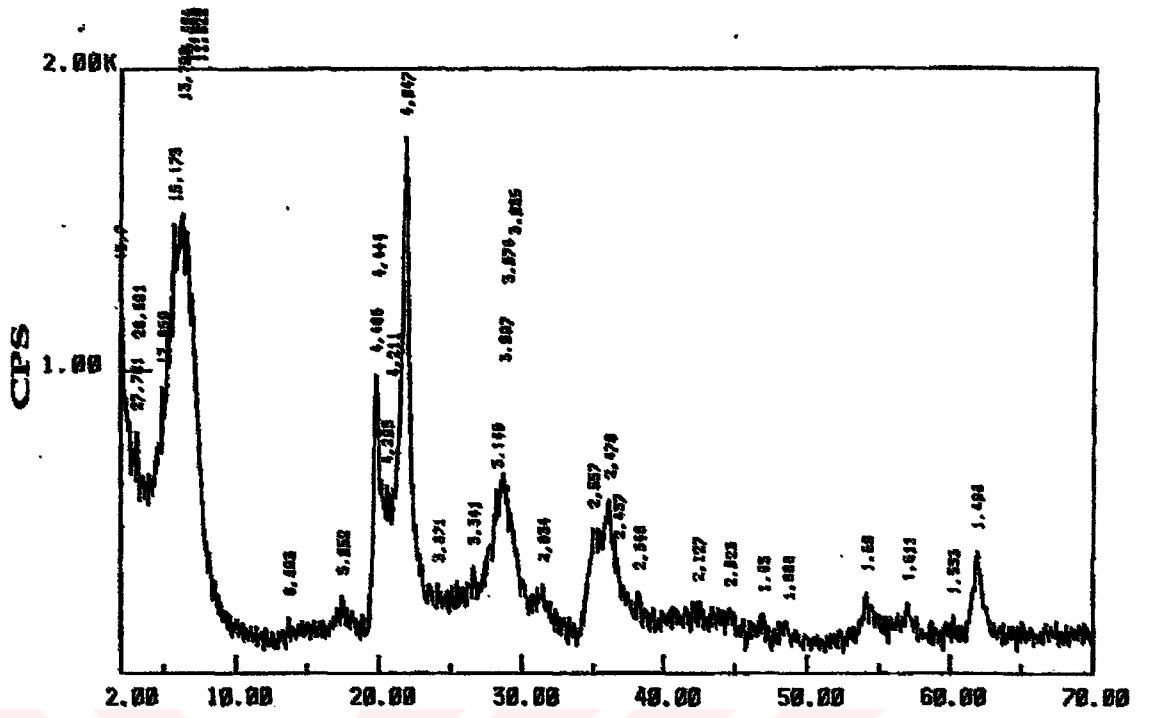
ÜA40'in X-ışını difraktogramı



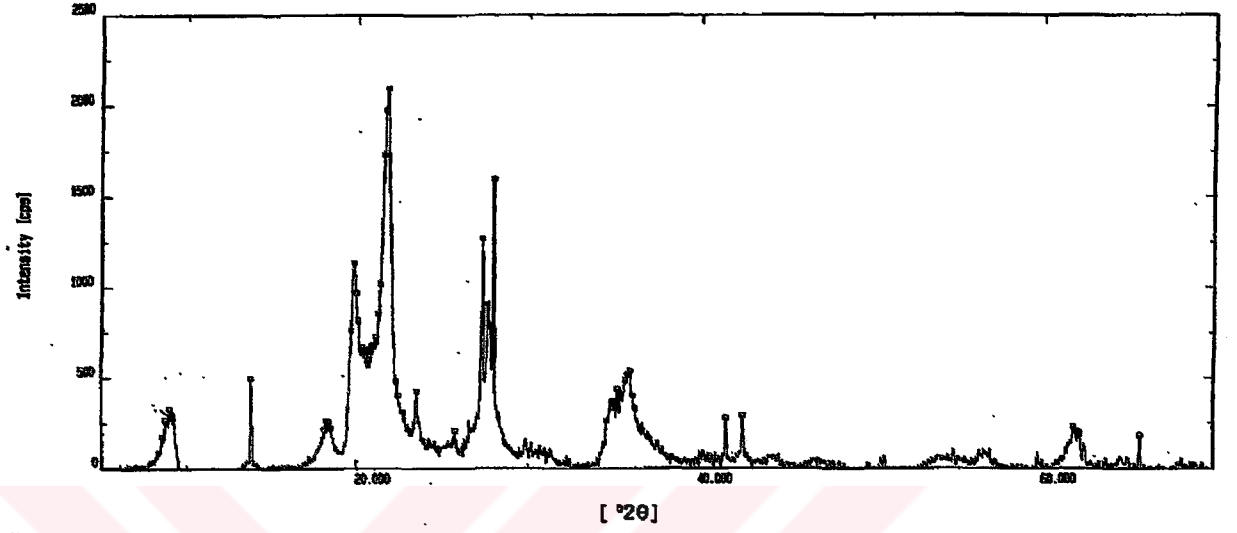
ÜA50'in X-ışını difraktogramı



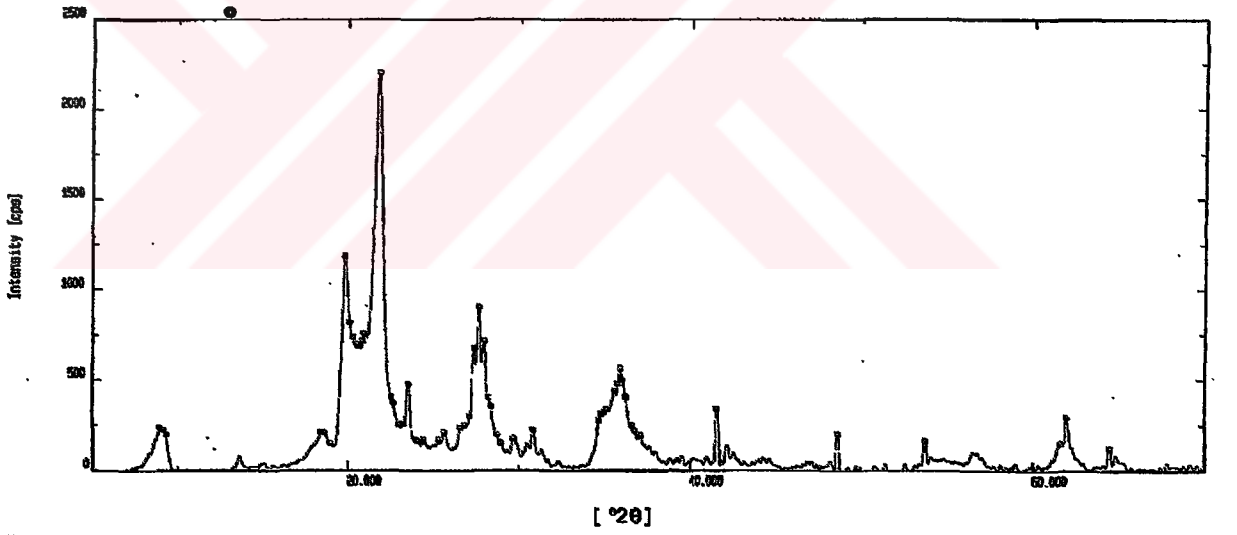
ÜA60'in X-ışını difraktogramı



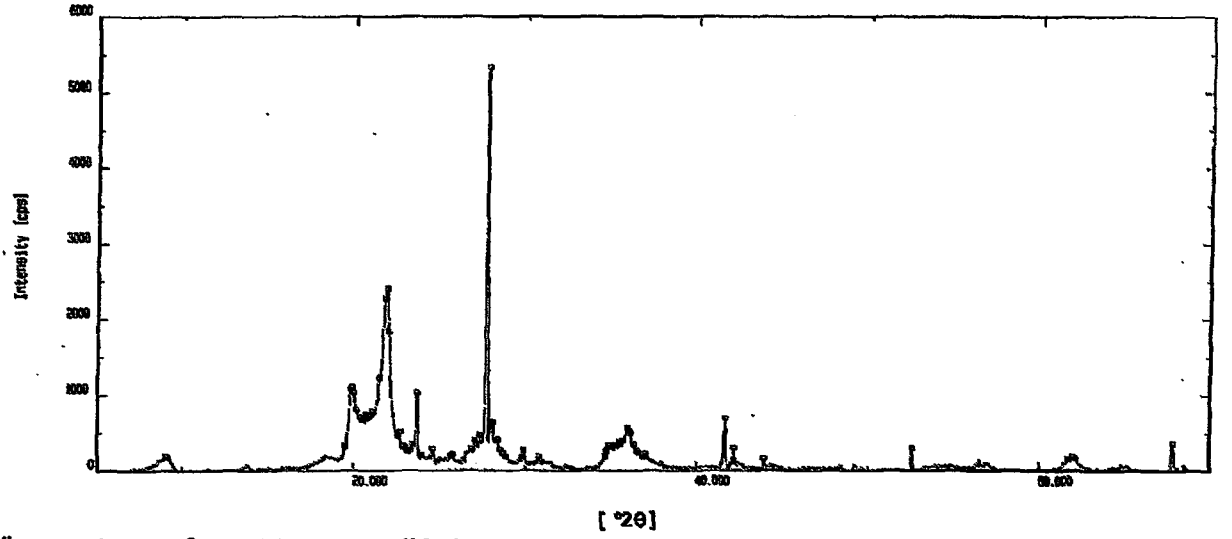
EK 2. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİVE EDİLMİŞ KİL ÖRNEKLERİNİN 550 °C'DE X-IŞINI DİFRAKTOGRAMLARI



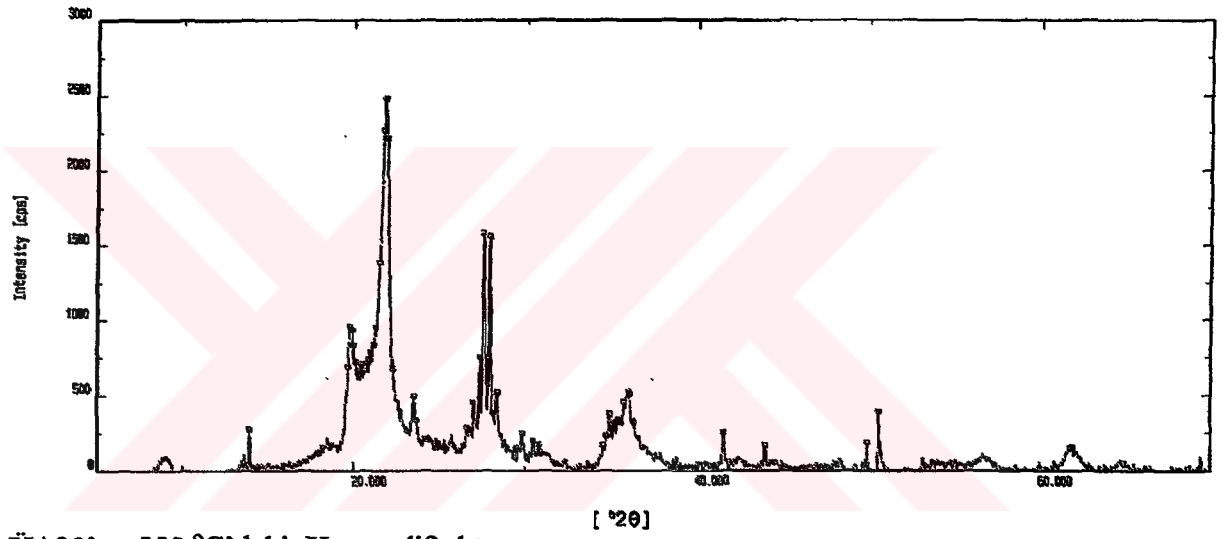
ÜH01'in 550 °C'deki X-ışını difraktogramı



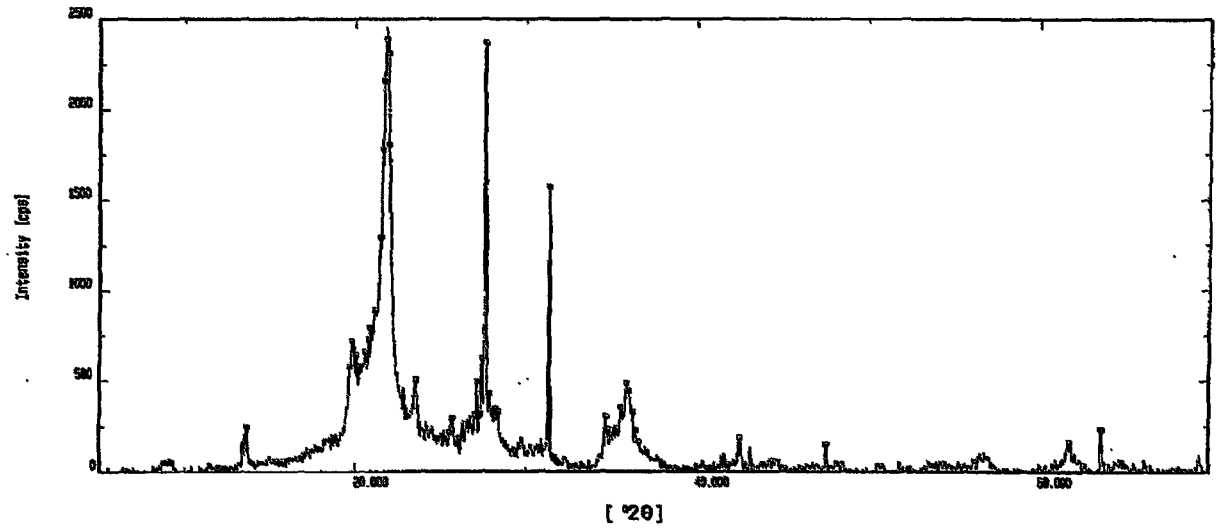
ÜA10'in 550 °C'deki X-ışını difraktogramı



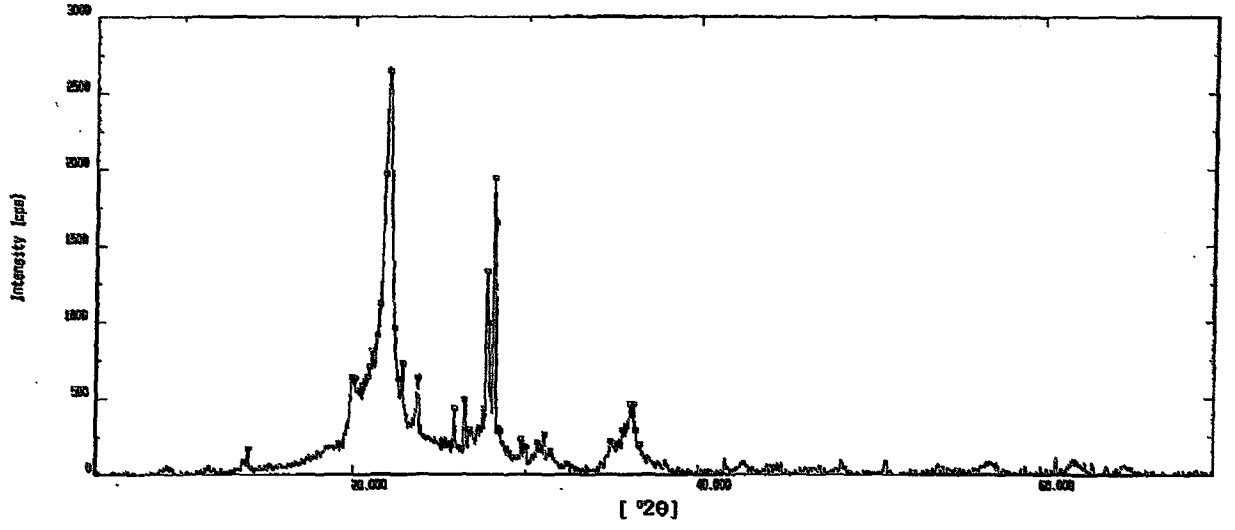
ÜA20'nin 550 °C'deki X-ışını difraktogramı



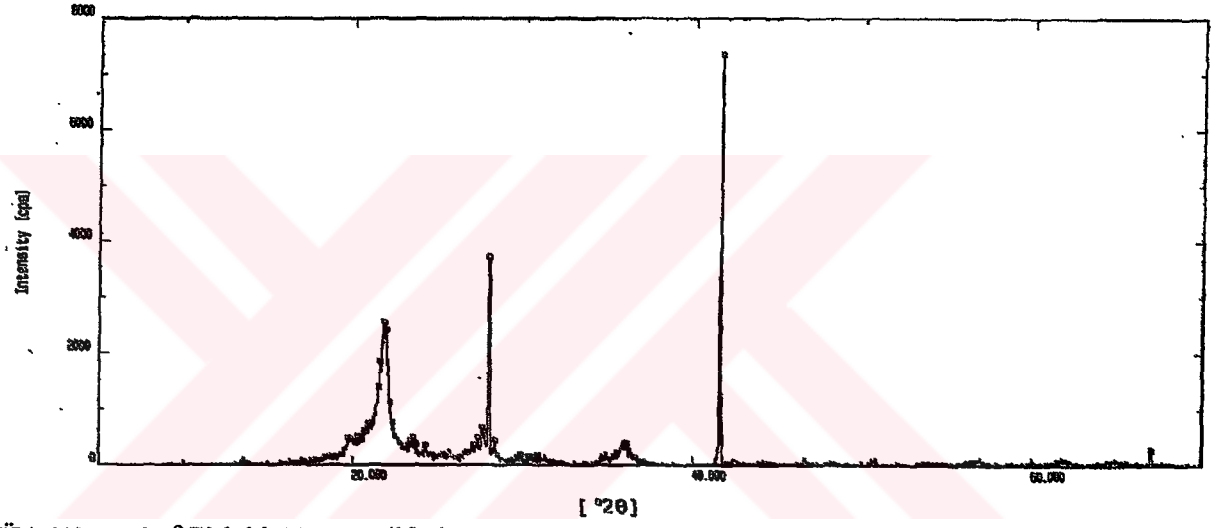
ÜA30'un 550 °C'deki X-ışını difraktogramı



ÜA40'ın 550 °C' deki X-ışını difraktogramı



ÜA50' nin 550 °C'deki X-ışını difraktogramı



ÜA60'ın 550 °C'deki X-ışını difraktogramı

EK 3. ORJİNAL KİL ÖRNEĞİNİN YAKLAŞIK YAPI FORMÜLÜNÜN HESAPLANMASI İÇİN VERİLER

Orijinal kil örneğinin yaklaşık yapı formülünün hesaplanması[69]*

Oksitler	Molekül Kütleleri(A)	Katyonun Toplam Değerliği (B)	Katyon Değerliği (C)	%Bileşim (D)	Eşdeğer Ağırlık (E)	F=(D/E)**	G=F/0,267	H=G/C
SiO ₂	60,084	4	4	62,51	15,021	4,162	15,584	3,896
TiO ₂	79,898	4	4	0,09	19,974	0,005	0,015	0,004
Al ₂ O ₃	101,959	6	3	22,83	16,993	1,343	5,030	1,677
Fe ₂ O ₃	159,691	6	3	1,25	26,615	0,047	0,176	0,059
MgO	40,304	2	2	4,09	20,152	0,203	0,760	0,380
CaO	56,079	2	2	1,61	28,040	0,057	0,213	0,107
Na ₂ O	61,979	2	1	1,59	30,990	0,051	0,191	0,192
K ₂ O	94,195	2	1	0,88	47,100	0,019	0,070	0,070
P ₂ O ₅	141,94	10	5	0,04	14,194	0,003	0,011	0,002

* Yöntem tabakalı silikatların bir formül birim hücresindeki 11 Oksijene göre hesaplanmasına dayanır. Bu yöntemde H₂O' daki Oksijen, hesaplamalarda göz önüne alınmamaktadır.

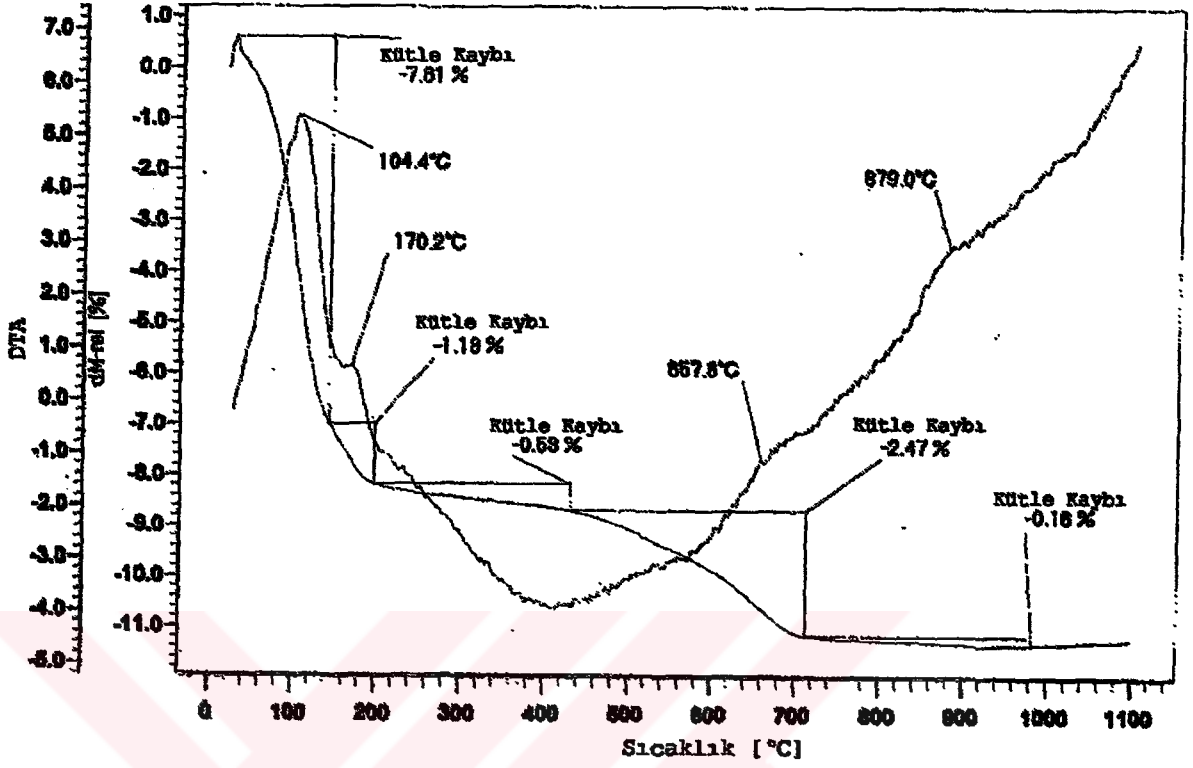
** (D/E) değerlerinin toplamı=5,889

O²⁻ 10(OH)⁻²= toplam 22 oksijen değerlikli olduğundan 5,889/22=0,267' dir.

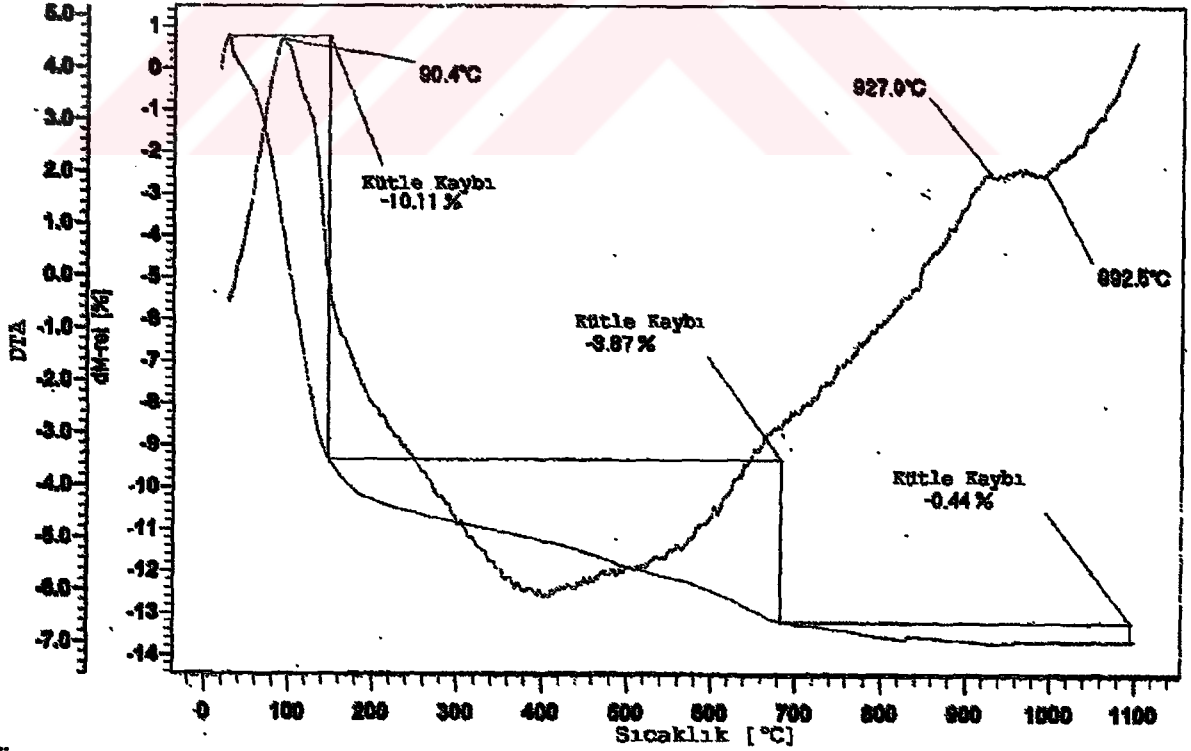
Bu hesaplamalara göre orijinal kilin kimyasal yapı formülü;

(Ca_{0,107} Na_{0,192} K_{0,070}) (Al_{1,677} Mg_{0,380} Fe³⁺_{0,059} Ti_{0,004} P_{0,002}) (Si_{3,896} O₁₀) (OH)₂

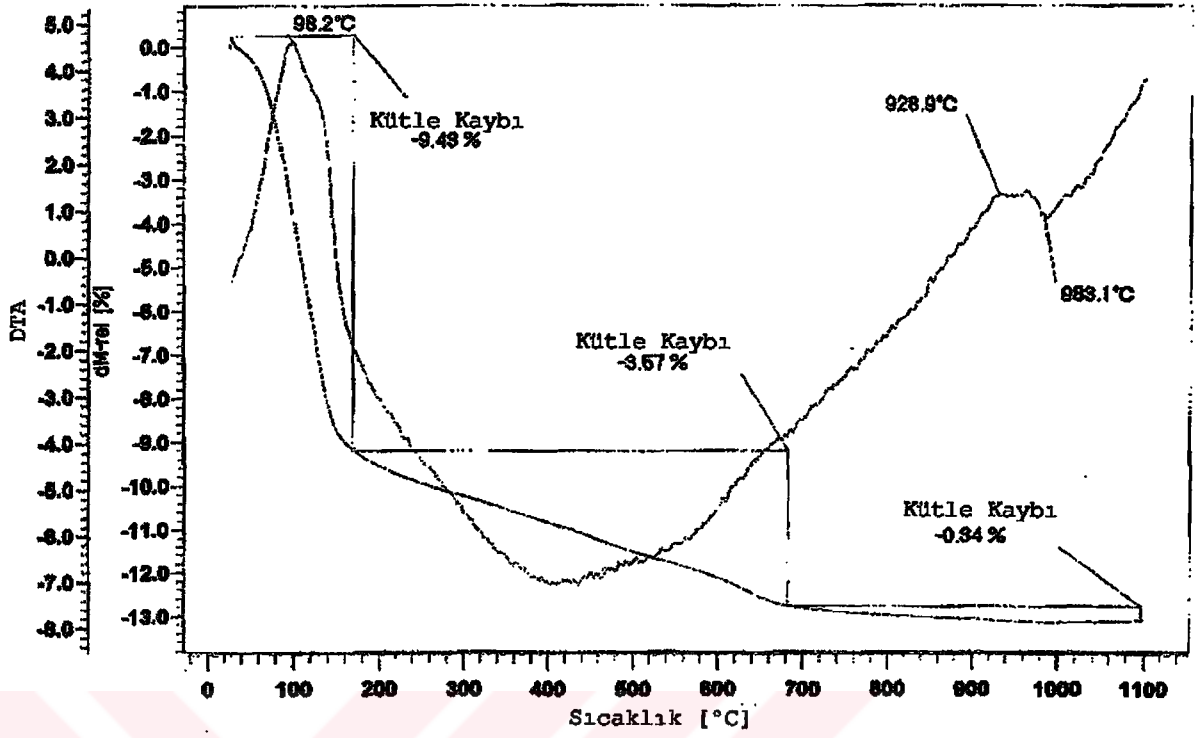
EK 4. ORJİNAL VE ASİTLE AKTİVE EDİLMİŞ KİL ÖRNEKLERİNİN DTA VE % KÜTLE KAYBI EĞRİLERİ



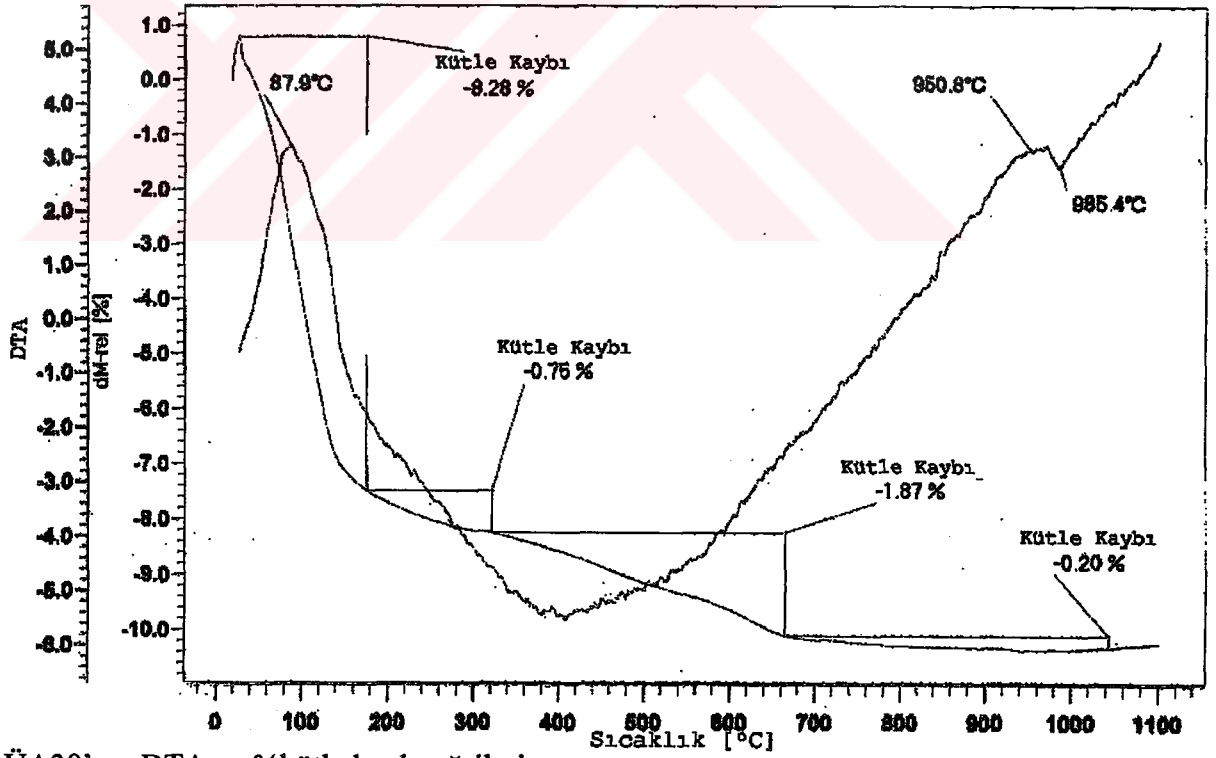
ÜH01'in DTA ve %kütley kayby eğrileri



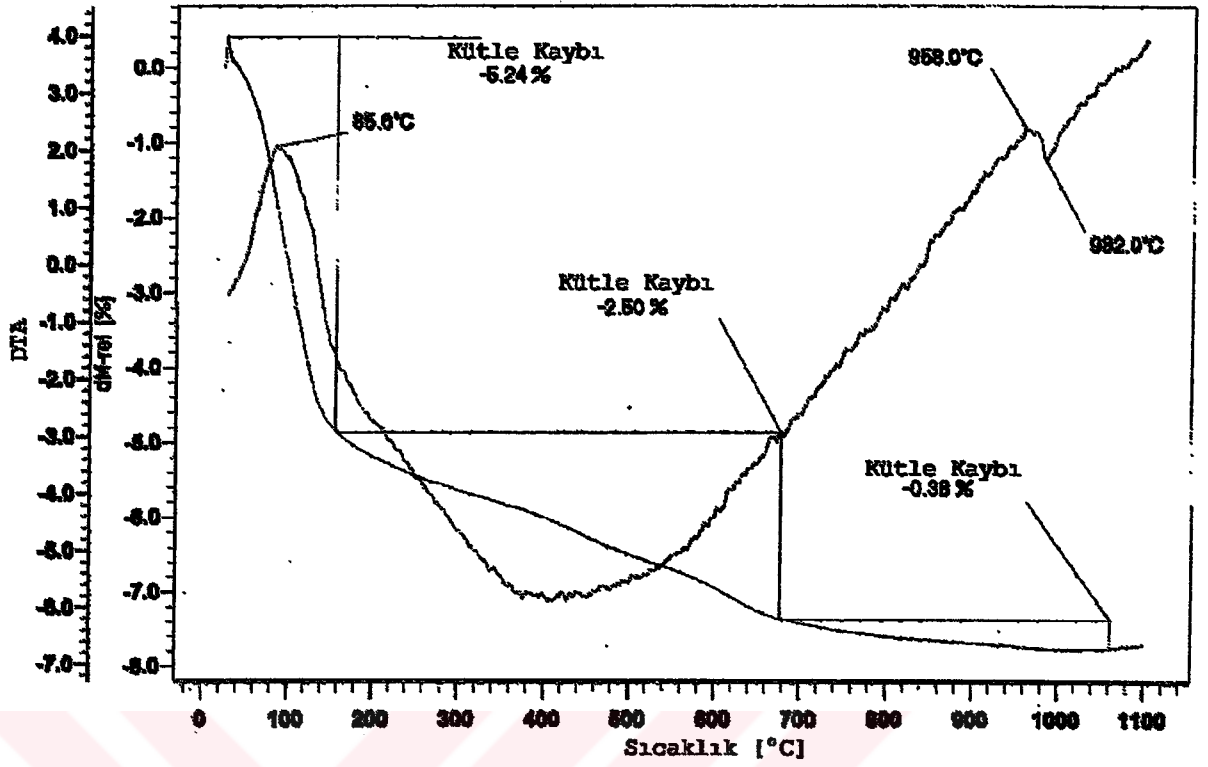
ÜA10'un DTA ve %kütley kayby eğrileri



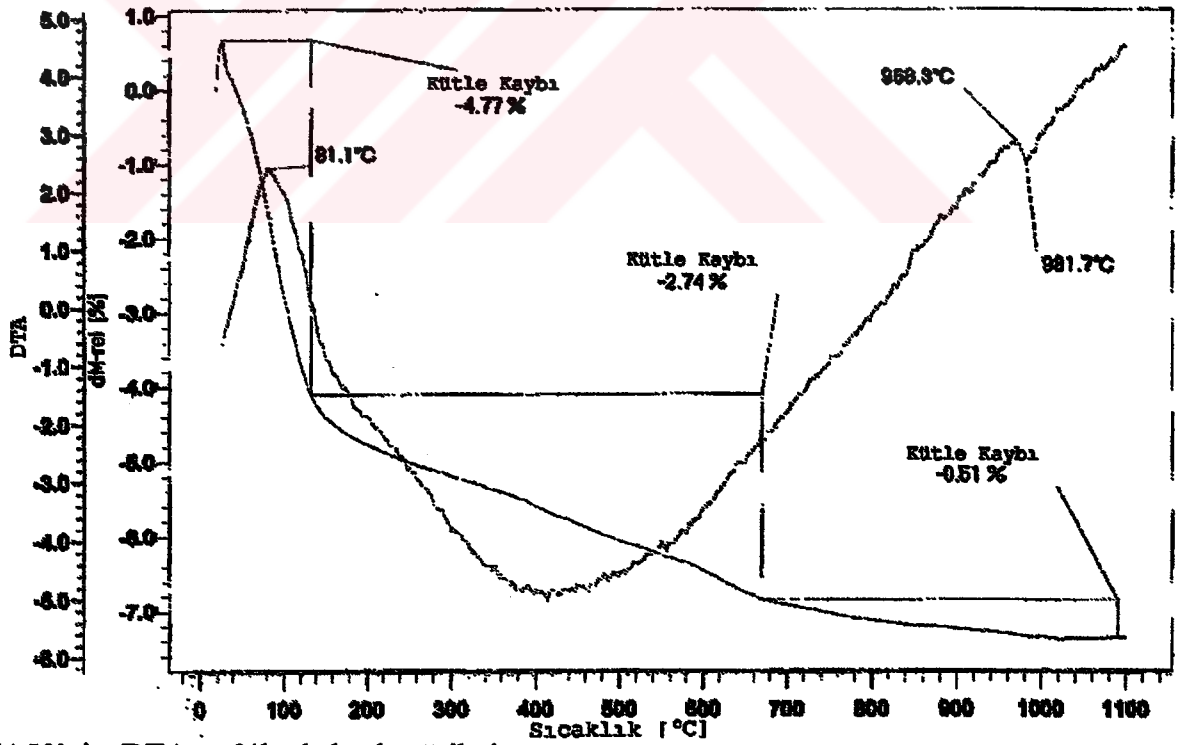
ÜA20'nin DTA ve %kütle kaybı eğrileri



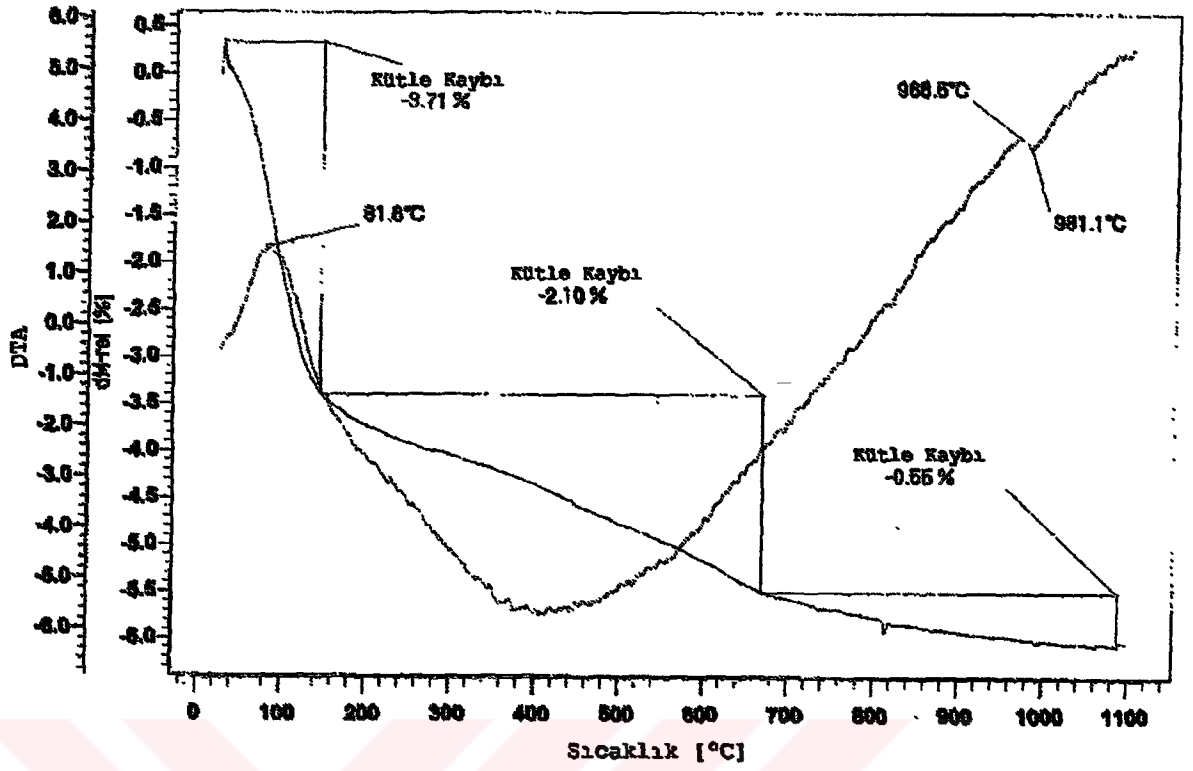
ÜA30'un DTA ve %kütle kaybı eğrileri



ÜA40'ın DTA ve %kütle kaybı eğrileri

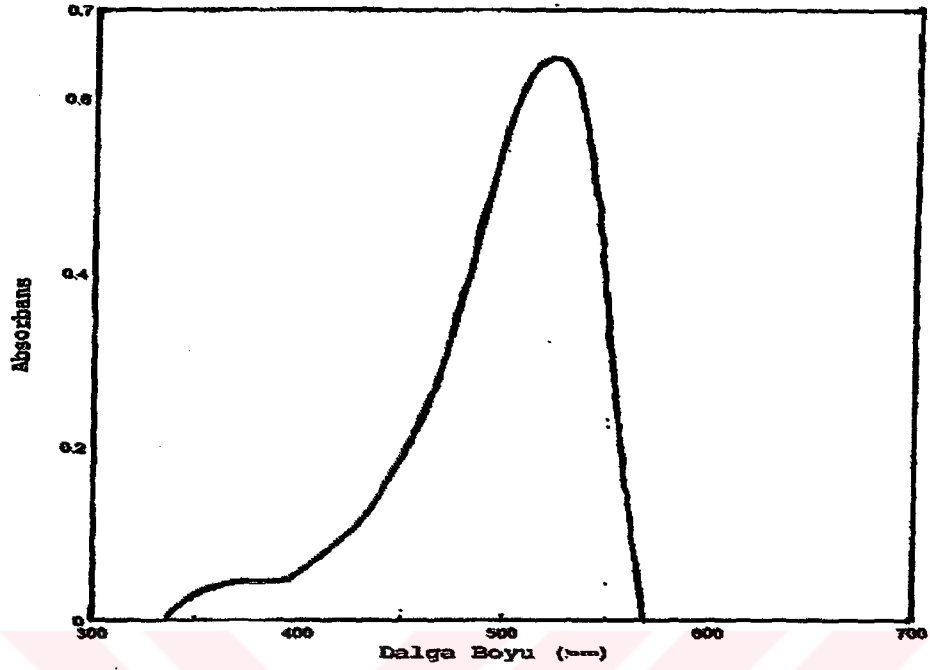


ÜA50'nin DTA ve %kütle kaybı eğrileri

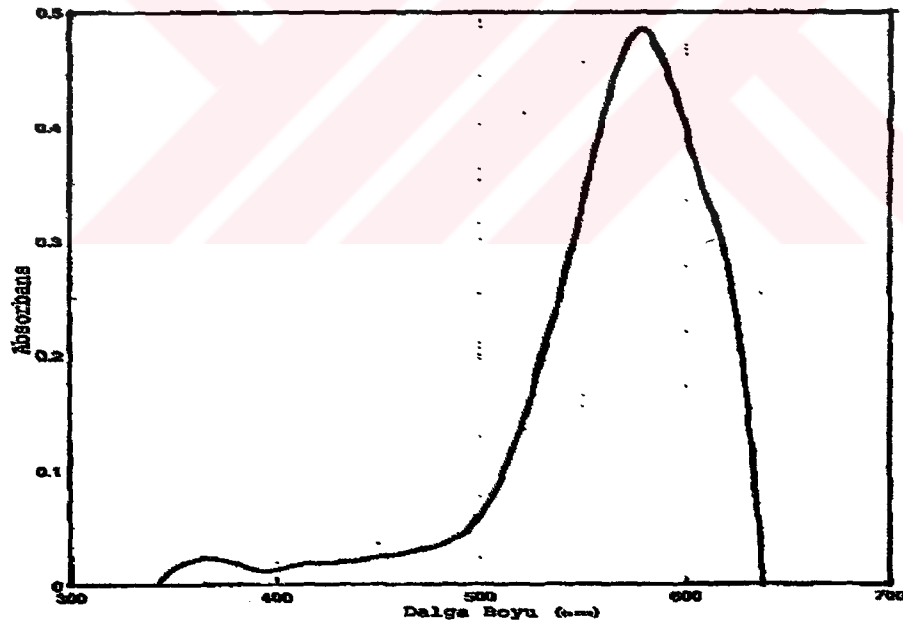


ÜA60'nin DTA ve %kütle kaybı eğrileri

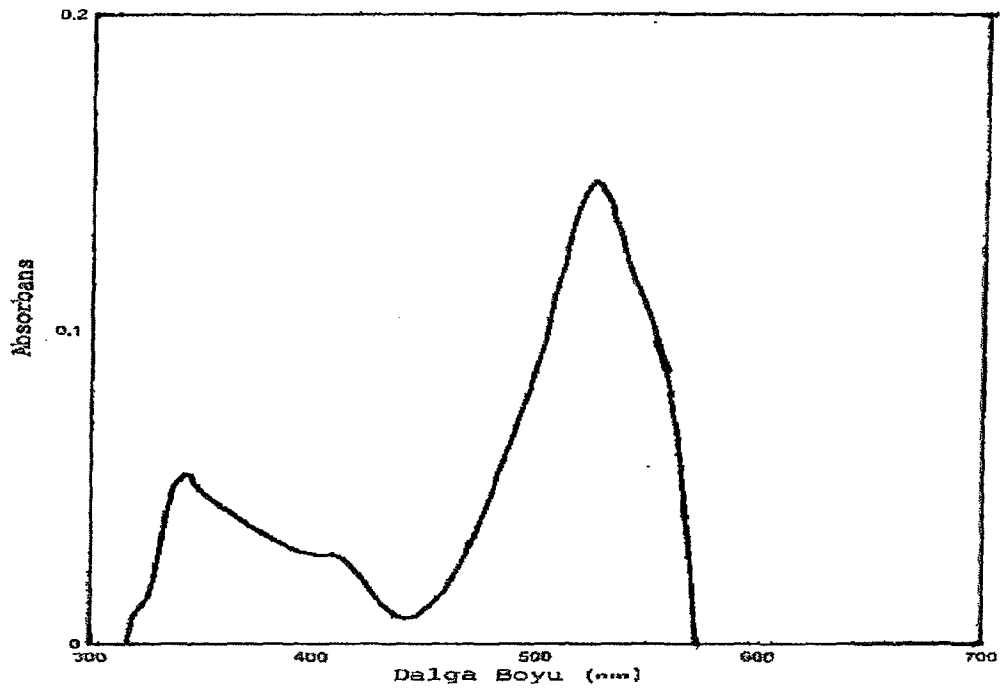
EK 5. BR 46, BB 41, AR 274, PC BOYARMADDELERİNİN UV/VIS SPEKTRUMLARI



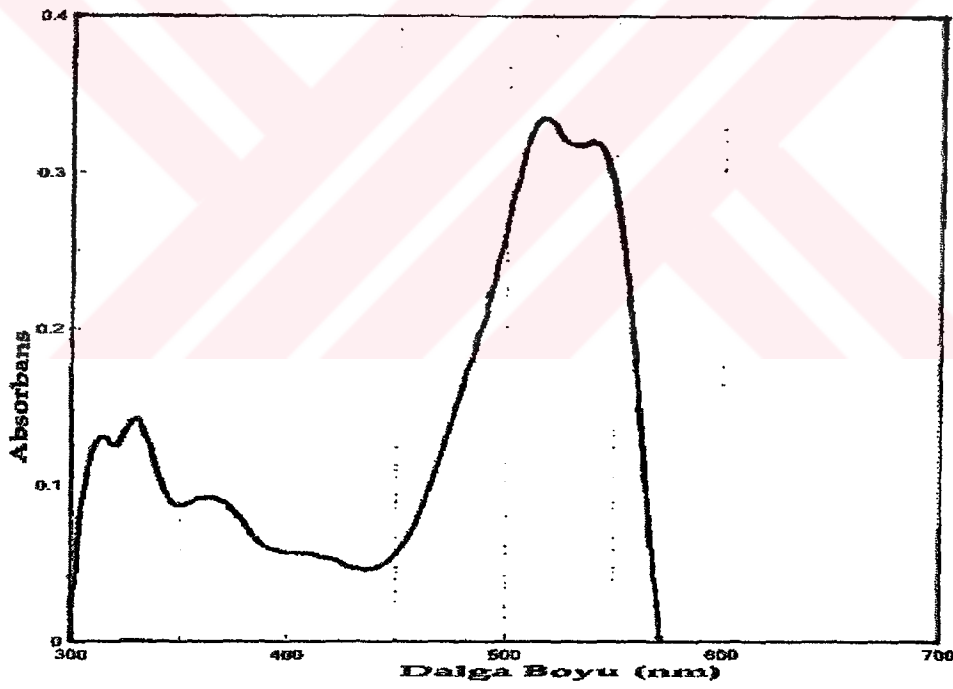
BR 46'nin UV-VIS Spektrumu($C_0=10$ mg/l)



BB 41'in UV-VIS Spektrumu($C_0=10$ mg/l)

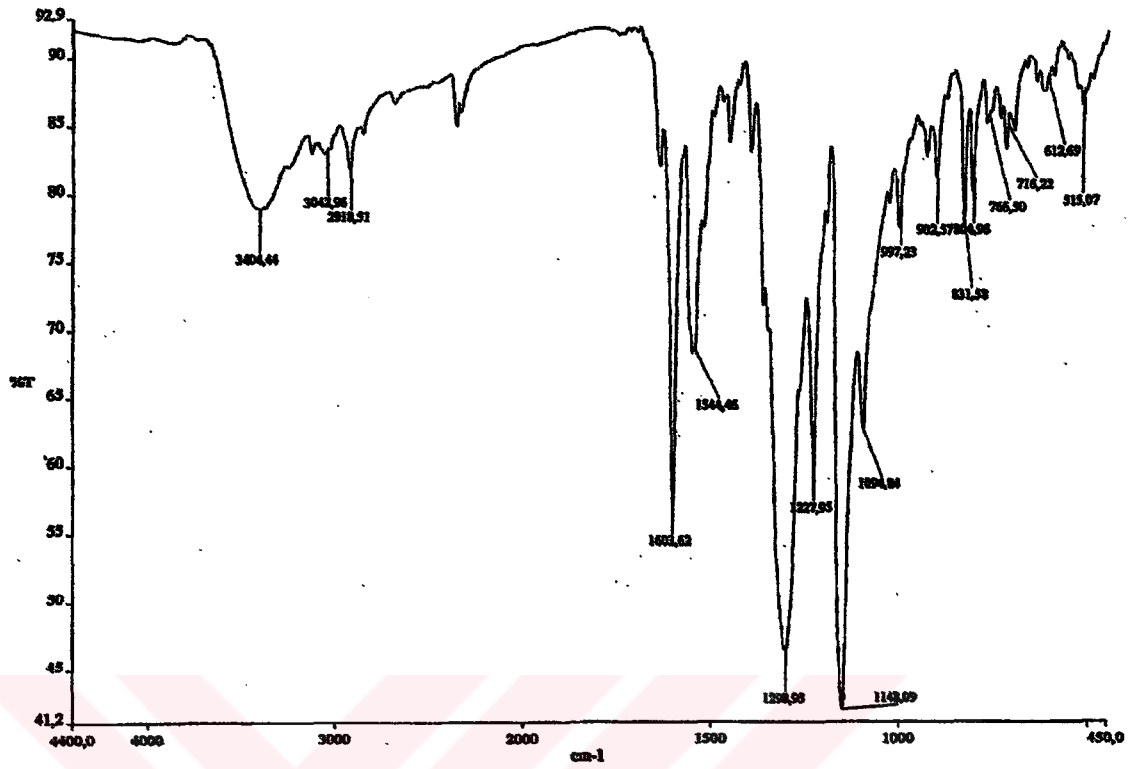


AR 274'ün UV-VIS Spektrumu ($C_0=10$ mg/l)

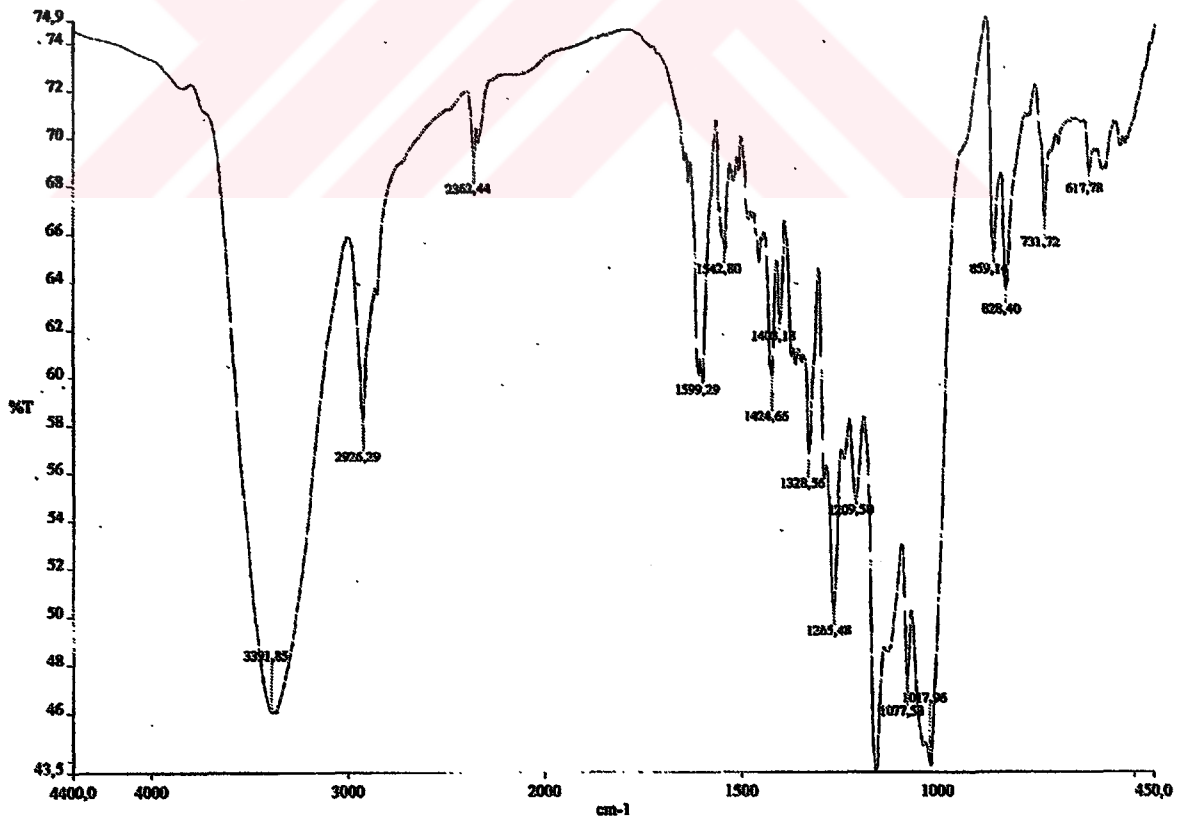


PC'in UV-VIS Spektrumu ($C_0=10$ mg/l)

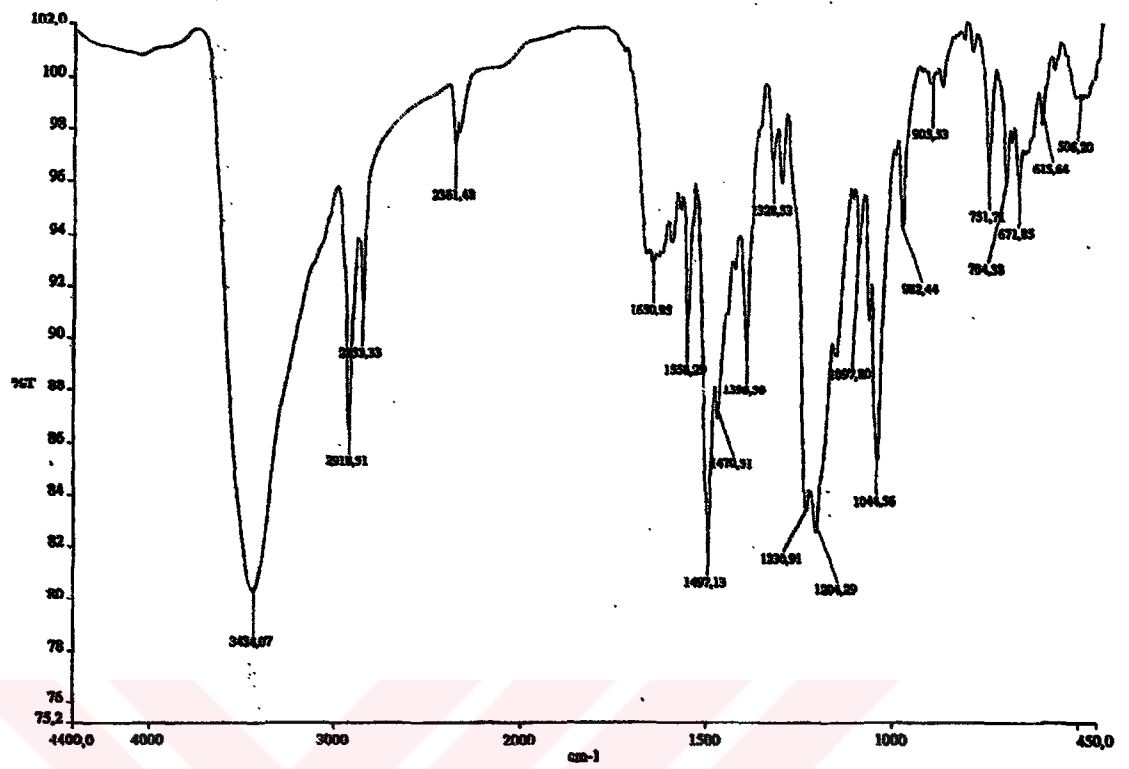
EK 6. BR 46, BB 41, AR 274, PC BOYARMADDELERİNİN IR SPEKTRUMLARI



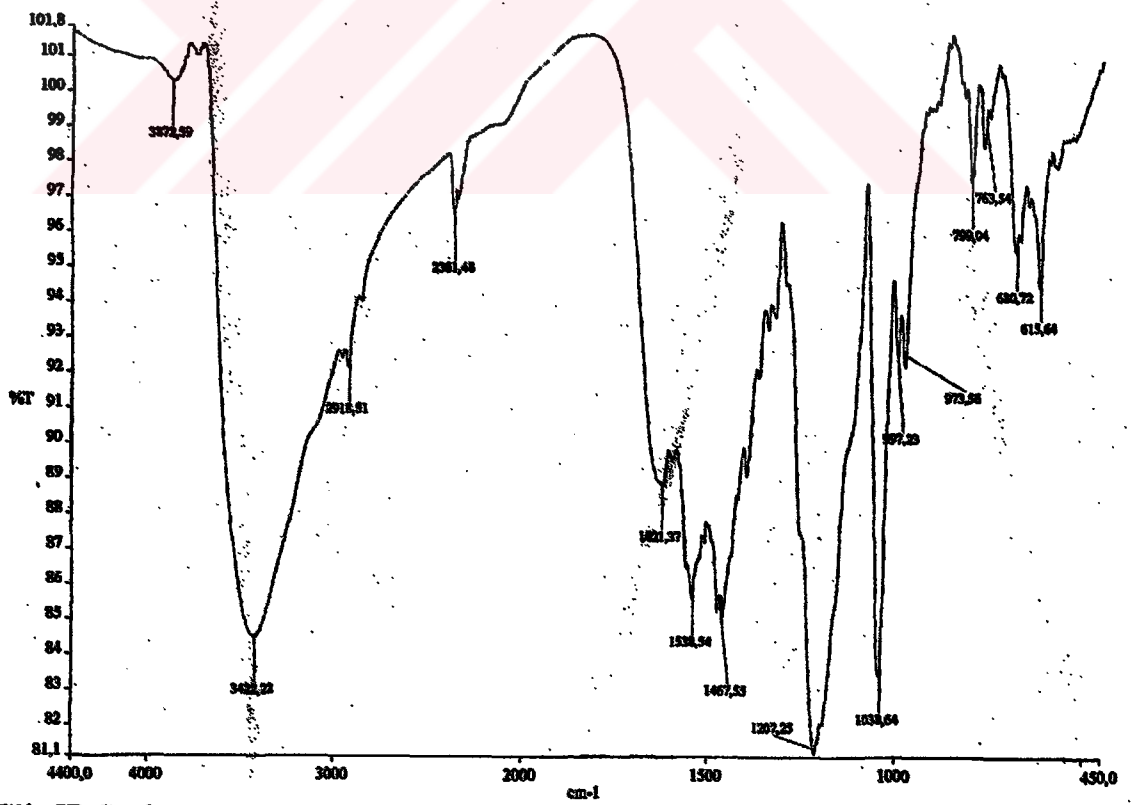
BR 46'in IR Spektrumu



BB 41'in IR Spektrumu

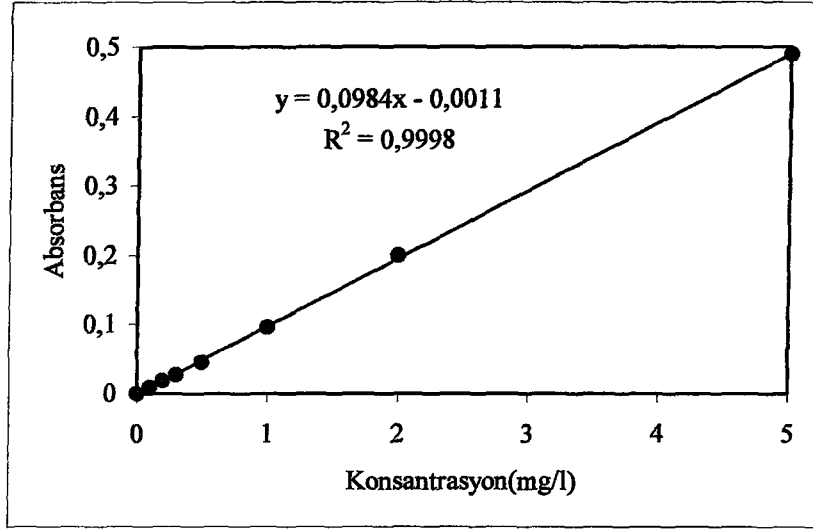


AR 274'ün IR Spektrumu

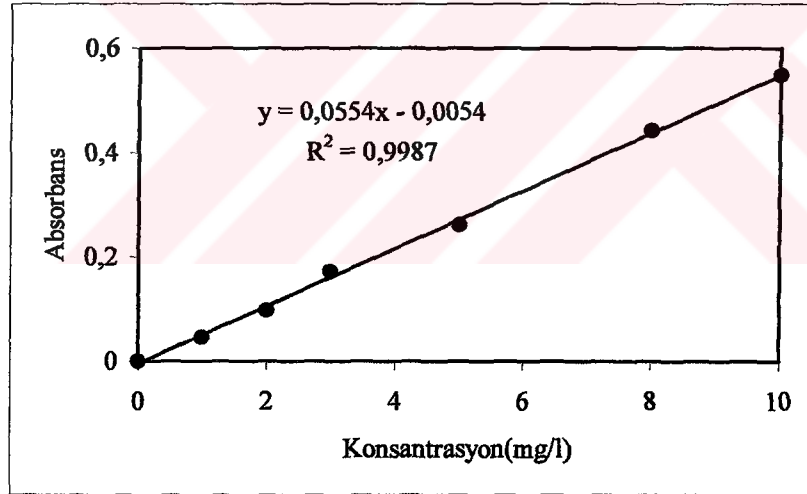


PC'in IR Spektrumu

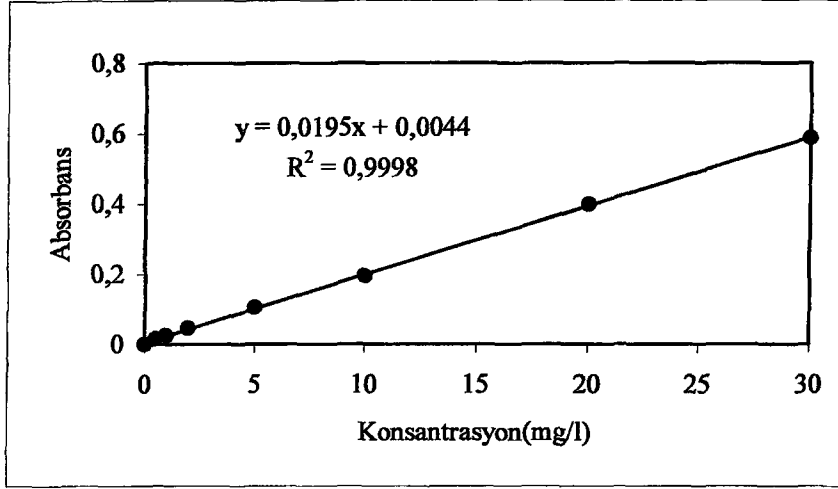
EK 7. BR 46, BB 41, AR 274, PC BOYARMADDELERİNİN KALİBRASYON EĞRİLERİ



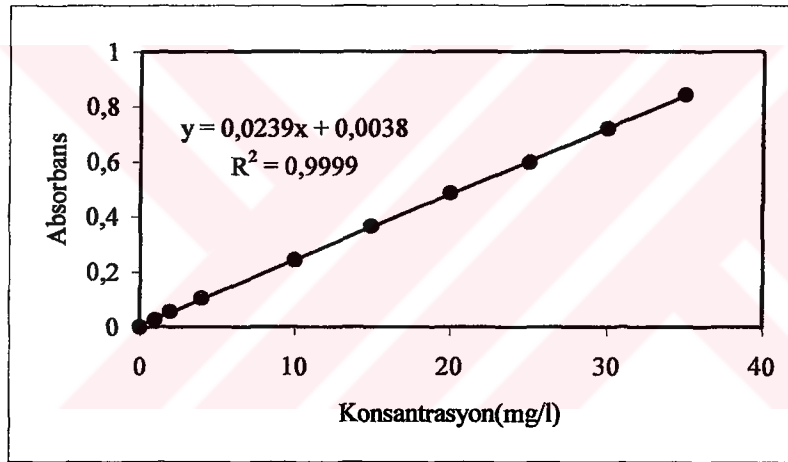
BR 46'nin çalışma eğrisi



BB 41'in çalışma eğrisi



AR 274'ün çalışma eğrisi



PC'in çalışma eğrisi