

**KABAK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU
KULLANILARAK BOMAPLEX
BLUE CR-L' NİN ADSORPSİYONLA
GİDERİMİ**

Gizem ÖZYAY

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ
2012**

Her Hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KABAK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU KULLANILARAK BOMAPLEX
BLUE CR-L' NİN ADSORPSİYONLA GİDERİMİ**

Gizem ÖZYAY

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2012**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

Kabak Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Bomaplex Blue Cr-L' nin Adsorpsiyonla Giderimi

Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ danışmanlığında, Gizem ÖZYAY tarafından hazırlanan bu çalışma 13./09./2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Turan ÇALBAN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Alper Erdem YILMAZ

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KABAK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU KULLANILARAK BOMAPLEX BLUE CR-L' NİN ADSORPSİYONLA GİDERİMİ

Gizem ÖZYAY

**Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ

Bu çalışmada, sentetik olarak hazırlanmış atıksularda bulunan Bomaplex Blue CR-L tekstil boyar maddelerinin kabak çekirdeği kabuğu ve aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu kullanılarak adsorpsiyonla giderimi kesikli çalışan bir sistem kullanılarak araştırılmıştır.

Karıştırma hızı, adsorbent dozu, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve pH' nin bu sistem üzerindeki etkileri araştırılarak, sulu çözeltiden boyar maddeleri gidermede kabak çekirdeği kabuğu ve aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu adsorplama kapasiteleri ölçülmüştür.

Ayrıca adsorpsiyon kinetikleri incelenerek reaksiyon hız sabitleri, izoterm katsayıları ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Saf kabak çekirdeği kabuğu kullanıldığında optimum şartlar altında %70, Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kullanıldığında ise %85 verim elde edilmiştir.

2012, Sayfa 83

Anahtar kelimeler: Tekstil boyar maddeleri, adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, renk giderimi

ABSTRACT

Master Thesis

REMOVAL OF BOMAPLEX BLUE CR-L BY ADSORPTION USING PUMPKIN SEED HULL

Gizem ÖZYAY

**Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Şahset İRDEMEZ

In this study, from textile dye wastewaters prepared synthetically including Bomaplex Blue CR-L, removal of color was investigated using pumpkin seeds hull and activated pumpkin seeds hull by batch adsorption system

The effects of stirring speed, adsorbent dose, initial dye concentration, temperature and pH on color removal was investigated and adsorption capacities of pumpkin seeds hull and activated pumpkin seed hull were measured.

In addition, by examining the reaction rate constants of adsorption kinetics, isotherm coefficients and activation energies were calculated.

70% of maximum yield using pure pumpkin seeds hull, 85% of maximum yields using activated pumpkin seeds hull were obtained under optimum conditions.

2012, Sayfa 83

Keywords: Textile dyes, adsorption, adsorption isotherms, adsorption kinetics, removal of color

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada her türlü desteğini sağlayan çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ'e en içten teőekkürlerimi sunarım.

Tezime fikirleriyle katkıda bulunan laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Arő. Gör. Sayın Baybars Ali FİL'e ve çalışmalarıma yardımda bulunan Arő. Gör. Sayın Nejdet Değermerci 'ye teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi bu çalışmalarımda da desteğini benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Gizem ÖZYAY

Ağustos 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Tekstil Endüstrisinde Üretim Proses ve İşlemleri	5
2.1.1. Yünlü tekstil endüstrisi.....	5
2.1.2. Pamuklu tekstil endüstrisi	7
2.2. Tekstil Boyaları ve Özellikleri	11
2.2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması	11
2.2.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler.....	13
2.2.3. Kimyasal yapısına göre boyar maddeler	16
2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksuları.....	17
2.3.1. Tekstil endüstrisi atık sularında kirletici parametreler	17
2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri	20
2.4.1. Kimyasal yöntemler	22
2.4.1.a. Yükseltgenme	22
2.4.1.b. Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemi.....	26
2.4.1.c. Cucurbituril ile arıtım	26
2.4.2. Fiziksel yöntemler	27
2.4.2.a. Adsorpsiyon.....	27
2.4.2.b. Membran sistemleri.....	27
2.4.3. Biyolojik yöntemler.....	28
2.4.3.a. Biyodegradasyon	28
2.4.3.b. Biyobirikim	28

2.4.3.c. Biyosorpsiyon.....	28
2.5. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması.....	29
2.5.1. Adsorpsiyon tanımı ve tarihçesi.....	29
2.5.2. Adsorpsiyon türleri.....	31
2.5.3. Adsorpsiyon esasları.....	34
2.5.4. Adsorbentler.....	38
2.5.4.a. Doğal adsorbentler.....	38
2.5.4.b. Modifiye edilen adsorbentler.....	42
2.5.5. Adsorpsiyona etki eden faktörler.....	45
2.5.6. Adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon izotermi.....	49
2.5.6.a. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	50
2.5.6.b. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	54
3. MATERYAL ve METOD.....	58
3.1. Materyal.....	58
3.1.1. Kullanılan adsorbentin özellikleri.....	58
3.1.2. Kullanılan tekstil boyası.....	59
3.2. Metot.....	60
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	61
4.1. Bomaplex Blue CR-L'nin Kabak Çekirdeği Kabuğu Adsorpsiyonu.....	61
4.1.1. pH 'nın etkisi.....	61
4.1.2. Sıcaklığın etkisi.....	62
4.1.3. Karıştırma hızının etkisi.....	64
4.1.4. Adsorbent miktarının etkisi.....	65
4.1.5. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	66
4.2. Bomaplex Blue CR-L'nin Aktifleştirilmiş Kabak Çekirdeği Kabuğu ile Adsorpsiyonu.....	67
4.2.1. pH 'nın etkisi.....	67
4.2.2. Sıcaklığın etkisi.....	68
4.2.4. Adsorbent miktarının etkisi.....	71
4.2.5. Başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	72
4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	73

4.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	76
5. SONUÇ.....	78
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	84

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a_L	Langmuir İzoterm sabitleri
a_T	Toth sabiti
C_e	Adsorplanan madde konsantrasyonu
C_o	Adsorplanan maddenin veya kirleticinin başlangıç konsantrasyonu
h	Başlangıç adsorpsiyon hızı
k_a	Adsorpsiyon orantı sabiti
K_L	Adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili bir sabit
k_1	Birinci dereceden hız sabiti veya Lagergren hız sabiti
k_d	Desorpsiyon orantı sabiti
K	Doygunluk sabiti (Langmuir sabiti)
K_F	Kapasite faktörü
k_2	Yalancı ikinci derece adsorpsiyonun hız sabiti
$K_{F,n}$	Freundlich sabitleri
M	Reçine miktarı
N	Afinite katsayısı
P	Adsorbentın konulduğu kap sıcaklığındaki gazın basıncı
P_o	Adsorbentın konulduğu kap sıcaklığındaki gazın doygunluk buhar basıncı
q_e	Adsorplanan madde miktarı
q_e	Denge anındaki adsorpsiyon kapasiteleri
q_e	Dengede adsorplanan adsorbent miktarı veya adsorpsiyon kapasitesi
Q	İyonun katı faz konsantrasyonu
Q	Örtülen yüzey kesri
q_t	t anında adsorplanan adsorbant derişimi
R	Gaz sabiti
T	Sıcaklık
t	Zaman
V_m	Adsorbent üzerinde bir tabaka oluşturmak için gerekli gaz hacmi
V	Kullanılan çözelti miktarı
W_d	Çözeltideki adsorbentın miktarı
X	Sıvı fazdan uzaklaştırılan veya katı faza transfer edilen iyon miktarı
X/M	İyonun katı faz konsantrasyonu
ΔH_o	Adsorpsiyonun entalpi değışimi
ΔS_o	Adsorpsiyonun entropi değışimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek ve Film Difüzyonu	31
Şekil 2.2. Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi	53
Şekil 2.3. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli	53
Şekil 2.4. Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi.....	56
Şekil 2.5. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli.....	57
Şekil 3.1. Bomaplex Blue CR-L kimyasal yapısı	59
Şekil 3.2. Bomaplex Blue CR-L kalibrasyon eğrisi.....	60
Şekil 4.1. Bomaplex Blue CR-L'nin kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	61
Şekil 4.2. Bomaplex Blue CR-L'nin kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	62
Şekil 4.3. Kabak çekirdeği kabuğu kullanılarak Bomaplex Blue CR-L adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi grafiği.....	63
Şekil 4.4. Bomaplex Blue CR-L'nin kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi	64
Şekil 4.5. Bomaplex Blue CR-L'nin kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi	65
Şekil 4.6. Bomaplex Blue CR-L'nin kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	66
Şekil 4.7. Bomaplex Blue CR-L'nin aktifleştirilmiş kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	67
Şekil 4.8. Bomaplex Blue CR-L'nin aktifleştirilmiş kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	68
Şekil 4.9. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu kullanılarak Bomaplex Blue CR-L'nin adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi grafiği	69
Şekil 4.10. Bomaplex Blue CR-L'nin aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu üzerine adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi	70
Şekil 4.11. Bomaplex Blue CR-L'nin aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu üzerine adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi	71

Şekil 4.12. Bomaplex Blue CR-L'nin aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi	72
Şekil 4.13. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun başlangıç konsantrasyonuna göre Langmuir izotermi.....	73
Şekil 4.14. Kabak çekirdeği kabuğunun başlangıç konsantrasyonuna göre Langmuir izotermi	74
Şekil 4.15. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun başlangıç konsantrasyonuna göre Freundlich izotermi	75
Şekil 4.16. Kabak çekirdeği kabuğunun başlangıç konsantrasyonuna göre Freundlich izotermi	75
Şekil 4.17. Kabak çekirdeği kabuğu için 30 ⁰ C sıcaklıkta ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik.....	76
Şekil 4.18. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu için 30 ⁰ C sıcaklıkta ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yün Yıkama Suyunun İhtiva Ettiği Kirlilikler	6
Çizelge 2.2. Yünlü Tekstil Atıksularındaki Kirleticilerin Üretim Proses ve Metotlarına Göre Değişimi	7
Çizelge 2.3. Pamuklu tekstil işlemlerinden gelen proses atıksularının karakteristiği	8
Çizelge 2.4. Pamuklu tekstil terbiyesi atıksularına ait atıksu karakterizasyonu	8
Çizelge 2.5. Pamuklu tekstil endüstrisinde oluşan yüzde olarak atıksu debileri ve kirlilikleri	9
Çizelge 2.6. Sentetik elyaf proseslerindeki belli başlı kirleticiler	10
Çizelge 2.7 Boyama atıksularının karakteristikleri.....	20
Çizelge 2.8 Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar.....	21
Çizelge 2.9. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	33
Çizelge 4.1. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun Bomaplex Blue CR-L'ye aktivasyon enerjisinin verileri.....	63
Çizelge 4.2. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun Bomaplex Blue CR-L'ye aktivasyon enerjisinin verileri.....	69
Çizelge 4.3. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun Langmuir izotermi bulguları	73
Çizelge 4.4. Kabak çekirdeği kabuğunun Langmuir izotermi bulguları.....	74
Çizelge 4.5. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun Freundlich izotermi bulguları	76
Çizelge 4.6. Kabak çekirdeği kabuğunun Freundlich izotermi bulguları	76

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun sürekli olarak artması teknolojik gelişmelere her gün yenilerinin eklenmesi, endüstriyel faaliyetlerin nitelik ve nicelik olarak artmasına yol açmaktadır. Endüstrilerin üretimlerini hızla artırmaları bir yandan doğal kaynakların tükenmesine yol açarken diğer yandan su, hava ve toprak kirliliğine yol açmaktadır. Kullanılan sular, kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır (Yılmaz 2007).

Birçok endüstride boya kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu endüstrilerden yayılan çeşitli partiküller ve atıklar çevre kirliliğine neden olmaktadır (Alpat *et al.* 2007). Bu nedenle çevre kirlenmesine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstri tesisinin çıkış sularının doğal su ortamlarını kirletmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir. Türkiye’de tekstil en gelişmiş endüstri dallarından biridir. Tekstil endüstrisinde yüksek su tüketimi nedeniyle atıksu üretimi de fazladır. Bu atıksuların kirlilik kaynağı; kullanılan kimyasal maddeler ve boyamada kullanılan boyar maddelerdir. Renkli tekstil atık suları alıcı su ortamlarında birikerek suyun ışık geçirgenliğini azaltmakta ve estetik görünümünü bozmaktadır.

Halk arasındaki su kalitesinin algısı en çok renk etkisi üzerinde olduğu kabul edilmektedir. Renk, atıksuyun ilk kirleticisi olarak tanınır. Az suda bile çok az boya varlığı (1 ppm olan bazı boyalar) gözle görülür ve istenmez (Rafatullah *et al.* 2009).

Su ortamında boya giderilmesi sağlık açısından son derece önemlidir. Çünkü bu boyaların çoğu deri alerjisi yanında zehirli ve kanserojendir (Royer *et al.* 2008). Aynı zamanda bazı boyar maddelerin toksik maddeler içerdiği de bilinmektedir. Alıcı su kaynaklarına verilen bu boyar maddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir

kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur (Yılmaz 2007).

Boyar maddeler belirli derişimlerin üzerinde içerdikleri metal iyonları ve klorürler nedeniyle suda yaşayan canlılara toksik etki de yapmaktadırlar. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmadan çevreye kontrolsüz bir şekilde verilmesi hem insan sağlığı hem de ekosistem açısından tehlikelidir (Erkut 2008).

Boyalarla kirlenmiş sıvı atıkların yüksek miktarları farklı endüstriler tarafından oluşturulmaktadır. Tekstil, deri, kâğıt, plastik gibi sanayilerde kendi ürünleri için renkli boyalar kullanılmaktadır ve aynı zamanda önemli miktarda su tüketilmektedir. Sonuç olarak, bunlar önemli ölçüde renkli atıksu üretmektedirler (Rafatullah *et al.* 2009).

Atık sulardan renk giderimi için flokülasyon, koagülasyon, adsorpsiyon, kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon, UV-oksidasyon, membran prosesler gibi bir çok proses uygulanmıştır. Çeşitli fiziksel ve kimyasal metotlar, yüksek oranda renk giderimi sağlamakla beraber renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi ve pahalı olmalarından dolayı dezavantajlıdır (Yılmaz 2007).

Adsorpsiyon, kullanılan renk giderim metotları içerisinde en verimli olanlardan biri olarak görünmektedir. Bu yöntemde en çok kullanılan adsorbent tipi toz aktif karbondur. Ancak toz aktif karbon giderilen renk miktarının kullanılan adsorbent miktarına oranı göz önüne alındığında pahalı bir maddedir ve kullanımı sınırlıdır (Chern *et al.* 1998; Al-Degs *et al.* 2000). Bu da, daha ucuz adsorbent maddeler için araştırmalar yapılmasına sebep olmuştur. Son yıllarda boyar maddelerin adsorpsiyonunda daha ekonomik malzemelerin kullanılması yaygınlaşmakta ve bu amaçla uçucu kül, kömür, tahta kırıntısı, meyve atıkları, cüruf, kayısı çekirdeği, ceviz kabuğu, bentonit kili, mısır koçanı, fıstık kabukları, pirinç kabukları, pamuk artıkları ve diğer tarımsal atıklardan elde edilen malzemeler denenmiş ve renk gideriminde değişik ölçülerde başarılı olunmuştur (Yener vd 2006).

Tekstil Endüstrisinden kaynaklanan atıksular, genelde yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), katı madde içeriği ve yüksek miktarda renk özelliklerine sahiptir. Bu kimyasallar çevreye verilmekte ve tedbir alınmasını gerektiren ciddi çevre kirlenmesine yol açmaktadır. Kimyasal ve biyolojik arıtma bile organik madde ve rengin gerektiği ölçüde giderilmesinde yeterli olamamaktadır. Genelde kimyasal koagülasyon, adsorpsiyon ve aktif çamur prosesi gibi birden fazla prosesin kombine edilmesi, tekstil atıksularındaki tüm kirliliklerin yeterli ölçüde giderilebilmesi için gereklidir. Özellikle son yıllarda dünyada ve ülkemizde endüstriyel atıksulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılacak ucuz ve verimli materyallerin kullanımını sağlamak amacıyla sepiyolit, zeolit gibi doğal kil mineralleri ve bunların çeşitli modifikasyonlarının adsorplama kapasiteleri araştırma konusu olmuştur.

Bu tez çalışmasında, boyar madde Bomaplex Blue CR-L ile Türkiye’de yaygın olarak bulunan ve doğal bir malzeme olan kabak çekirdeği kabuğu ile adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışma sürecinde adsorpsiyon kinetiği üzerine adsorbent miktarı, boya derişimi (Co), sıcaklık (T), karıştırma hızı (rpm) ve pH gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

Çalışmada iki tip adsorbent kullanılmıştır. İlk olarak kabak çekirdeği kabuğu hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Kabak çekirdeği kabuğu birkaç kez kaynar su ile yıkandı, sonra distile sudan geçirilerek 70⁰C de 24 saat kurutuldu ve 0,5–1 mm büyüklüğünde parçalanmıştır. İkinci olarak ise kabak çekirdeği kabuğu aktifleştirilerek kullanıldı. Aktifleştirme için; kabak çekirdeği kabuğu musluk suyu ile birkaç kez yıkanmış, 105⁰C’de 4 saat bekletildikten sonra kuruyan kabuk (ağırlıkça %85) fosforik asitte ağırlıkça kabuk/ asit oranı 1:1 oranında doyurularak 500⁰C’de 1 saat fırında bekletilmiş, sıcak distile su ile pH 6 olana kadar yıkandı ve 0,045–0,150 mm aralığında öğütülmüştür.

Çalışmanın daha sonraki kısımlarında ise, seçilen boyarmaddelerin aktif karbona adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon

modellerinden hangisine daha iyi uyum sağladığı çeşitli sıcaklıklarda araştırılmış ve adsorpsiyon model sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği modellenmiş ve sistemin kinetik parametreleri saptanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tekstil Endüstrisinde Üretim Proses ve İşlemleri

Farklı tekstil boyaalarının kimyasal özellikleri çok fazla değişmekte olup, boyanacak malzemeye göre seçilmektedir. Bir boyama işleminde çok karışık veya kompleks bir atıksuyun oluşumu ile sonuçlanan farklı kimyasal sınıftan çok sayıda boya kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler, işlenen elyafa bağlı olmaksızın birbirine benzerler. Endüstrinin bütün üretim sistemi içerisinde yıkama, boyama gibi temel üretim prosesleri yer alır. Kullanılan elyafa bağlı olarak üretim proseslerinde de farklılıklar vardır.

Dokuma ve örmeye elverişli, lifli yapıdaki birçok madde, tekstil elyafı olarak kullanılabilir. Doğal elyaflar arasında pamuk, keten, kenevir, yün, ipek, mohahir ve kıllar, fabrikasyon elyaflar arasında reyon, kazein, asetat, selüloz, ester, naylon, polyester, akrilik ve vinil bulunur. Ama en önemli elyaf özellikleri, yumuşaklık, eğrilebilirlik, nem çekebilme, dayanıklılık, boyar maddelerle ilgilidir. Tekstil endüstrisi; yün, pamuk ve sentetik gibi islenen elyafın cinsine göre gruplandırılır (Uygun 2003).

Tekstil endüstrisinde su, daha çok yıkama ve durulama işlemlerinde kullanılır. Kullanılan suyun miktarı elyaf çeşidine, boya ve diğer kimyasal maddelere, proseslerde kullanılan teknolojiye ve proses seçimine göre değişiklik göstermektedir. Pamuk ve sentetik elyaflarda başlangıçta yıkama yapılmazken, yünde kirlilik fazla olduğu için ön yıkama yapılması şarttır. Bu yünlü tekstil endüstrisini diğerlerinden ayıran önemli bir farktır (Uygun 2003).

2.1.1. Yünlü tekstil endüstrisi

Pamuklu tekstil ile aynı aşamalarda geçen yünlü tekstil işlemlerinde, ilk ve en önemli fark yünün (yaprak, yapağı) yıkanmasıdır. Çok kirli yağlı atıksu oluşturan bu işlem ayrı

bir alt kategori oluşturur. İlk aşamada yün taraklama işleminden geçirilir. Kamgarn veya strayhgarn iplik olarak sentetik madde katkıları da yapılarak bobinlere sarılır ve dokunur. Terbiye işlemleri arasında karbonizasyon, dinkleme, yıkama, boyama ve apre işlemleri yapılır. Boyamada başlıca asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra sıcak su veya kimyasal maddeler ile fisaj yapılır. Apre işlemleri, keçeleşmezlik işlemi ve pamuklu kumaşlara uygulanan diğer işlemi kapsar (Uygun 2003).

Yünlü tekstil endüstrisinin yıkama prosesinden çıkan atıksularda bol miktarda yağ, AKM, BOİ₅ ve alkalinite mevcuttur, 1 kg yünün yıkanması için yaklaşık 100 L su gerekmektedir. Bu endüstride en fazla kirlilik yüküne sahip atıksular, yıkama sularıdır. Yıkama suları yüksek derecede bulanıklığa ve kirliliğe sahip bir renge sahiptirler, bazik reaksiyon gösterirler ve yüksek oranda organik ve anorganik kirlilik içerirler. Bu sularda kirlilik ve yağ emülsiyon halindedir ve önemli ölçüde çökebilir mineral madde içermektedirler. Yıkama sularının ihtiva ettiği kirlilikler ve miktarları Çizelge 2.1'de verilmiştir (Vardar ve Şar 1998).

Çizelge 2.1. Yün Yıkama Suyunun İhtiva Ettiği Kirlilikler (Vardar ve Şar 1998)

PARAMETRE	MİNİMUM	MAKSİMUM	ORTALAMA
Yağ (mg/L)	3 000	25 800	8 650
AKM (mg/L)	2 400	30 300	11 500
Alkalinite (mg/L)	3 430	29 400	6 780
BOİ ₅	1 200	22 000	5 500

Yünlü tekstil atıksularında bulunan kirleticilerin üretim proses ve metotlarına göre değişimi Çizelge 2.2'de verilmiştir (Göknil vd 1984).

Çizelge 2.2. Yünlü Tekstil Atıksularındaki Kirleticilerin Üretim Proses ve Metotlarına Göre Değişimi (Göknil vd 1984).

PROSES	pH	BOİ		TKM mg/L
		mg/L	Toplamın %	
Yıkama				
*Sabun-Alkali Metodu	9,5-10,5		63-71	
1.Tekne		11900-27000		42116-76950
2.Tekne		2340-7350		16650-32532
3.Tekne		115-260		834-1424
*Deterjan-Na ₂ SO ₄ Metodu	6,4-9,1			
1.Tekne		11000-25000		47108-91456
2.Tekne		775-1560		5024-7856
3.Tekne		115-260		1052-2406
*Dinkleme ve Yıkama	9,0-10-7		21-27	
1.Sabunlama		3900-240000		11270-23120
2.Sabunlama		4000-40000		4516-5144
*Karbonizasyon ve Nötralizasyon				
1.Durulama	1,9-2,4	20-35		494-1988
2.Soda banyosu	7,9-9,0	21-36		8678-10884
Ağartma	6	390	0,4-1	908
Boyama			6,0-9,0	2418-5880
Asetik asit	4,8-8,4	1440-3450		
Amonyum sülfat	5,0-8,3	140-1020		
TOPLAM	6,0-11		100	7344-9160

2.1.2. Pamuklu tekstil endüstrisi

Pamuk uzun sürelerden beri kullanılan eski ve önemli bir elyaf türüdür. Pamuk lifi, pamuk bitkisinin tohumlarından oluşan tek hücreli bir liftir. Lümen denilen hücre kanalları içinde bulunan toz ve proteinler, pamuğun temizlenmesi sırasında uzaklaştırılması gereken yabancı maddelerdir. Pamuk lifinin içeriğinde; selüloz, yağ ve mum, proteinler, organik bileşikler, renkli maddeler ve nem yer alır (Gezergen Asma 1998).

İplik ve kumaş halindeki pamukta ayrıca, kir, hasıl maddeleri ve makine yağı bulunur. Pamuklu tekstil mamullerinin üretimi sırasında uygulanan işlemler; liflerin hasıllanması, alkali pişme işlemi, hasıl sökme işlemi, ağartma, yıkama işlemleri, merserizasyon işlemi, boyama işlemi ve apre (bitirme) işlemleridir (Gezergen Asma 1998). Boyamada reaktif naftol, direkt kükürtlü, indigo gibi çeşitli boya türleri kullanılır (Uygun 2003).

Pamuklu tekstil işlemlerinden gelen proses atıksularının karakteristiği, pamuklu tekstil terbiyesi atıksularına ait atıksu karakterizasyonu ve pamuklu tekstil endüstrisinde oluşan yüzde olarak atıksu debileri ve kirlilikleri sırasıyla; Çizelge 2.3, Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Pamuklu tekstil işlemlerinden gelen proses atıksularının karakteristiği (Kanlioğlu 2000)

PARAMETRE	GEÇERLİ ARALIK(ppm)	NEQS*(ppm)
pH	8-11	6-10
BOİ ₅	120-440	80
KOİ	300-1100	150
TCK	200-5000	3500
TAKM	50-120	150
Yağ-Gres	11-45	10
Krom	0,5-2,5	0,1

*NEQS; Ulusal Çevre Standartları

Çizelge 2.4. Pamuklu tekstil terbiyesi atıksularına ait atıksu karakterizasyonu (Kanlioğlu 2000)

PROSES	pH	BOİ (ppm)	TOPLAM KATI MADDE (ppm)
Haşıl sökme	4-8	1700-5200	16000-32000
Kaynatma	10-13	680-2900	7600-17400
Piştirme	11-13	50-110	-
Ağartma	9-11	90-1700	2300-14400
Merserizasyon	9-12	45-100	600-1900
Boyama	6-12	80-500	2000-20000
Baskı	6-11	100-600	500-1000

Çizelge 2.5. Pamuklu tekstil endüstrisinde oluşan yüzde olarak atıksu debileri ve kirlilikleri (Marangozoğlu 1994; Lomas 1993)

PROSES	SU İHTİYACI (% olarak ihtiyacı)	BOİ (%)	KİRLETME (%)
Haşıl sökme	5	22	>50
Hidrofilleştirme	1	54	10-25
Ağartma	46	-	3
Merserizasyon	2	5	<4
Boyama	8	5	10-20
Baskı	7	6	10-20
Yıkama	30	1	5
Bitim	1	7	15

2.1.3. Sentetik tekstil endüstrisi

Bu tekstil endüstrisinin ham maddesi, çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucunda üretilmiş olan sentetik liflerdir. Tekstil sektöründe kullanılan sentetik lifler genel olarak ikiye ayrılırlar;

1. Sentetik Elyaf lar: Rayon, selüloz, asetat
2. Selülozik Olmayan Elyaf lar: Naylon, polyester, akrilikler (Vardar ve Şar 1998).

Bu tekstil dalı, tek bir endüstri halinde olmayıp, her sentetik elyafı ayrı ayrı üreten farklı sanayiler halindedir. Örneğin; bir sentetik tekstil fabrikasında rayon üretimi yapılırken, başka bir fabrikada naylon, polyester veya akrilikler üretilmektedir (Vardar ve Şar 1998).

Üretim sırasında, sentetik maddelerin çok az nemlenebilmesi nedeniyle, işlemler sırasında statik elektrik problemi olabilir. Bunu azaltma amacıyla antistatik yağlar kullanılmaktadır. Bu yağlar aynı zamanda yağlama ve apreleme maddelerinin de yerini tutarlar (Vardar ve Şar 1998).

Bunların başlıcaları şunlardır; polivinil alkol, stiren esaslı reçineler, polialkilen glikoller, poliakrilik asit ve polivinil asetatdır. Bu maddeler temizleme asnasında ürünlerden uzaklaştırıldığında kirliliğe neden olurlar (Vardar ve Şar 1998).

Selülozik ve organik polimerlerin elyafları pamuk ve yününlere karıştırılarak ve ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apreleme işlemlerinden geçerler. Boyamada asit, bazik dispers, naftal gibi boyalar kullanılır. İpek iplik üretimi aşamalarında ipek çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama işlemleri vardır (Vardar ve Şar 1998).

Sentetik tekstil endüstrisi atıksularında bulunan kirleticilerin başlıcaları; boya, sentetik deterjanlar, antistatik yağlayıcılar, yumuşatıcılar, kloritler, hidrojen peroksit, esterler, sülfolanmış yağlardır. Buna göre Çizelge 2.6'da çeşitli sentetik tekstil endüstrilerinin prosesleri ve atıksu özellikleri verilmiştir (Vardar ve Şar 1998).

Çizelge 2.6. Sentetik elyaf proseslerindeki belli başlı kirleticiler (Vardar ve Şar 1998)

ELYAF	PROSES	KİRLETİCİ
Rayon	Temizleme ve boyama	Yağ, boya, sentetik deterjan ve antistatik yağlayıcılar
	Temizleme ve ağartma	Sentetik deterjan ve hidrojen peroksit
	Tuz banyosu	Sentetik deterjan, klorit ve sülfatlar
Asetat	Temizleme ve boyama	Antistatik yağlayıcılar, boya, sülfolanmış yağlar, sentetik deterjan, ester, yumuşatıcı
	Temizleme ve ağartma	Sentetik deterjan ve hidrojen peroksit veya klor
Naylon	Temizleme	
	Geliştirilmiş boya ile boyama	Boya, NaNO ₆ , HCl, sülfolanmış yağlar
	Ağartma	Perasetik asit
Akrilik ve boya madde	Boyama	Boya, formik asit, slatma vasıtası, sülfatlar, aromatik aminler, geciktirme vasıtası
	Isıl boyama	Asit
	Ağartma	Klorit
	Temizleme	Sentetik deterjanlar ve çam yağı
	Taşlayıcılarla boyama	Klorobenzen, sıcak su, boya, fenil metil, karbonil boya

2.2. Tekstil Boyaları ve Özellikleri

Boyar maddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisi de renkli olan maddelerdir. Boyar maddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Bütün renkli organik bileşikler rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyar madde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino ($-NH_2$), yer değiştiren amino ($-NHR$, $-NR_2$), hidroksil ($-OH$), metoksil ($-OCH_3$), sülfonik ($-SO_3H$) ve karboksil ($-COOH$) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün elyafa karşı affiniyete sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlar. Kromofor grupları; nitro ($R.NO_2$), nitrozo (N_2O), azo ($-N=N-$), karbonil ($C=O$), etilenik çifte bağ ($-C=C-$), tiyokarbonil ($-C=S-$) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur (Arıcı 2000).

2.2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlük özelliklerine göre, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma şekilleri arasında çok az ilişki vardır. Kimyasal yapı bakımından büyük bir grubu oluşturan azo boyar maddeleri, boyama özelliklerine göre yapılan sınıflamada her grupta yer alır (Akgün 1999).

a) Suda çözünen boyar maddeler

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Sentez esnasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözücü grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak boyar madde sentezinde tercih edilen yöntem, başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre 3 gruba ayrılır (Gezergen Asma 1998).

Suda çözünen anyonik boyar maddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-SO_3$), kısmen de karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-SO_3Na$ ve $-COONa$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir (Gezergen Asma 1998).

Suda çözünen katyonik boyar maddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılır (Gezergen Asma 1998).

Zwitter iyon karakterli boyar maddeler: Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranırlar (Gezergen Asma 1998).

b) Suda çözünmeyen boyar maddeler: Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan, suda çözünmeyen boyar maddeler çeşitli gruplara ayrılabilir (Gezergen Asma 1998).

Substratta çözünen boyar maddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girer (Gezergen Asma 1998).

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Bu sınıfa giren boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar (Gezergen Asma 1998).

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddelerinin uygulanması bu prensibe göredir (Gezergen Asma 1998).

Polikondensasyon boyar maddeleri: Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir (Gezergen Asma 1998).

Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler: Elyaf içinde kimyasal bir tepkime ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girer. Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girer (Gezergen Asma 1998).

Pigmentler: Boyar maddelerden farklı yapıda, elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisi olmayan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

2.2.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Sınıflandırmaya dâhil edilen bazı boyar maddelerin özellikleri aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

Direkt boyar maddeler: Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksili asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Bu nedenle $[B.M.SO_3]Na^+$ genel formülüyle gösterilebilirler. Pek çok azo boyar maddeleri yapı bakımından bu gruba girer. Selülozik elyafı doğrudan doğruya bağlanabilirler. Bunlara substantif boyar maddeler de denir. Protein elyafı boyasalar da, özel durumlar dışında bu amaçla kullanılamazlar (Gezergen Asma 1998). Direkt boyar maddeleri ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında, bazen de, kağıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar. Boyama sırasında sıcaklık yüksek olduğu gibi, boya banyolarına sodyum klorit veya sülfat eklenir (Akgün 1999).

Küpe boyar maddeleri: Bu boyar maddeler karbonil grubu içerdiğinden suda çözünmezler. Sadece indirgemeye suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılır. Sodyum hidroksit (NaOH), sodyum hidrosülfid (NaHSO_3) ve sodyum sülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen bileşiklerine dönüşürler (Akgün 1999). Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünemez hale getirilirler. Oksidasyon için hava kullanılır. Daha çok selülozik, kısmen de protein ve elyafın boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya ve sürtünmeye karşı dayanıklıdırlar (Akgün 1999).

Kükürt boyar maddeleri: Bu gurubun üyeleri kükürt içeren karmaşık yapıları organik bileşiklerdir. Amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta tepkimesi sonucu elde edilir. Selülozik elyafın boyanmasına yararlar. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirdikten sonra yüksek sıcaklıkta (100°C)'ta kullanılırlar (Akgün 1999).

Reaktif boyar maddeler: Bu boyar maddeler, selüloz ile kimyasal reaksiyon vererek kovalent bağ oluşturdıklarından yaş haslıkları çok yüksektir. Birçok hallerde soğuk çözeltide boyayabildiklerinden ısıdan tasarruf sağlarlar. Elyaf üzerine kovalent bağla bağlanan bu boyar maddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyamada yaygın olarak kullanılır. Kimyasal tepkime sonucu kovalent bağ oluşturdıklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksek ve renkler çok parlaktır. Boyama soğukta bekletmeyle yapıldığı için enerji tasarrufu sağlanır. Reaktif boyar maddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır. Reaktif boyar maddeler ile yapılan yün boyama, nötr pH değerinde zayıf asit banyolarında yapılır (Gezergen Asma 1998).

Asit boyar maddeler: Bunlar da direkt boyar maddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksili asitlerin sodyum tuzları seklindedirler. İstisnaları olmakla beraber, çoğunun selülozik elyafa karşı afinitesi yoktur. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasına yararlar. Moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_4\text{H}$) veya karbonik asit

(-COOH) grubu içerirler. Asit boyar maddeler genellikle protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Öncelikle yün, ipek, poliamid (naylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asit boyar maddeler, 60-80⁰C'de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır (Gezergen Asma 1998).

Bazik boyar maddeler: Bunlar organik bazların genellikle hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Yani renkli kısım katyon halinde olup $[B.M.NH_3]^+ Cl$ genel formülüyle gösterilebilirler. Bu nedenle bunlara son zamanlarda katyonik boyar maddeler denilmeye başlanmıştır. Eskiden yün ve pamuk boyamak için kullanılan bu boyar maddeler, bu gün poliakrilonitril elyaf boyanmasında büyük önem kazanmıştır (Gezergen Asma 1998).

Mordan boyar maddeleri: Bazik veya asidik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleştirilir, daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere tepkimeye sokulur. Mordan olarak bu grup doğal ve sentetik birçok boyar maddeyi içerir. Sentetik olanlar genellikle antrasenden türetilmiştir. Tekstil materyale karşı direkt affiniyete sahip değildirler. Değişik şekilde mordanlama gerçekleştirilebilir. Selülozik ve protein elyafı bir metal tuzuyla mordanlandıktan sonra boyayabilirler. Mordan olarak genellikle Cr, bazen de Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Mordan olarak genellikle krom, bazen de Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Değişik şekillerde mordanlama gerçekleştirilebilir. Boyamadan önce mordanlama yapıldığında, krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir, daha sonra da krom indirgemek için potasyum hidrojen tartarat kullanılır. Boyama ve klorlama işlemi aynı anda aynı banyo içinde yapıldığı zaman ise pH 6 civarına getirilerek, amonyum sülfat ve potasyum kromat eklenir. En çok kullanılan ve hızlı olan, yün boyandıktan sonra krom katılarak yapılan boyamadır (Gezergen Asma 1998).

Metal-Kompleks boyar maddeler: Metal kompleksleri şeklinde imal edilen yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf boyar maddeleridir. Belirli gruplara sahip bazı azo boyar

maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir (Gezergen Asma 1998).

Dispers boyar maddeler: Hidrofob özelliğe sahip primer, sekonder, asetat ve sentetik elyafın boyanmasında dispers boyarmaddeler kullanılır. Bunlar, sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde uygulanır (Akgün1999).

2.2.3. Kimyasal yapısına göre boyar maddeler

Kimyasal yapılarına göre boyalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Azo boyar maddeleri
- Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
- Polimetin boyar maddeleri
- Arilmetin boyar maddeleri

Boyar maddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakion, ftalosiyenin, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere türleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısımda esas kabul edilmektedir (Özcan 1978).

2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksuları

2.3.1. Tekstil endüstrisi atık sularında kirletici parametreler

Tekstil atık suları yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOI)'na sahip, askıda katı maddelerin fazla olduğu yoğun renkli atıksulardır. Tekstil atıksularında temel kirletici parametreler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç grupta toplanabilir (Arıcı 2000).

1- Fiziksel Parametreler: Çözünmemiş bileşikler, sıcaklık, koku, renk, radyoaktivite, köpük, korozyon, çözülmüş oksijen.

2- Kimyasal Parametreler: Organik ve inorganik bileşikler, asidite ve alkalilik, pH, toplam organik karbon, kimyasal oksijen ihtiyacı, klor iyonu, klor ihtiyacı, sertlik (Kalsiyum ve Magnezyum), toplam çözülmüş tuzlar, fenol, yağ ve hidrokarbonlar, spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag).

3- Biyolojik parametreler: Biyolojik oksijen ihtiyacı, patojenik bakteriler, kimyasal zehirlilik.

Rengin önemi: Renklenmeye en çok yeşil bitkiler neden olur. Tanin, humik asit ve ligninin parçalanmasından ortaya çıkan humik asit tuzları en önemli renk verici yapılardır. Demirin (+3) humik asit ile oluşturduğu tuzu ve ürünleri olarak ortamda bulunması, büyük bir renk kaynağı oluşturur (Akgün 1999).

Gerçekte suyun doğal rengini eksi (-) yüklü kolloidal partiküller oluşturur. Bundan dolayı, üç değerlikli bir metal iyonuna sahip tuzların ortama eklenmesi Al ve Fe gibi ile yapılan koagülasyon, bu rengin giderilmesini sağlar. Yüzey suları oldukça renkli görünümlü olabilir. Bunun nedeni, renkli askıda katı maddelerdir. Drenaj alanı kırmızı

toprak olan akarsular, bu havzadan geçişleri sırasında oldukça renkli olurlar (Akgün 1999).

Yüzey suları, renk derecesi yüksek atıksuların deşarjlarıyla renklenebilir. Bu tür atıklar arasında en dikkate değer olanları tekstil endüstrilerinin boya üniteleri ve kağıt endüstrilerinin kağıt hamuru ünitelerinden gelen renkli atıksulardır. Boya endüstrisi atıksuları çok çeşitli olabilir. Kâğıt hamuru ünitelerinden çıkanlar ise içinde lignin türevleri ve çok miktarda çözünmüş madde içeren atıksulardır. Lignin türevleri çok renk verici ve biyolojik faaliyetlere dayanıklıdır. Bu maddelerin çoğu doğal su çevrimi içinde parçalanır (Akgün 1999).

Renk ölçüm metotları: Görsel karşılaştırma metodu: Platin-Kobalt metodu standart bir metottur ve 1 mg/L platin ile üretilen renk, standart renk birimi olarak kabul edilir. Ölçümlerde 500 mg/L platin içeren $KPtCl_4$ dan stok çözelti hazırlanır. Uygun tonu sağlamak için kobalt klorür eklenir. Stok çözeltinin rengi 500 birimdir. Çalışma standartları bu çözelti seyreltilerek hazırlanır. Standart çözeltiler, “Nessler Tüpleri” olarak adlandırılan camdan yapılmış numune 70 birimden fazla renge sahipse, ölçüm numunesinin distile su ile seyreltilmesinden sonra yapılır ve sonuçta seyrelme göz önüne alınarak hesaplanır (Akgün 1999).

Platin-kobalt metodu, içilebilir suların ve doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölçümlerinde kullanılır. Aşırı renkli ve endüstriyel atıksular için uygulanabilir değildir (Akgün 1999).

Çok hafif bir bulanıklık bile, görülen rengin gerçek renkten çok büyük çıkmasına neden olur. Bu nedenle bulanıklık, gerçek rengin ölçümünden önce giderilmelidir (Akgün 1999).

Suyun renk değeri, pH’daki artışa bağlıdır. Renk değerleri kaydedilirken, tespit edilen her renk için pH değeri belirtilmelidir (Akgün 1999).

Spektrofotometrik metot: Bir madde görüldüğü rengin komplementer rengindeki dalga boyunu absorplar. Spektrofotometre yardımıyla absorplanma miktarı tespit edilir ve renklilik miktarı hassas bir şekilde belirlenir. Bu metot içme sularına, yüzeysel sulara, evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilir (Akgün 1999).

1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre doğal sular ve açık renkli endüstriyel atık suların rengi optik bir cihaz yardımıyla ölçülmektedir. Burada söz konusu olan, numunenin 0.45um membran filtreden süzülmesinden sonra ölçülen "gerçek renk"tir (Demir 2002).

Bir su numunesinin renginin şiddeti, en yüksek absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir ve absorpsiyonunun bir spektrofotometre yardımıyla ölçülmesiyle de niceleyici olarak belirlenir. Genel olarak sarı-kahverengi renge çalan suların çoğu ve evsel atık su arıtma tesislerinin çıkış suları kesin ve belirli absorpsiyon maksimumları göstermezler. Bu tip suların renklerini belirleyebilmek için belirli dalga boylarında ölçümler yapılır (Akgün 1999).

Endüstriyel atık suların rengini yukarıda verilen uluslararası norma göre belirleyebilmek için görünür ışık spektrumu içinde yer alan üç dalga boyu seçilmiştir (Demir 2002).

$$\lambda(1)= 436 \text{ nm}$$

$$\lambda(2)= 525 \text{ nm}$$

$$\lambda(3)= 620 \text{ nm}$$

$\lambda=436 \text{ nm}$ (Hg 436 nm)'de ölçüm zorunludur. $\lambda(2)$ ve $\lambda(3)$ dalga boylarında ise belirlenen değerlerde çok az sapmalar olabilir. Karakterizasyonun daha iyi olması için ekstinksiyon maksimumuna yakın değerlerde de ölçüm yapılması faydalı olabilir (Demir 2002).

2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri

Tekstil atıksularının deşarj sınırlarını sağlayacak şekilde artırılması için genellikle birden fazla temel prosesin uygulanmasına gerek vardır. Bu proseslerin seçimi için, tesis ve işletme masrafları, arazi gereksinimi, atıksu özellikleri ve istenilen çıkış suyu kalitesinin sağlanması gibi hususlar göz önüne alınmalıdır (Yavuz 1998).

Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal madde tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önemli olmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyarmaddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir (Kocaer 2002).

Çizelge 2.7 Boyama atıksularının karakteristikleri (Kocaer 2002)

Boya türü	Elyaf Çeşidi	Renk ADMI	BOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	AKM (mg/L)	ÇKM (mg/L)	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2Metal kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers, yüksek sıcaklıkta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

*ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

*TOK: Toplam Organik Karbon AKM: Askıda Katı Madde ÇKM: Çözünmüş Katı Madde

Boyar maddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir: Rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel gruptur. Literatürde kimyasal yapılarına göre veya uygulandığı ipliğin türüne göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine veya boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorpsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır. Boyama prosesinde sıkça kullanılan yardımcı kimyasallar Çizelge 2.8’de listelenmiştir. Çizelge 2.8, boyama prosesi çıkış sularında boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin de bulunacağını göstermektedir (Kocaer 2002).

Çizelge 2.8 Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar (Kocaer 2002)

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers edici/düzgünleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside edici maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici maddeler	Sodyum hidrosülfid Sodyum sülfid	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Adsorpsiyonun artırılması

Suda çözünebilen, parlak renkli reaktif ve asit boyar maddeler, geleneksel arıtma sistemlerinden etkilenmeden çıkmaları sebebiyle, çevresel açıdan en sorunlu boyalar olarak kabul edilirler. Belediye arıtma sistemlerindeki aerobik işlem bu boyalar için yetersiz olmaktadır (Correia 1994).

Tekstil fabrikaları atıksularının arıtılmaları genellikle üç ana faktöre bağlı olarak geliştirilmiştir. Birincisi; mekanik arıtım, ikincisi; fiziksel ve kimyasal arıtım, üçüncüsü de biyolojik arıttır.

2.4.1. Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemin tekstil atıksularında uygulanmasının en büyük avantajı, bazı değişikliklere izin verilebilmesidir. Bu sayede, atıksu kalitesinde meydana gelen değişiklikler kullanılan kimyasal maddelerde veya uygulanan dozda yapılan değişikliklere kolayca tolerans gösterilebilmektedir.

Yükseltgenme, kimyasal flokülasyon ve çöktürme, cucurbituril ile arıtım yaygın olarak bilinen kimyasal yöntemlerdir (Gogate and Pandit 2003).

2.4.1.a. Yükseltgenme

Serbest radikallerin oluşumuna dayanan yükseltgenme yöntemleri kirliliğe neden olan molekülleri tamamen mineralize etmek ve daha sonra biyolojik süreçlerde kullanabilmek amacıyla daha zararsız ve daha küçük zincir bileşikler haline getirmek için kullanılan yöntemlerdir. H_2O_2 ve Fenton prosesi ile yükseltgenme, ozon ile yükseltgenme, fotokatalitik yükseltgenme, NaOCI ile yükseltgenme ve elektrokimyasal yöntemler başlıca yükseltgenme yöntemleri olmaktadır (Gogate and Pandit 2003).

a. H_2O_2 -Fe (II) tuzları (Fenton prosesi) ile yükseltgenme

Toksik ve biyolojik olarak giderilmesi zorlu olan bileşikler için biyolojik arıtma yetersiz kalmakta ve Fenton prosesi ile yükseltgenme işlemi tercih edilmektedir. Asidik ortamda H_2O_2 ile birleşmiş Fe^{+2} tuzlarının;



reaksiyonu ile oluşmakta olan Fenton prosesi ile yükseltgenme reaksiyonu sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Fenton prosesi, kimyasal yükseltgenme işlemlerinde yüksek KOİ giderimi gerektiğinde kullanılmaktadır. Bu prosesle metal – kompleks türündeki boyalarda bulunan ağır metaller de çöktürülebilmektedir. Çamur sorununun ortaya çıkışı, yöntemin dezavantajı olarak atıksudaki kirleticilerin çamura geçmesine dayanmaktadır (Martinez 2003).

b. Ozonlama

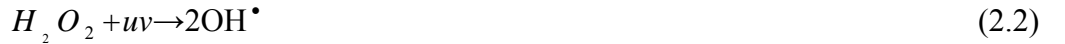
Tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlayan boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi, tekstil yaşı proseslerinden kaynaklanan atıksulardaki yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer maddelerin giderilmesinde de rol oynamakta olan ozonun, yüksek kararsızlığından dolayı oldukça iyi bir yükseltgen olması, vat boyarmaddesi içeren atıksularda renk giderimi %50 ile sınırlı kalmakta olan ozonlamada, azoik, dispers / sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanmaktadır. Klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında ozonlama, oldukça etkili olmaktadır. Diğer bazı yöntemlerin tersine, bu yöntemde atık çamur oluşumu gözlenmemektedir. Ozonun gaz durumunda uygulanabilir olmasından dolayı, boyarmaddelerdeki kromofor gruplara ait konjuge çift bağlar kırıldığında oluşan daha küçük moleküller hem renkte azalmaya neden olabilmekte hem de atıksuyun kanserojen veya toksik özelliklerini artırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ek bir arıtım yöntemi olarak da uygulanabilmektedir. Ozon transfer hızı, azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtılmasında, başlangıç boya derişimine, uygulanan ozon miktarına ve sıcaklığa bağlı olmaktadır. Ozonun gaz fazından atıksuya

olan kütle transferi, boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız belirleyici basamak olmaktadır. Ozonlama sonucu KOİ %27 ile %87 oranında azalabilmekte ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliği ise 11 ile 66 kez artabilmektedir.

Ozonlamanın bu gibi avantajlarının yanı sıra bazik koşullarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksu pH'sının denetlenme zorluğu ve buna bağlı olarak ozonlamanın sürekli olmasından dolayı maliyetinin yüksek olması, yarılanma süresinin kısa (20 dk) olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Robinson *et al.* 2001).

c. Fotokatalitik yükseltgenme

H_2O_2 varlığında UV ışını, CO_2 ve H_2O 'a dönüştürülmektedir. Bu yöntemde boyar madde molekülleri, parçalanmış UV ışınının H_2O_2 'yi aktive ederek yüksek derişimlerde iki hidroksil radikali oluşturmasıyla gerçekleşmektedir. H_2O_2 'i aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlamaktadır. Fotokimyasal yöntemlerde UV ışını genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır.



UV ışınının şiddeti, atık suyun pH'sı, boyar maddenin yapısı ve boya banyosunun bileşimi, boyar maddenin giderim hızını; belirleyici olmaktadır (Robinson *et al.* 2001). Genellikle, pH=7 ve UV ışın şiddeti yüksek olduğunda, değişik boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda H_2O_2 uygulanması durumunda ve boya banyosu, yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi gerçekleşmektedir (Sloker and Marechal 1998)

d. Sodyum hipoklorit (NaOCI) ile yükseltgenme

Bu yöntemde, klor, boyarmadde molekülünün amino grubuna etki ederek azo bağının kırılmasına yol açmaktadır. Klor derişiminin artışına paralel olarak renk giderimi de

artmaktadır. Sodyum hipokloritle renk giderimi asit ve doğrudan boyalar için kısa sürede iyi sonuç vermekte, boyaların arıtımında ise renk giderimi için daha uzun zamana gereksinim duyulmaktadır. Metal kompleks boya çözeltileri, NaOCI ile arıttıktan sonra kısmen renkli kalırken, dispers boya çözeltilerinde NaOCI ile renk giderimi gerçekleştirilememektedir.

Son yıllarda çevre üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı boyarmadde giderimi için klor kullanımı giderek azalmaktadır (Kocaer 2002).

e. Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların başında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki türler arasındaki ara yüzeyde transfer olmaktadır. Katotta yük, reaktantlar tarafına geçerek reaktif türleri indirgemektedir. Anotta ise yük, türlerden elektroda geçerek bunların yükseltgenmelerine neden olmaktadır. Yükseltgenme durumundaki değişimler, bunların yasal özelliklerinin ve yapılarının değişmesine yol açmaktadır. Bu yöntem; kimyasal madde tüketiminin az olması veya hiç kullanılmaması, çamur oluşumunun gözlenmemesi, renk gideriminde oldukça etkili bir yöntem olması ve kirliliğe neden olan dirençli maddelerin parçalanmasında da yüksek verim elde edilmesi gibi avantajlara sahiptir.

Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde H_2O ve CO_2 'e yükseltgenmektedir. Önceleri anot olarak genellikle grafit kullanılırken, son yıllarda yapılan çalışmalar, elektrokimyasal yükseltgenme için tabaka halinde soy metallerle platin, rutenyum, v.b. kaplanmış titanyum elektrotlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Böylece KOİ, BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) ve renkteki azalmanın %80'leri aştığı bulunmuştur. Ayrıca, fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin de verimi belirgin olarak artırdığı gözlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Mavi 19 boyarmaddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Bununla beraber, tekstil atıksularının

elektrokimyasal arıtım sürecinde oluşan klorlu organik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olması, yüksek akım şiddetinin renk gideriminde doğrudan bir azalmaya yol açması ve kullanılan elektriğin maliyeti yöntemin en büyük dezavantajlarıdır (Kocaer 2002).

2.4.1.b. Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde flokülasyon ve çöktürme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler aracılığı ile oluşan floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilebilmektedir. Kimyasal çöktürmede uygun kimyasal madde miktarıyla, orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar arasında $Al_3(SO)_4$ 'ın daha etkili olduğu görülmüştür (Tünay 1996). Kimyasal çöktürme yönteminde yatırım masraflarından ziyade, işletme masrafları önem taşımaktadır. Giderimin önemli bir kısmını, floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi oluşturmaktadır.

2.4.1.c. Cucurbituril ile arıtım

Glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimer olan Cucurbituril adındaki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyarmaddeleri için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu yapılan çalışmalar göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmekte olup, reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir fikir ise renk derişiminin hidrofobik etkileşimlere veya çözünmez cucurbituril – boya- katyon yığışmalarının oluşumuna dayanması doğrultusundadır (Robinson *et al.* 2001). Sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine, endüstriyel açıdan uygulanabilir bir işlem için gereksinim duyulmaktadır. Böylece adsorbentin yıkanması ve cucurbiturilin katyonların varlığında bozunması engellenebilmektedir. En büyük dezavantaj yüksek maliyetidir (Karcher 1999).

2.4.2. Fiziksel yöntemler

2.4.2.a. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, klasik arıtma ile arıtılması güç olan zehirlilik, renk, koku vb. kirlilik oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorbent) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunarak ayrılması işlemidir. Granüler ya da toz haldeki aktif karbon tekstil endüstrisi atıksuların gideriminde en çok kullanılan adsorbentlerdir ve bu adsorbentlerle yapılan çalışmalar sonucu yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonunun zor olmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle son yıllarda daha ucuz adsorbentlerin kullanılabilirliği araştırılmaktadır.

2.4.2.b. Membran sistemleri

Ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemler ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializdir. Membran sistemlerinin atıksudan boyayı uzaklaştırmada, çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Ancak bu yöntem kullanıldığında membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemiyle karşılaşılmaktadır (Kocaer 2002).

2.4.2.c. İyon değişimi

Boyama işlemi sırasında özellikle boyalar, liflere kovalent bağlarla tutundukları için bunlar, adsorpsiyon gibi basit yöntemlerle uzaklaştırılmamaktadırlar. Ayrıca selüloz gibi adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbentler için rejenerasyon gerçekleştirilememektedir. Bu boya ve adsorbentler için iyon değiştirici reçinelerin kullanımı daha etkili olmaktadır. Aynı zamanda bu reçinelerin çeşitli yöntemlerle rejenerasyonu da gerçekleştirilebilmektedir. İyon değişimi yönteminde, boyarmadde içeren atıksu sürekli olarak iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilerek hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Ancak kullanılan organik çözücülerin pahalı olması ve dispers boyalar için iyon değişiminin etkin olmaması yöntemin

dezavantajlarıdır. Yöntemin avantajları ise, rejenerasyondan dolayı adsorbent kaybının olmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin bir şekilde giderilebilmesidir (Erdem 2004).

2.4.3. Biyolojik yöntemler

2.4.3.a. Biyodegradasyon

Akkaz, mangan peroksidaz, lignin enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül fungusların aerobik ortam tekstil boyarmaddelerini yüksek verimde biyolojik bozunmaya uğrattıkları bilinmektedir. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyarmaddelerin ise anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalara literatürde rastlanılmaktadır. Arıtımın tam olarak sağlanamaması, parçalanma ürünü olan aminlerin toksik etkileri söz konusudur (Robinson *et al.* 2001).

2.4.3.b. Biyobirikim

Tekstil endüstrisi atıksularında yer alan ve klasik yöntemlerle arıtılamayan boyarmaddelere karşı direnci fazla olan mikroorganizmaların bu kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme yeteneğinden yararlanması temeline dayanan bir yöntemdir. Genellikle arıtım, yaygın besin ortamlarında gerçekleşir. Böylelikle bu tür atıksularda üreyebilen mikroorganizmaların üreme verimi artırılır, dolayısıyla bünyelerinde biriktirdikleri kirletici derişimi artar (Dönmez 2002).

2.4.3.c. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddeleri hücre yüzeyi veya içinde adsorbe etmesidir. Bu biyolojik materyaller; bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb. canlılardır (Sternberg *et al.* 2002). Bunun yanında son yirmi yıldır birçok biyokütle sorpsiyon karakteristikleri bakımından incelenmiştir. Bu biyokütleler

karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu biyoküteller arasında mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkan biyoküteller, şeker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabukları gibi maddeler yer almaktadır (Chubar 2004).

Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler: Mikroorganizmalara ağır metal iyonlarının tek türlerinin biyosorpsiyonunu etkileyen faktörler arasında organizmanın özgül yüzey özellikleri, pH, sıcaklık, metal iyonu başlangıç derişimi, biyokütle derişimi, biyokütle tipi, biyokütle hazırlanışı, kirleticilerin kimyasal yapısı (tür, boyut, iyon yükü) sayılabilir. Birden daha çok metal iyonunun mikroorganizmalara simultane bağlanması ise metal kombinasyonu, metal derişim düzeyleri, metal eklenme sırası gibi birçok faktör etkiler (Ting *et al.* 1998).

Belirli bir mikroorganizma türünün belirli bir metal iyonunu adsorplama kapasitesi ortamda başka bir metal varken, tek bileşenli duruma göre artabilir (*synergism*), azalabilir (*antagonism*) veya hiçbir değişim göstermeyebilir (Özvardarlı 2008).

2.5. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması

2.5.1. Adsorpsiyon tanımı ve tarihçesi

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünen maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır.

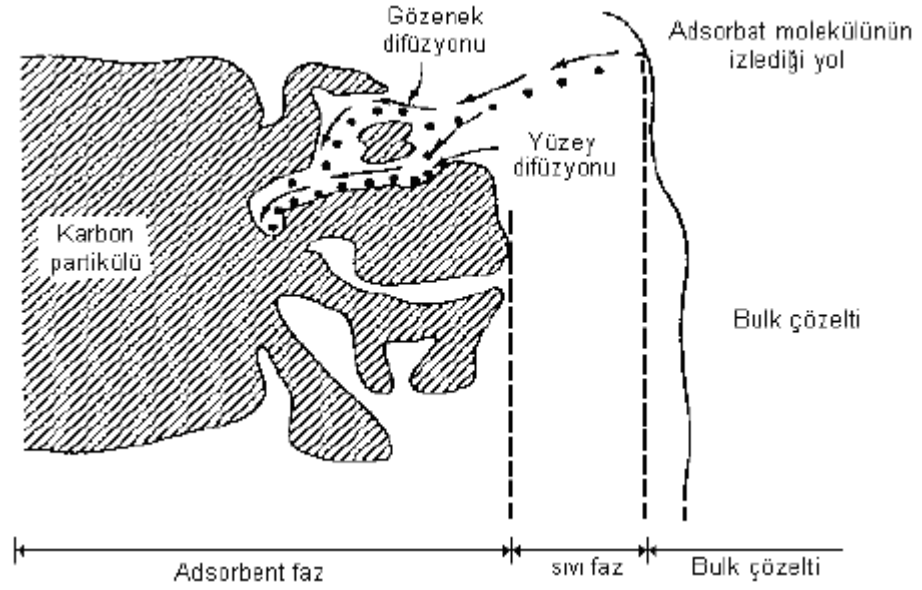
Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbentin cinsine, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorbent ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır (Doğan 1989).

Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785'te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır. 19.yy'ın ikinci yarısından sonra, Amerika'da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odun kömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granüler aktif karbon (GAC) üretilmiştir. 1920'lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenolle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır (Erkut 2008).

Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri 1929'da Almanya Hamm' da ve 1930'da Michigan Bay City'de inşa edilmiştir.

PAC ilk kez evsel atıksu arıtımında; 1930 yılında New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır. 1900'lerin ortalarında, insanların, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle çeşme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır (Yavuz 1998).

Adsorpsiyon, bir yüzey veya yüzey arakesiti üzerinde kirletici maddenin birikimi ve derişiminin artması olayıdır. Derişimin artması halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Sıvıların, yüzeydeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon monomoleküllerdir. Belirli bir adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır (Yıldırım 2003).



Şekil 2.1. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek ve Film Difüzyonu (Kobya 2004)

2.5.2. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban ve adsorbe edilen madde de adsorbat olarak isimlendirilir. Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır:

Fiziksel adsorpsiyon; katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Tatlı 2003).

Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır (Yıldırım 2003).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorbant yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

Kimyasal Adsorpsiyon; adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorbant üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorbant ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20-100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Yıldırım 2003).

İyonik Adsorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur (Tatlı 2003).

Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir (Babel 2003).

Çizelge 2.9. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması (Doğan 1989)

Parametre	Kimyasal adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez olabilir	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir	Hızlı ve difüzyonla denetimli
Entalpi etkisi	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde	Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde

2.5.3. Adsorpsiyon esasları

a) Yüzey etkileşimleri

Yüzey veya ara yüzeydeki adsorpsiyon çoğunlukla, adsorplanan ve yüzeydeki atom, iyon veya moleküller arasındaki bağ kuvvetlerinin bir sonucudur. Adsorpsiyonun derecesi, adsorplananın çözelti fazına bağlı olan belirli bazı özellikleriyle (özellikle yüzey gerilimi ve çözünürlük) ile ilgilidir. Örneğin, birçok organik bileşik suyun yüzey gerilimini etkili bir biçimde düşürebilmekte ve pek çok bileşiğin sulu sistemlerinin enerji denklileri, katı-sıvı ve gaz-sıvı ara yüzeylerindeki ayırımında oluşmaktadır. Adsorpsiyonun derecesi, bileşiğin çözücü fazındaki çözünmezliği veya çözülmeye karşı gösterdiği dirençten etkilenmektedir. Kullanılan çözücüye bağlı olarak maddenin çözünürlüğü önemlidir. Bu çözücü tarafından adsorplanan maddenin diğer fazlarla ara yüzeydeki adsorplanma eğilimi de çok önemli olmaktadır.

Bileşik ve içinde çözüdüğü çözücü arasındaki bağların adsorpsiyon işleminden önce kırılması da söz konusu olabilmektedir. Sonuçta, bileşiğin çözünürlüğü, bağların zayıf-kuvvetli olmasını ve adsorpsiyonun derecesini etkileyen parametreler arasındadır (Erkut 2008).

b) Adsorplanan – çözücü özellikleri

Bir çözücü- adsorplanan- adsorbent sistemi için, çözücüden bir katıya adsorpsiyon, bir veya her iki karakteristik özelliğin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Esas itici güç, adsorplananın çözünmezlik karakteristiği veya adsorplananın adsorbent yüzeyiyle olan yakınlığı ile ilgili olabilmektedir. Adsorplanan için konsantrasyon, molekül kütlesi, molekül boyutu, molekül yapısı, moleküler polaritesi, konfigürasyonu ve temel yapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir (Erkut 2008). Adsorbentin gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır (Sawyer *et al.* 2003).

Genel olarak, bir bileşimin çözücüdeki adsorpsiyonun derecesi ile bu bileşimin aynı çözücüdeki çözünürlüğü arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu olmaktadır. Örneğin, molekül boyutu veya kütesinin artmasıyla beraber, organik bileşiklerin belirli bir kimyasal ortamda sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Çünkü bileşimin karbon atom sayısı artarken hidrokarbon özelliği artmıştır. Böylelikle, sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon homolog bir seri şeklinde artmaktadır. Çünkü büyük hidrofobik (suyu iten) moleküllerin sudan uzaklaşması artan sayıda su (H_2O) bağlarının oluşumuna yol açar.

Hızın moleküler boyuta bağlılığı ancak belirli bir kimyasal sınıf içinde veya bir homolog seri içinde genelleştirilebilmektedir. Bir kimyasal sınıfın büyük molekülleri adsorpsiyon için daha yüksek enerji veya itici güç içermekte ise, diğer bir kimyasal sınıfın küçük moleküllerinden daha hızlı adsorplayabilmektedir.

Çoğu organik bileşikler iyoniktir. Yağ asitleri, fenoller, aminler ve çeşitli pestisitler uygun pH şartlarında suda iyonize olan maddelerden bir kaçıdır. Genellikle bileşiklerin belirli fiziksel ve kimyasal özellikleri iyonizasyonu değiştirmekte ve bu durum adsorplama yeteneğini etkileyebilmektedir. Amfoter bileşiklerle ilgili çoğu incelemeler göstermektedir ki; adsorplanan bileşikler yapısal olarak basit ve elektrostatik veya değişim reaksiyonları önemli olmadığı sürece, su gibi polar çözünenlerden adsorpsiyon, doğal türlerin karşısındaki iyonik formlardan daha büyük olmaktadır. Bileşikler karmaşık bir yapı halini aldıkça iyonizasyonun etkisi azalmaktadır.

Polar bir çözünen polar bir adsorbentle, apolar bir çözücü içinde adsorplanmaktadır. Diğer taraftan tersi olduğunda polar bir çözücü apolar bir adsorbent tercih etmektedir. Organik bileşiklerin polaritesi molekül içindeki yük ayırımının bir fonksiyonudur. Herhangi bir asimetric bileşik daha çok veya daha az polar olabilir fakat çok çeşitli tipteki fonksiyonel gruplar yüksek polariteli bileşikler üretmeye yatkın olmaktadır. Bunun örnekleri hidroksil, karboksil, nitro, nitril, karbonil, sülfon ve amin gruplarıdır. Etanol (C_2H_5OH) polardır, hidroksil grubu negatif iken buna karşılık etil grubu pozitifdir. Örneğin sudaki çözünme, suyun pozitif hidrojen atomları ile çözünenin negatif grubu arasında hidrojen bağı oluşumu içerirken, suyun oksijen tarafında tersi söz

konusu olmaktadır. Böylece, suyun çözünürlüğünün artan polariteyle beraber artması beklenmektedir (Erkut 2008).

c) Sistem özellikleri

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir. Verilen bir sistemdeki adsorpsiyon kapasitesi veya denge boyutunun genellikle azalan sıcaklıkla beraber arttığı görülmektedir. Diğer taraftan, genellikle adsorpsiyon kinetiği difüzyonla kütle aktarımı ile kontrol edildiğinden, sıcaklığın artmasıyla dengeye ulaşma hızı çoğunlukla artmaktadır.

Hidrojen ve hidroksit iyonları, sulu faz uygulamalarında sıkça kullanılan adsorbanlarla etkileşim halinde olduğundan, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından sından etkilenebilmektedir. pH, bileşiklerin iyonizasyon derecesini yöneterek adsorpsiyonun büyüklüğünü de etkilemektedir. Doğal türler (asetik asit, fenol molekülleri, vb.) iyonik formlara göre (asetat iyonları, fenolat iyonları, vb.) sulu fazda daha güçlü adsorplamaya eğilimli olmaktadır.

Adsorplanan karışımın bileşikleri hepsi birlikte adsorpsiyonu geliştirebilir, bağımsız olarak davranabilir veya biri diğerini engelleyebilir. Adsorplananların benzerlikleri büyüklüğün derecesiyle değişmezse ve aralarında adsorpsiyonu geliştiren belirli etkileşimler yoksa adsorpsiyon kapasitesi ve hızında düşüş beklenebilmektedir. Çünkü genellikle birden çok bileşiğin adsorpsiyonu, her biri için var olan yüzey aktif bölgelerinin sayısını düşürmektedir (Erkut 2008). Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabeti olmaktadır (Sawyer *et al.* 2003).

Gözenekli adsorbentlerdeki difüzyon kontrollü adsorpsiyon hızıyla ilgili olarak, adsorplananın karışım halinde olduğu sistemlerdeki çok yavaş difüzlenen türler daha hızlı difüzlenenlerin tutunma hızını bastırabilmektedir (Erkut 2008).

d) Adsorbent özellikleri

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az yada çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılara kömürler, zeolitler, çeşitli metal filizleri, yapay katılara ise aktif kömür, yapay zeolitler, silika jeller, metal oksitler, katalizörler örnek verilebilir (Türk ve Tay 2005).

Adsorbentlerin performans özellikleri büyük ölçüde iç partiküllerin özellikleriyle ilgilidir. Genellikle, yüzey alanı ve por boyutuna bağlı olarak alan dağılımı adsorpsiyon kapasitesini belirleyici temel unsurlardır. Partikül yüzey alanının yapısı adsorpsiyon etkileşim türlerini etkileyen en önemli unsurdur (Erkut 2008).

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Gözenek büyüklüğü 2 nm' den küçük olanlara mikrogözenek (mikropor), 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek (mezopor) ve 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek (makropor) denir.

Ticari uygulamalar için iyi bir adsorbent şu özelliklere sahip olmalıdır (Seader 1998);

1. Çok iyi ayırımlar için yüksek seçicilik
2. Minimum adsorbent kullanımı
3. Hızlı bir tutunma için elverişli kinetik ve taşınım özellikleri
4. Adsorbent miktarı ve özelliklerinin korunması amacıyla temas edilen akışkan içinde oldukça düşük çözünürlük içeren kimyasal ve ısıl dayanıklılık
5. Kırılma ve aşınmanın önlenmesi için katılık ve mekanik dayanıklılık
6. Tankların kolay dolumu ve boşaltılmasının sağlanması için serbest akış eğilimli olmak
7. Uzun bir ömür için kirlenmeye karşı yüksek direnç
8. Reaksiyona girme eğiliminde olmamak

9. Görünür miktarda zor tutunan ve desorbe olan yüksek molekül ağırlıklı bileşik içeren ticari hammadde stoklarıyla kullanıldığı durumda, rejenere edilme kapasitesi
10. Mümkün olabildiğince düşük ücrete sahip olmak

2.5.4. Adsorbentler

2.5.4.a. Doğal adsorbentler

a) Killer

Genel olarak killer, belirli bir kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan malzemelerdir.

Kil mineralleri esas itibariye alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı kil minerallerinde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg almaktadır. Alkali mineraller veya alkali metaller, kil minerallerinin temel bileşimi olarak bilinmektedirler. Bazı killer tek bir kil mineralinden, fakat çoğu birkaç mineralin karışımından oluşmaktadır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemeleri, organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içermektedir.

Kil partiküllerinin çapı ortalama 100 nm, kalınlığı ise sadece 1 nm dolaylarındadır. Bu değerler çok büyük bir yüzey alanı oluşturmakta ve böylece adsorpsiyon için kullanımı çok büyük bir önem kazanmaktadır. Ayrıca kil mineralleri kolayca ve bol miktarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibi bazen de sentetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadır.

Kil minerallerinin uygulama alanlarındaki çeşitlilik sürekli olarak artmaktadır. Bunun nedeni, kil ve kil minerallerinin ilginç fizikokimyasal özellikleri (yüksek yüzey alanı, yüksek katyon değişim kapasitesi) ve kolay modifiye edilebilmeleridir. Killerin şişme

davranışları, adsorpsiyon özellikleri, reolojik ve kolloidal şekilleri kullanım alanına göre ayarlanabilmektedir (Özcan 2005).

b) Zeolitler

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmamaktadır. Buharlaştırmadan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz ya da sıvı molekülleri ile doldurulabilmektedir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükte moleküller adsorplanmakta, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalmaktadır. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özeliğinden dolayı “molekül elekleri” adı verilmektedir. Zeolitler tek düze bir gözenek yapısına sahip olmaları ile genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorbanlardan ayrılmaktadır. Zeolitler, ayrıca polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi göstermektedir. Bu özelliğin temelinde kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil bir boşluğu doldurma olarak düşünmek daha doğru olmaktadır. Çünkü zeolit kristali dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapısının içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarının genellikle yüzde biri kadar olmaktadır. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesidir. Zeolitlerin adsorbent olarak önemli bir diğer özelliği de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbentlere oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmasıdır (Yücel 1992).

c) Kitosan

Kitosan, selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan biyopolimer kitinin alkali ortamda deasetilasyonu ile elde edilen önemli bir aminopolisakkarittir. Kitin istakoz, karides, yengeç gibi kabuklu deniz hayvanlarının kabuğundan, bazı omurgasızlardan ve funguslardan elde edilir ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Kitinin yüksek sıcaklıkta sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit içeren heterojen ortamda distilasyonu sonucu yapı kitosana dönüşmektedir. Kitosan ucuz, yüksek elde edilebilirliği olan, çevreye ve insanlara zarar vermeyen bir maddedir. Polisakkaritler birçok hidroksil grubuna sahip doğal polimerlerdir ve büyük çoğunluğu canlı organizmalarla oldukça iyi uyuşabilirliğe sahiptirler. Hem kitin hem de kitosan kimyasal olarak selüloza benzer, yalnızca genel karbonhidrat yapısındaki 2 numaralı karbona bağlı R gruplarında farklılık vardır. Bu gruplar kitinde N-asetil, kitosanda amin, selülozda ise hidroksildir. Atık çözeltilerden katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesinin başlıca sebebidir. Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile desteklenmektedir:

- Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle kitosanın yüksek hidrofilikliğı vardır.
- Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.

Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönelmelere izin verecek özelliktedir. Bununla birlikte kitosan gibi şelat oluşturan aminopolimerlerin düşük pH'a sahip atık sularda amin gruplarının protonlanması nedeniyle metal uzaklaştırılmasındaki verimlilikleri düşmektedir. Ayrıca kitosan gibi aminopolimerler asidik ortamda çözünür olmaları nedeni ile adsorbent olarak kullanılmamaktadır. Kitosanın asidik ortamlarda çözünürlüğünün engellenmesi ve kimyasal kararlılığını artırmak amacı ile çapraz bağlanması gerekmektedir. Bu dezavantajın üstesinden gelebilmek için bir metalle kompleksleşmiş kitosanın çapraz

bağlanması ile reçine hazırlanması önerilmektedir. Bazı çalışmalarda ise kitosanın üzerine bazı ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metal iyonlarına karşı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendisine özgü adsorpsiyonunun daha da arttırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği savunulmuştur (Özcan 2005).

d) Aktif karbon

Aktif karbon çok çeşitli maddeleri verimli adsorplama yeteneğinden dolayı en çok kullanılan poröz adsorbentlerden biridir (Erkut 2008).

Aktif karbon adsorpsiyon teknolojisi, kirleticilerin klasik arıtma yöntemleriyle (Mekanik + Kimyasal + Biyolojik) giderilemediği durumlarda, özellikle biyolojik arıtma ünitelerinde ayrışamaz nitelikteki maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Atık su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknolojisinde esas olan husus, aktif yüzey alanı büyük, rejenere edilebilen ve basınçla dejenere olmayan, ayrıca ekonomik değeri bulunmayan adsorbanların kullanılmasıdır. Aktif karbon, kabuk orijinli (ceviz, fındık ve badem kabuğu), ağaç orijinli, petrol orijinli ve hayvan orijinli (hayvan kemiği) gibi karbon içerikli maddelerden üretilebilmektedir. Aktif karbon tüm arıtım teknolojilerinde koku, tat ve renk gideriminde, içme sularının arıtımında, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında çok kolaylıkla kullanılabilir. Aktif karbon, bünyesinde yüzey hidroksi gruplarını (C-O-) ve Lewis bazları olarak adlandırılan (C-OH-) bileşiklerini ihtiva etmektedir. Bu gruplar ortamın pH'ına bağlı olarak hareket etmektedirler. pH değıştikçe aktif karbon yüzeyinde kompleks teşkil eden madde türleri de değışmektedir. Bu nedenle ortamın pH' ı adsorplama proseslerinde ana etken olarak göze çarpmaktadır. Aktif karbonun fiziksel özelliklerinin en önemli parametresi çok büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dir. Materyal partiküllerinin veya granüllerin küçük geometrik alanlarını da ihtiva eden toplam alan, iç yüzey porlarının oluşmasıyla meydana gelmektedir (Erkut 2008).

Aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları olmasına karşın, geniş yüzey alanı, mikrogözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbantı adsorpsiyon çalışmalarında cazip kılmaktadır.

2.5.4.b. Modifiye edilen adsorbentler

a. Modifiye edilen killer

Kil mineralleri, koloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir yüzey alanına sahiptir ve killerin modifikasyon ile adsorpsiyon özelliği önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca, doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbantlar değildir.

Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur.

Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

- Adsorpsiyon,
- İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değişimi,
- Organik katyonlarla iyon değişimi,
- İnorganik ve organik anyonların birleşmesi,
- Organik bileşiklerin aşılınması,
- Asitler ile reaksiyon, değişik poli (hidroksimetal) katyonlar ile işlemler,
- Partikül içi polimerizasyon,
- Dehidroksilleme ve kalsinasyon,
- Kil minerallerinin işlenmesi, lipofilizasyon, ultrasound ve plazma gibi fiziksel işlemlerdir.

Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir (Özcan 2005).

b. Kompleks karbon-mineral adsorbentler

Karbon-mineral türü adsorbentler, mineral ve karbonlu bileşenlerini içeren yeni bir tür malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikleri mineral matriste biriken karbon miktarına bağlıdır.

Silika, poroz yapıdaki cam, alüminyum oksit (Al_2O_3), alüminyum silikatlar, zeolit, diatomitler ve diğer doğal ve sentetik adsorbanlar bu tür adsorbentlerin en çok bilinen mineral bileşikleridir. Karbon-mineral adsorbentlerin orijinal yüzey özellikleri, kendileri için çok parlak bir gelecek vaat etmektedir.

Kompleks karbon hazırlamada aşağıdaki yöntemler seçilebilmektedir:

1. Grafitlenmiş karbon siyahı partikülleri veya aktif karbon ile mineral adsorbent partiküllerinin mekanik karışımı
2. Jelleşmeden önce çözeltiye karbon partiküllerinin eklenmesiyle, karbon adsorbent partiküllerinin jel partikülleriyle (genellikle silika jel veya alümina) oluşan etkileşimi
3. Mineral adsorban yüzeyiyle, fiziksel veya kimyasal olarak önceden bağlanmış organik bileşiklerin tam veya kısmi karbonizasyonu
4. Adsorban ve katalizörlerin karbonlaştırılma prosesleri (Leboda 1996).

c. Modifiye edilmiş tabakalı silikatlar

Doğal tabakalı silikatlar, mezopor, mikropor ve makropor yapılarındaki gözenekli adsorbentlerin karışımından oluşmaktadır. Bunların gözenek yapısı karakterine göre, tabakalı silikatlar iki sınıfa ayrılabilirler:

- Genleşen yapılı hücre (mont morillonite, vermiculite)
- Sabit yapılı hücre (kaolinite hydromica, polygorskite)

Adsorbent yüzeyindeki kimyasal modifikasyon, adsorbentin yapısal adsorpsiyon ve ayırma karakteristiklerini değiştirmek için birçok olanak sağlamaktadır. Organik katyonlar yalnızca, sabit yapılı hücreye sahip tabakalı silikatların dış yüzeylerinde adsorplanabilmektedir. Bu nedenle, kaolinit, hydromica ve paligorskitin adsorpsiyon karakteristiklerindeki değişimlerle, silikanın organik bileşiklerle modifikasyonunun sebep olduğu adsorpsiyon özelliklerindeki değişimler aynı sonuca ulaşmaktadır. Minerallerin hem polar hem de apolar bileşiklerle ilgili olarak, adsorpsiyon yeteneklerinde bir kötüye gidiş gözlemlenmektedir (Tarasevich 1996).

Genleşen yapılı hücreye sahip tabakalı silikatlarda modifikasyonun sebep olduğu adsorpsiyon ve ayırma özelliklerindeki değişimlerin özelliği, modifiye edilen organik katyonun boyutuna bağlı olmaktadır.

Polar organik bileşiklerin (normal alkoller, aseton, etil asetat) ve aromatik hidrokarbonların molekülleri, uzun incirli organik katyonlarla modifiye edilmiş montmorillonitin yalnızca dış yüzeyinde değil iç yüzeyinde de adsorbe olmaktadır. Adsorplanan moleküllerin montmorillonite kristallerine penetrasyonu, ara yüzey boşluğundaki yeni düzenlemelerle birlikte görülmektedir (Tarasevich 1996).

d. Modifiye edilmiş silika

Diatomit, geniş-poroz camlar, silika jelleri gibi silika bazlı malzemelerden oluşan adsorbent ve tutucular, gaz kromatografisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu malzemelerin adsorpsiyon aktivitelerini bastırmak için, kimyasal adsorpsiyonla modifikasyon uygulanabilmektedir. Bu yöntem, Si-O-C, Si-O-Si veya Si-C gruplarının yüzey silanol gruplarıyla yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmektedir. Alkil-klorosilanlar ve türevleri ile polimer molekülleri en çok kullanılan modifikatörlerdir (Tarasevich 1996).

2.5.5. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbentın yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, pH değeri ve sıcaklıktır.

Adsorbentın yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısım olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür (Metcalf and Eddy 2003).

Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentın birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbentın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbentın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbentın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artacaktır (Sencan 2001).

Adsorbentın partikül boyutu: Bir karbon partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbantın dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık derişimdeki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atıksu arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Keskinler *et al.* 1994).

Adsorbe olan maddenin (adsorbat) molekülünün büyüklüğü: Molekülleri adsorplanmak amacıyla bir karbon partikülünün gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki

malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi karbondaki adsorpsiyon için uygun olan ince porlar açar. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir. Aktif karbon için yüzey alanı birkaç yüz m^2/g ' den $1500 m^2/g$ ' a kadar değişebilmektedir. Ancak bu alanın tümü sudaki adsorbent tarafından kullanılmamaktadır (Metcalf and Eddy 2003). Porlar ortalama yarıçaplarına göre; makroporlar ($d > 50nm$), bunlar doğrudan doğruya aktif karbonun dış yüzeyine doğru açılırlar. Geçiş porları veya gözenekleri ($2 < d < 50nm$), bunlar makroporların daha gelişmiş bir biçimidir. Geçiş gözeneklerinde yapılanmaları tamamlamalarıyla mikroporlar ($d < 2nm$) adı verilen ve daha küçük yarıçapa sahip olan gözenekler meydana gelir. Mikroporların ($d < 2nm$) hacminde adsorbent içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Adsorbentte makroporların ($d > 50nm$) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun ($2 < d < 50nm$) adsorbantın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir (Şengül ve Küçükgül 1997).

Birçok atıksu farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu taneciklerin, daha küçük boyutlu taneciklerin aktif karbon gözenekleri içerisine girmelerini engellemeleri tehlikesi vardır. Bu olaya moleküler perdeleme adı verilmektedir. Bununla birlikte, hem moleküllerin hem de porların düzensiz şekilleri, bu tür bir engellemeyi önlemektedir. Küçük moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlamaktadır (Gül 2001).

Adsorbatın çözünürlüğü: Adsorpsiyon en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbent-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir (Sencan 2001). Çözünürlük ne kadar büyük olursa

adsorbent-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atıksulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbentin polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural polar bir madde daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolaylıkla adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler (Gül 2001).

Adsorpsiyon ortamının pH değeri: Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen(H^+) ve hidroksil(OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemekte ve pH' da iyonlaşma derecesini kontrol etmese de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Sencan 2001).

Adsorpsiyon sıcaklığı: Birçok tepkimede genellikle sıcaklık arttığında tepkime hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir (Sencan 2001). Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi

olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemektedir (Gül 2001).

Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH_o (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS_o (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşum yönünde ilerler. ΔH_o değeri negatif ve ΔS_o değeri pozitif ise, reaksiyon kolay gerçekleşir. ΔH_o değeri pozitif ve ΔS_o değeri negatifse reaksiyonun gerçekleşmesi zorlaşır.

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde tanımlanmış olup, bu eşitlik Van't Hoff eşitliği olarak bilinmektedir (Sencan 2001).

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_o}{RT^2} \quad (2.9)$$

Bu eşitlik farklı sıcaklık ve denge sabitlerinde integre edilirse eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H_o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2.10)$$

Bu bağıntıya göre; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine karşı $\ln(K) - (1/T)$ verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH_o belirlenebilir.

Karıştırma hızı: Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu

sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Sencan 2001).

Temas süresi: Adsorbent, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. Adsorbent ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbent ve adsorbente ait optimum temas süresinin bulunması, özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir (Bayrak 2006).

2.5.6. Adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözültide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözültide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorbant ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur (Sencan 2001).

Adsorpsiyon izotermi; Çevre Mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak su ve atıksularda kirleticiler için adsorpsiyon davranışını tanımlamakta kullanılmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile su ve atık suda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbentin verilen atık suyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbentin adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorplayıcı içindeki adsorbentin ömrünü tahmin etmede kullanılır (Gül 2001).

İzoterm, çeşitli miktarlardaki karbonun veya farklı konsantrasyonlardaki atıksuyun sabit miktardaki su numunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir (Aksu ve Tecer 2005). Adsorplayıcının en önemli özelliklerinden birisi birikebilecek yani adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e (birim adsorbent üzerinde biriken madde miktarı) ile C_e (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genel olarak adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı derişimle artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir. Küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir. Çevre Mühendisliğinde farklı tipte izotermeler mevcut olup, su ve atıksu arıtımında en fazla kullanılan izotermeler aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (Wang *et al.* 2005).

- Langmuir izotermi
- Freundlich izotermi

2.5.6.a. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve su varsayımlara dayanır. Adsorbent üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı şekilde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır (Jumasiah *et al.* 2005).

Adsorbentin toplam yüzeyi S , herhangi bir andaki moleküller tarafından örtülen yüzey kesri Q ile gösterildiğinde serbest yüzey $(1-Q)S$ olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı derişim ile orantılıdır. Buradan, moleküllerin adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon hızı, serbest yüzey kesri ve adsorplanan madde konsantrasyonuna bağlıdır. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları

birbirine eşittir (Langmuir, 1916). Eğer, C_e adsorplanan madde konsantrasyonu, k_a adsorpsiyon ve k_d desorpsiyon orantı sabiti olarak ifade edilecek olursa, dt zamanında;

$$k_a C_e (1 - \Theta) S dt = k_d \Theta S dt \quad (2.11)$$

$$q_e = a_L \Theta = \left(\frac{K_L a_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)$$

Şeklinde yazılır. Burada $K_L = (k_a/k_d)$ şeklinde tanımlanır. Adsorbent birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı (q_e), örtülen yüzey kesri (Θ) ile orantılıdır. Bu eşitlikte, Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliği olarak bilinir ve aşağıdaki şekilde yazılır (Langmuir 1916).

$$q_e = \left(\frac{K_L a_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \quad (2.12)$$

Langmuir modelini ifade eden bu eşitlik lineerleştirilir ve aşağıda verilen eşitlik elde edilir. Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verilere göre (C_e/q_e) değerlerine karşı C_e değerleri arasında çizilen doğrudan yararlanarak Langmuir izoterm sabitleri, a_L ve K_L bulunur.

$$\left(\frac{C_e}{q_e} \right) = \frac{1}{K_L a_L} + \frac{1}{K_L} (C_e) \quad (2.13)$$

Bu eşitliklerde; q_e : dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı olup, aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W_d} \quad (2.14)$$

C_o : Adsorplanan maddenin veya kirleticinin başlangıç konsantrasyonu, (mg)

W_d : çözeltildeki adsorbentin miktarı, (g)

C_e : Dengede adsorplanmadan çözeltilde kalan çözünen (mg/l)

V: kullanılan çözeltil miktarı

K_L : adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili bir sabit (1/mg)

Langmuir adsorpsiyon izotermine C_e 'nin değerinin çok küçük olması durumunda izoterm eşitliğinde paydadaki ifadede $1 \gg K_L C_e$ olduğundan; bu terim ihmal edilebilir.

Langmuir izoterm eşitliği: $q_e = a_L K_L C_e$ olacaktır. Bu eşitlik Henry Kanununu ifade eden bir eşitliktir. Langmuir adsorpsiyon eşitliğinde C_e 'nin çok büyük olması halinde ($K_L C \gg 1$) ise, $q_e = a_L$ olacaktır (Langmuir 1916).

Langmuir adsorpsiyon izotermi ampiriktir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q = \frac{x}{M} = \frac{q_m C}{K + C} \quad (2.15)$$

q: İyonun katı faz konsantrasyonu(mg /gr reçine)

x: Sıvı fazdan uzaklaştırılan veya katı faza transfer edilen iyon miktarı(mg)

$$x = V(C_o - C)$$

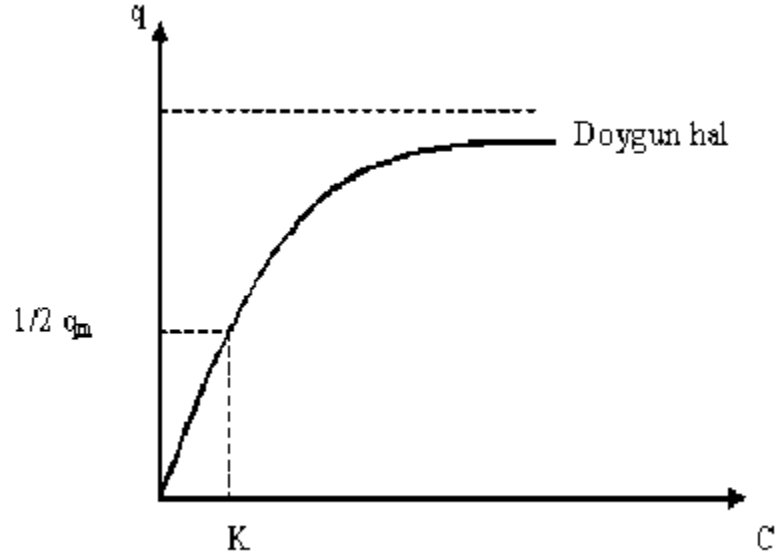
M: Reçine miktarı (gr)

X/M: İyonun katı faz konsantrasyonu (mg /gr reçine)

q_m : İyonun katı fazdaki maksimum konsantrasyonu (mg /gr reçine)

C: İyonun sıvı fazdaki denge konsantrasyonu (mg/l)

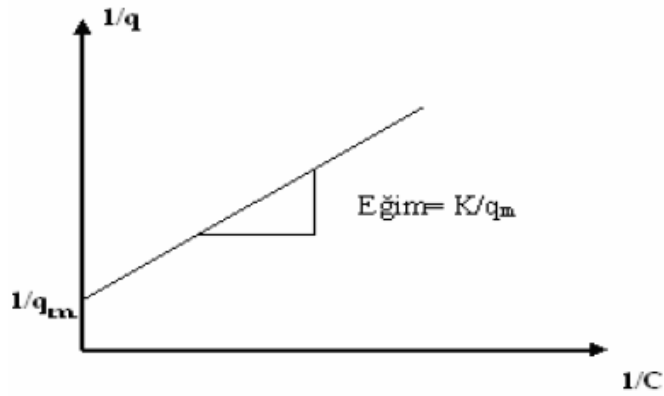
K: Doygunluk sabiti (Langmuir sabiti) (mg/l)



Şekil 2.2. Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi (İleri 2000)

Yukarıdaki formül lineerize edildiğinde;

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{K}{q_m C} \quad (2.16)$$



Şekil 2.3. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (İleri 2000)

Yukarıdaki grafikten q_m ve K bulunur.

2.5.6.b. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu denklem, Langmuir eşitliğindeki b enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur, adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır (Freundlich 1906).

$$q_e = K_F (C_e)^{a_F} \quad (2.17)$$

Bu eşitlikte K_F ve a_F Freundlich izoterm sabitleri olup, $a_F > 1$ durumunda K_F aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$K_F \propto RTb(e^{\Delta H / RT}) \quad (2.18)$$

Freundlich eşitliği temel olarak ampiriktir. Fakat verilerin tanımlanmasında faydalıdır. Veriler genellikle eşitliğin logaritmik formuna uyar. Eşitliğin logaritması alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir (Freundlich 1906).

$$\log(q_e) = \log(K_F) + a_F \log(C_e) \quad (2.19)$$

K_F sabiti adsorbantın adsorbe edilen madde için kapasitesidir. a_F ise adsorpsiyonun kuvvetidir Sabit C_e ve a_F değerleri için K_F 'nın büyümesi ile q_e kapasitesi artar. K_F ve C_e sabit olduğundan a_F 'in küçülmesi ile adsorpsiyon bağı kuvvetlenir. a_F değeri çok küçüldüğünde kapasite C_e ' den bağımsız olmaya yönelir ve izoterm yatay hale

gelir. Sonuçta q_e değeri sabitleşir, izoterm tersinir olmayan hale gelir. a_F değeri büyükse, adsorpsiyon bağı zayıftır, q_e değeri C_e deki küçük değişimlerden etkilenir (Freundlich 1906).

Freundlich eşitliği ampirik olmasına rağmen daha sonra geliştirilmiştir. Doğrunun eğimi a_F olacaktır. Doğrunun orijinden uzaklığı ise $C=1$ için ($\log C = 0$) olacağından $\log K_F$ değerini verecektir. Bu uzaklık kabaca tutulma kapasitesini ve eğim de adsorpsiyonun şiddetini gösterir. Orta derişimdeki deney verileri ile Langmuir ve Freundlich denklemleri uyumludur. Ancak Freundlich denklemi, Langmuir denkleminde farklı olarak çok düşük derişimlerde lineer bir adsorpsiyon ifadesine ulaşamaz. Çok yüksek derişimlerde langmuir denklemine benzerlik gösterir. Çünkü yüzey tamamen kaplandığında a_F bir limite yaklaşmak zorundadır (Kobya 2004).

Langmuir eşitliği adsorpsiyon verilerini Freundlich eşitliği kadar doğru tanımlayamaz. Çünkü deneysel olarak belirlenen a_L ve K_L değerleri tüm derişimlerde sabit değildir. Adsorbe edici yüzey heterojen olmasına rağmen model geliştirilirken homojen kabul edilmiş ve adsorbe olan moleküller arası etkileşim ihmal edilmiştir. Endüstriyel atıksular için genellikle Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmaktadır (Kobya 2004).

Bu atıksular Freundlich izotermine daha uygun sonuçlar verir. İzotermelere etki eden önemli adsorbent karakteristikleri, yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve yüzey kimyasıdır. Maksimum adsorpsiyon miktarı, adsorplanan madde miktarının ulaşabildiği gözeneklerin içindeki yüzey alanı büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Adsorbe edilecek maddenin sudaki çözünürlüğü düştükçe adsorplanabilme oranı artar. Molekül boyutu büyüdükçe çözünürlük düşer, adsorbe edilebilirlik artar (Kobya 2004).

Freundlich izoterminin genel ifadesi aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$q = K_F C^{1/n} \quad (2.20)$$

Burada;

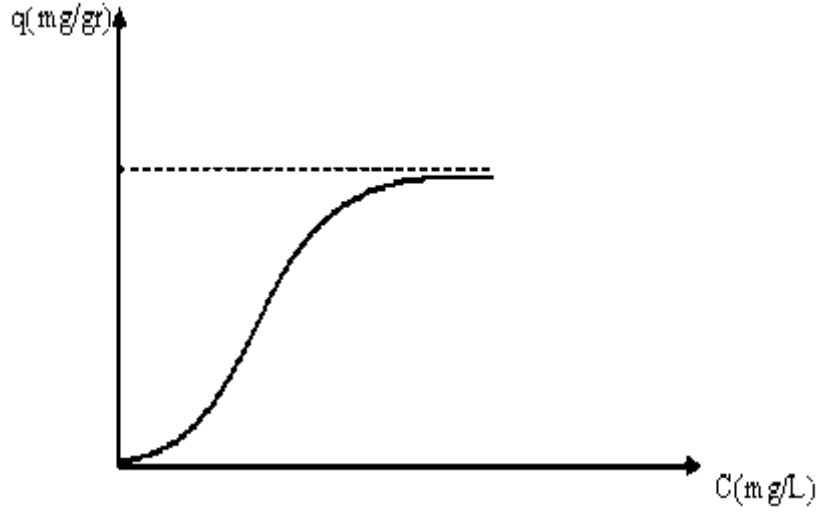
q : Denge halindeyken iyonun katı faz konsantrasyonu(mg /gr reçine)

C : Denge halindeyken iyonun sıvı faz konsantrasyonu(mg /l)

K_F, n : Freundlich sabitleri

K_F : Kapasite faktörü(sabiti)

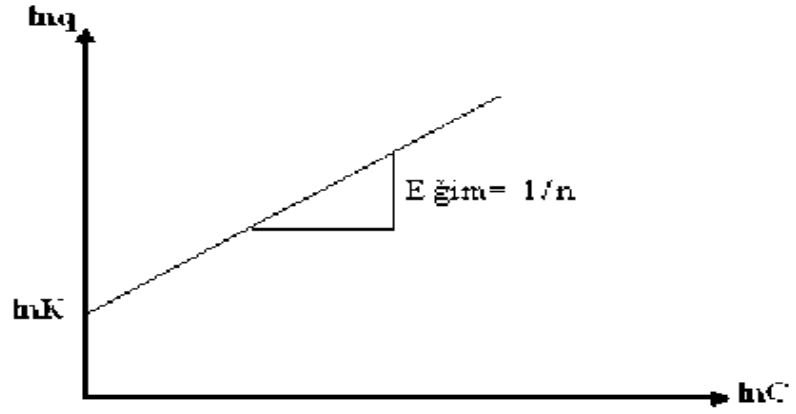
n : Afinite katsayısı



Şekil 2.4. Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi (İleri 2000)

Eğer lineer hale getirilirse; aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln q = \ln K_F + \frac{\ln C}{n} \quad (2.21)$$



Şekil 2.5. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (İleri 2000)

3. MATERYAL ve METOD

Çalışmada Bomaplex Blue CR-L boyar maddesi içeren sentetik olarak hazırlanmış atıksuların adsorpsiyonla giderimi ve adsorpsiyon üzerine etkili olan parametreler incelenmiştir. Çalışmada doğal bir atık olan kabak çekirdeği kabuğu adsorbent olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmada adsorpsiyon kinetiği üzerine pH' ın etkisi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu (C_0), sıcaklık ($^{\circ}C$), karıştırma hızı (rpm) ve adsorbent miktarının (m) etkisi incelenmiştir. Çalışmada elde edilen veriler adsorpsiyon kinetik modellerine göre, I. dereceden kinetik model ve II. dereceden kinetik modeline göre analiz edilmiş ve kinetik sabitler hesaplanmıştır.

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan adsorbentin özellikleri

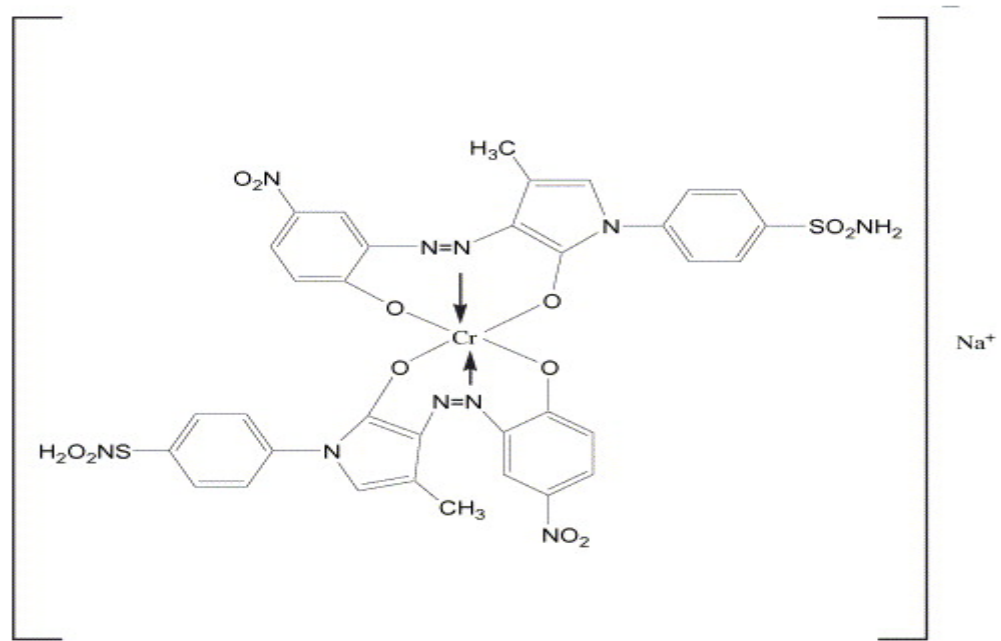
Adsorbent olarak kullanılan kabak çekirdeği kabuğu; kullanılmadan önce birkaç kez kaynar su ile yıkandıktan sonra distile sudan geçirilmiştir. Daha sonra 24 saat süre ile $70^{\circ}C$ sıcaklıkta kurutulmuştur. Küçük parçalara haline getirilerek cam şişeye konmuş. Kabak çekirdeği kabuğunun yüzey alanı Micromeritics Gemini VI Surface Area and Pore Size Analyzer cihazı ile $0,4419 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Hiçbir kimyasal ve fiziksel işlemle geçirilmeden tekstil boyar maddelerin adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Aynı kabak çekirdeği kabuğu ayrıca aktifleştirme işleminden geçirilerek kullanılmıştır. Aktifleştirme işleminde ise kabak çekirdeği kabukları musluk suyuyla birkaç kez yıkanmıştır. Daha sonra $105^{\circ}C$ 'de 4 saat bekletilmiştir. Kuruyan kabuk (ağırlıkça %85) fosforik asitte ağırlıkça kabuk/asit 1:1 oranında doyurulmuştur. $500^{\circ}C$ 'de 1 saat fırında bekletilmiştir. Daha sonra sıcak distile su ile pH 6 olana kadar yıkanmıştır. Küçük parçalar haline getirilerek cam şişeye konmuştur. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği

kabuğunun yüzey alanı Micromeritics Gemini VI Surface Area and Pore Size Analyzer cihazı ile $6,0448 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.

3.1.2. Kullanılan tekstil boyası

Adsorpsiyon deneylerinde sentetik tekstil boyar maddesi olan Bomaplex Blue CR-L kullanılmıştır. Bomaplex Blue CR-L tekstil boyası azo, dispers, suda çözünen katyonik boyar madde özelliklerine sahiptir. Kullanılan tekstil boyasının kimyasal yapısı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bomaplex Blue CR-L kimyasal yapısı

Stok boya çözeltisi olarak 1000 mg/l lik çözelti kullanılmıştır. Bomaplex Blue CR-L çözeltisi bu stoktan seyreltilerek hazırlanmıştır.

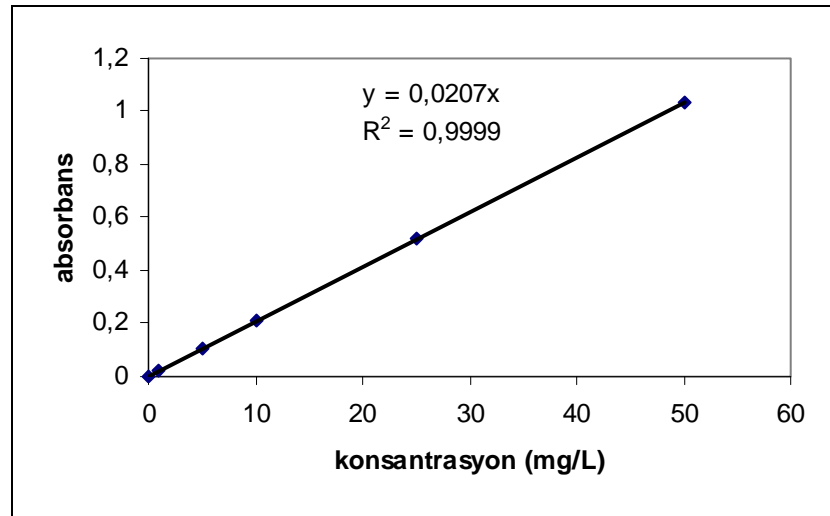
1000 mg/L boyanın kimyasal özellikleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. 1000 mg/L Bomaplex Blue CR-L içeren çözeltinin kimyasal özellikleri

KOİ	1229,5 mg/l
TOK	301,4 mg/l
TK	414,72 mg/l
TN	26,8 mg/l

3.2. Metot

Çalışmalarda, farklı derişimlerde boya çözeltisi distile su kullanılarak hazırlanmıştır. UV-160A Shimadzu marka spektrofotometrede Bomaplex Blue CR-L 625 nm’de, boyaların maksimum dalga boyları tespit edilmiştir. Maksimum dalga boyunda bu boya için kalibrasyon eğrileri hazırlanmış olup Şekil 3.2’de verilmiştir.

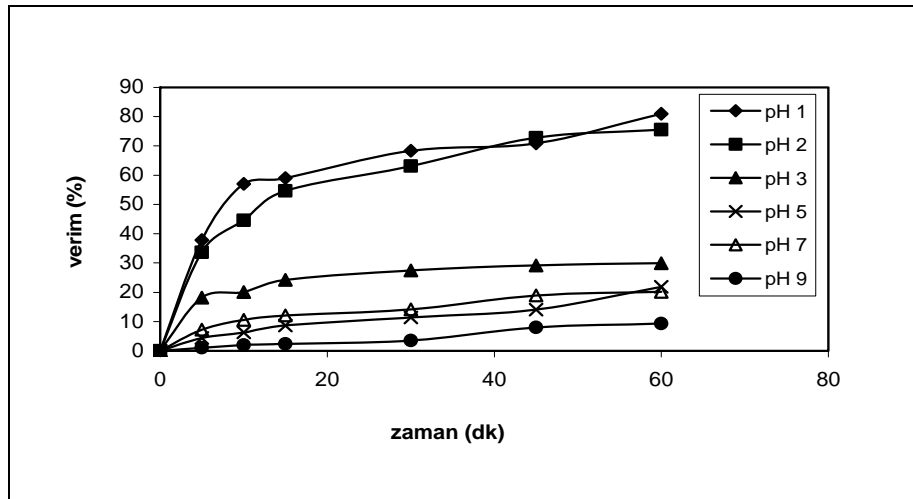
**Şekil 3.2.** Bomaplex Blue CR-L kalibrasyon eğrisi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Bomaplex Blue CR-L ' nin Kabak Çekirdeği Kabuğu Adsorpsiyonu

4.1.1. pH ' nın etkisi

250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 1 gr ilave edilerek derişimi 50 mg/L olan Bomaplex Blue CR-L'den 100 ml konularak 30⁰C'de 200 rpm karıştırma hızında 60 dakika işleme tabi tutulmuştur. pH' nın etkisi (pH=1, 2, 3, 5, 7 ve 9) bu boya için incelenmiştir. Yapılan denemelerde Bomaplex Blue CR-L pH 3'de ilk 30 dakikada verim yaklaşık %30'dir. Ancak 30 dakikadan sonra verim değişmemiştir. pH 5, pH 7 ve pH 9'da ilk 30 dakika verim yaklaşık %10'dur ve 30 dakikadan sonra verim yaklaşık %20 olmuştur. pH 1 ve pH 2' de ise 60 dakikada verim yaklaşık %80'dir. Denemelerden elde edilen sonuçlarda Bomaplex Blue CR-L'nin gideriminde pH' nın etkisi oldukça fazladır.(Şekil 4.1).

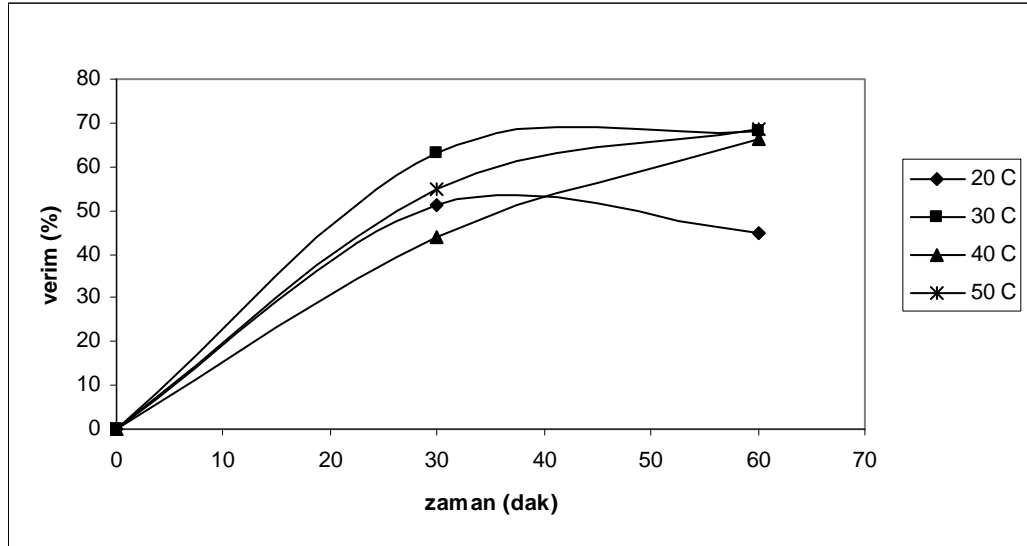


Şekil 4.1. Bomaplex Blue CR-L'nin kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Ortamın pH' sı adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH' sından etkilenmektedir. Denemelerde kullanılan Bomaplex Blue CR-L'nin sudaki çözünürlüğü düşük pH'larda arttığından dolayı adsorpsiyonla boya giderim verimi daha yüksek olmaktadır. Bu nedenle yapılan diğer çalışmalar düşük pH'larda gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. Sıcaklığın etkisi

250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 1 gr ilave edilerek derişimi 100 mg/L olan Bomaplex Blue CR-L'den 100 ml konularak 20, 30, 40 ve 50°C'de 200 rpm karıştırma hızında 60 dakika işleme tabi tutulmuştur. Sıcaklığın etkisi boya giderimi incelenmiştir. Yapılan denemelerde Bomaplex Blue CR-L 20°C'de verim yaklaşık %50'dir, ancak 30, 40 ve 50°C'de verimler yaklaşık %70'i bulmuştur. Denemelerden elde edilen sonuçlara bakıldığında en iyi verimler 30, 40 ve 50°C'de gerçekleşmiştir (Şekil 4.2).

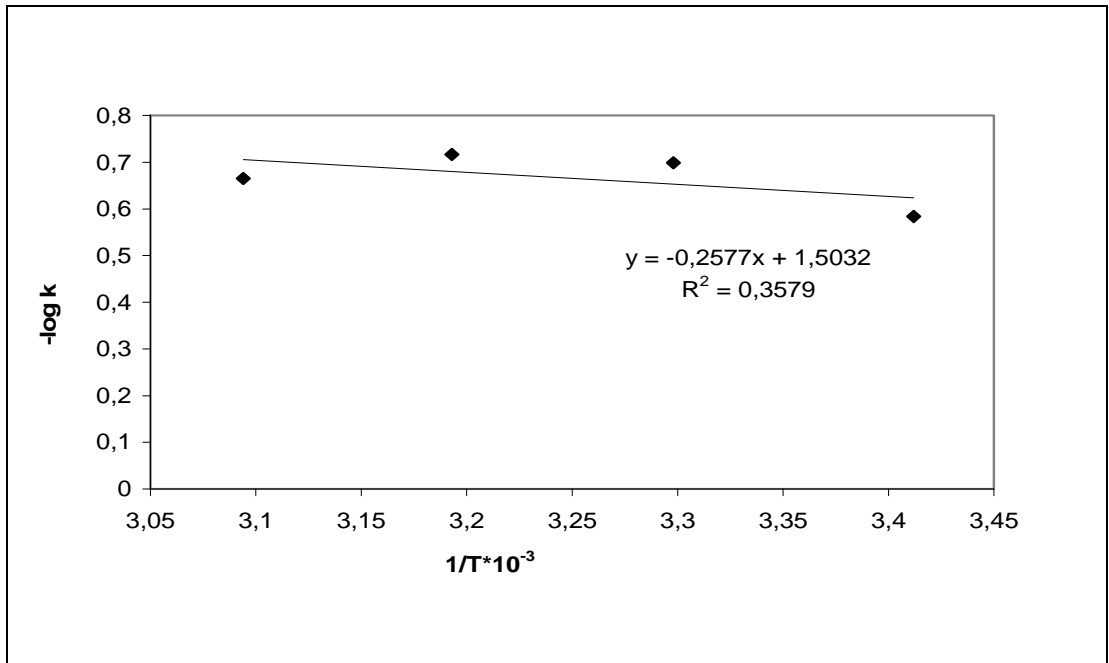


Şekil 4.2. Bomaplex Blue CR-L'nin kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Deneyden elde edilen bulgular sonucunda elde edilen aktivasyon enerjisi Çizelge 4.1’de ve Şekil 4.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun Bomaplex Blue CR-L’ye aktivasyon enerjisinin verileri

	20°C	30°C	40°C	50°C
1/T	0,003411	0,003298	0,003193	0,003094
log k	-0,58352	-0,69871	-0,7164	-0,66472

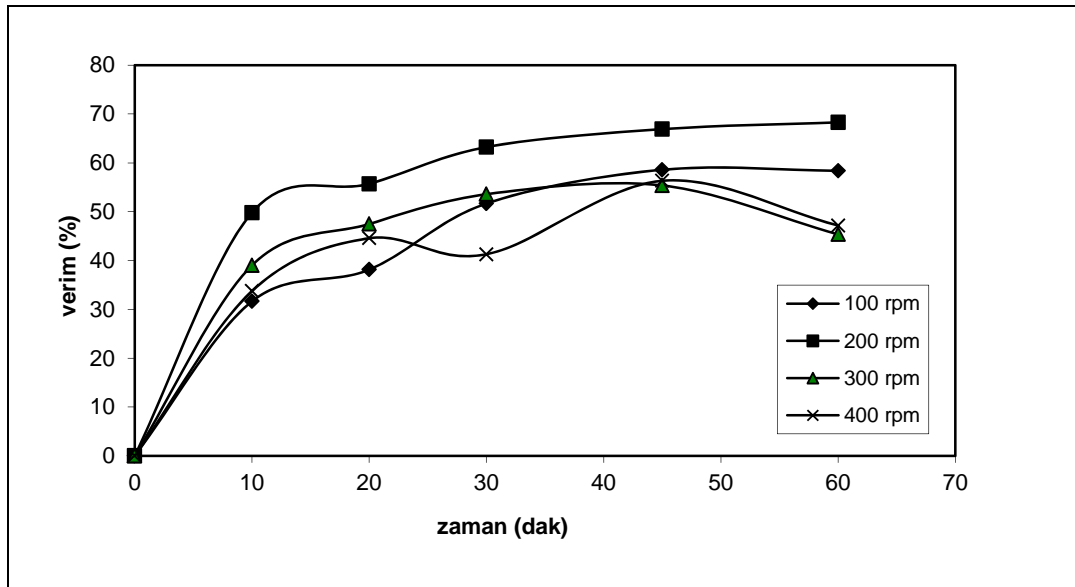


Şekil 4.3. Kabak çekirdeği kabuğu kullanılarak Bomaplex Blue CR-L adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi grafiği

Bu verilerden hareketle elde edilen aktivasyon enerjisi $257,7 \cdot 1,987 = 512,05$ kal/mol olarak tespit edilmiştir. Bu ise adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

4.1.3. Karıştırma hızının etkisi

250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 1 gr ilave edilerek derişimi 100 mg/L olan Bomaplex Blue CR-L'den 100 ml konularak 30⁰C'de 100, 200, 300, 400 rpm karıştırma hızlarında 60 dakika işleme tabi tutulmuştur. Karıştırma hızının etkisi boya giderimi incelenmiştir. Yapılan denemelerde 100 rpm' de yaklaşık %60 verim, 200 rpm' de yaklaşık %70 verim, 300 ve 400 rpm' de ise yaklaşık %50 verim elde edilmiştir (Şekil 4.4).



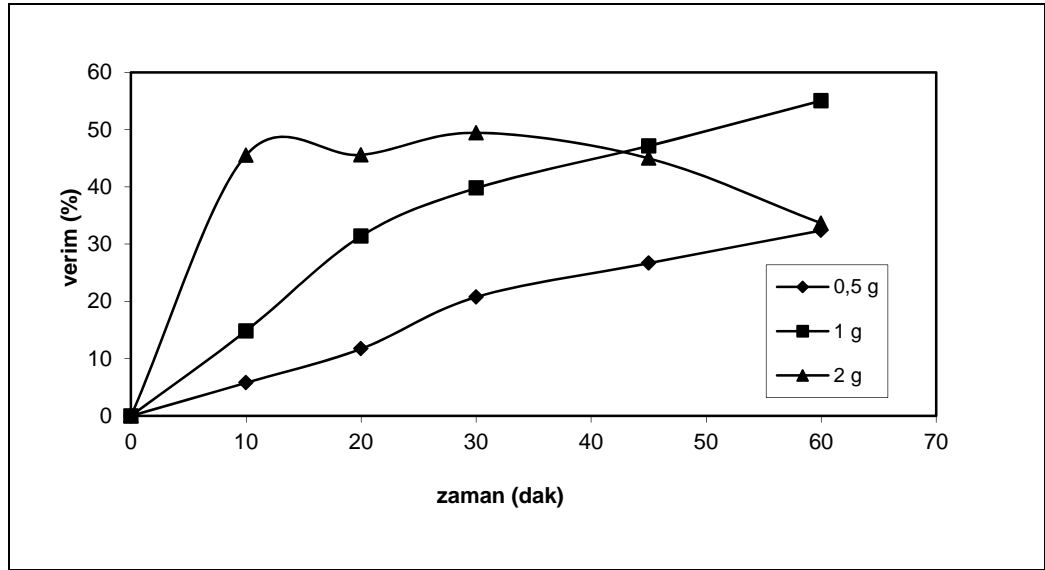
Şekil 4.4. Bomaplex Blue CR-L'nin kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızı, sistem verimi üzerinde etkili olan önemli parametrelerden biridir. Kesikli adsorpsiyonda, yüksek verim için adsorplanacak maddenin adsorplayıcı ile en etkin şekilde temasının sağlanması istenir. Düşük karıştırma hızlarında adsorbentten dibe çökmesi ve kirleticilerle yeterince temas edememesi nedeniyle istenilen verime ulaşamamaktadır. Çok yüksek hızlarda ise stabilitenin bozulması ve adsorpsiyonun fiziksel olması nedeniyle desorpsiyonun meydana gelmesi istenmeyen durumlardır. Bu nedenle uygun karıştırma hızının belirlenmesi gerekir. Pratikte karıştırma hızı enerji

maliyeti açısından da önemlidir. Çalışmada en uygun karıştırma hızı olarak 200 devir/dak tespit edilmiş ve denemelerde bu karıştırma hızı kullanılmıştır.

4.1.4. Adsorbent miktarının etkisi

250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 0,5, 1, 2 gr ilave edilerek derişimi 100 mg/L olan Bomaplex Blue CR-L' den 100 ml konularak 30⁰C'de 200 rpm karıştırma hızlarında 60 dakika işleme tabi tutulmuştur. Adsorbent miktarının etkisi boya için incelenmiştir. Yapılan denemelerde Bomaplex Blue CR-L için verim-zaman grafiği Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

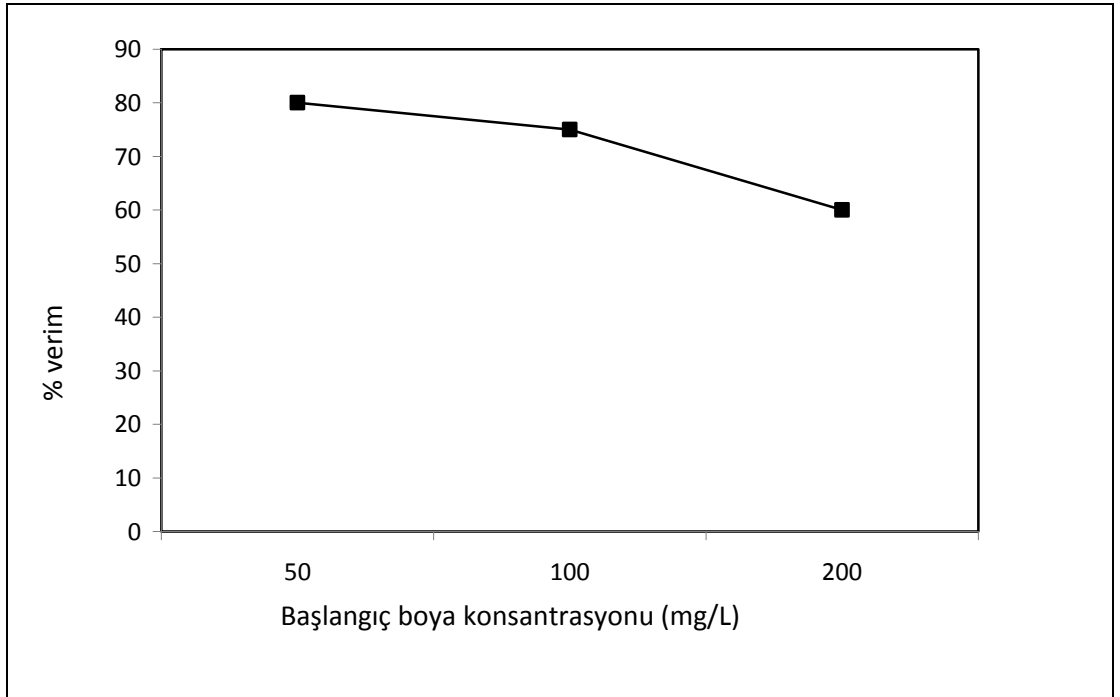


Şekil 4.5. Bomaplex Blue CR-L'nin kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi

Şekil 4.5'den de anlaşılacağı gibi en uygun adsorbent miktarı 1 gr/100 ml atıksu olarak belirlenmiştir. 2gr/100 ml atıksu adsorbent konsantrasyonunda da yaklaşık olarak aynı verimlere ulaşılmasına rağmen katı-sıvı oranının yüksek olması nedeniyle adsorbentler birbiri ile temas ederek parçalanmakta bu durum hem boya moleküllerinin desorpsiyonuna hem de suda bulanıklılık oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında uygun katı-sıvı oranının belirlenmesi önemlidir.

4.1.5. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 1 gr ilave edilerek derişimi 50, 100, 200 mg/L olan Bomaplex Blue CR-L'den 100 ml konularak 30⁰C'de 200 rpm karıştırma hızlarında 60 dakika işleme tabi tutulmuştur. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi boya giderimi incelenmiştir. Bomaplex Blue CR-L için verim-zaman grafiğı Şekil 4.6'de gösterilmiştir.



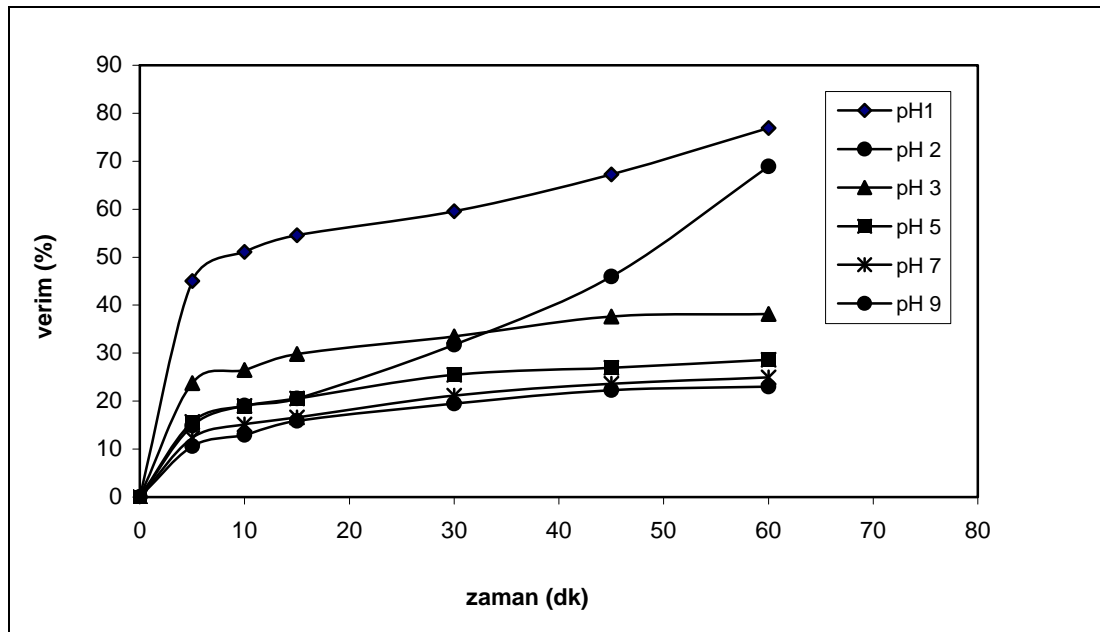
Şekil 4.6. Bomaplex Blue CR-L'nin kabak çekirdeğı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Şekil 4.6'dan da anlaşıldığı gibi boya konsantrasyonu arttıkça giderme verimi azalmaktadır. Bu durum katı-sıvı oranının azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle kabak çekirdeğı kabuğunun boya gideriminde adsorbent olarak kullanılması durumunda katı sıvı oranı ayarlanarak optimum verim elde edilebilir.

4.2. Bomaplex Blue CR-L'nin Aktifleştirilmiş Kabak Çekirdeği Kabuğu ile Adsorpsiyonu

4.2.1. pH ' nın etkisi

250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 1 gr ilave edilerek derişimi 50 mg/L olan Bomaplex Blue CR-L'den 100 ml konularak 30⁰C'de 200 rpm karıştırma hızında 60 dakika işleme tabi tutulmuştur. pH' nın etkisi (pH= 3, 5, 7 ve 9) bu boya giderimi incelenmiştir. Bomaplex Blue CR-L için verim-zaman grafiği Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

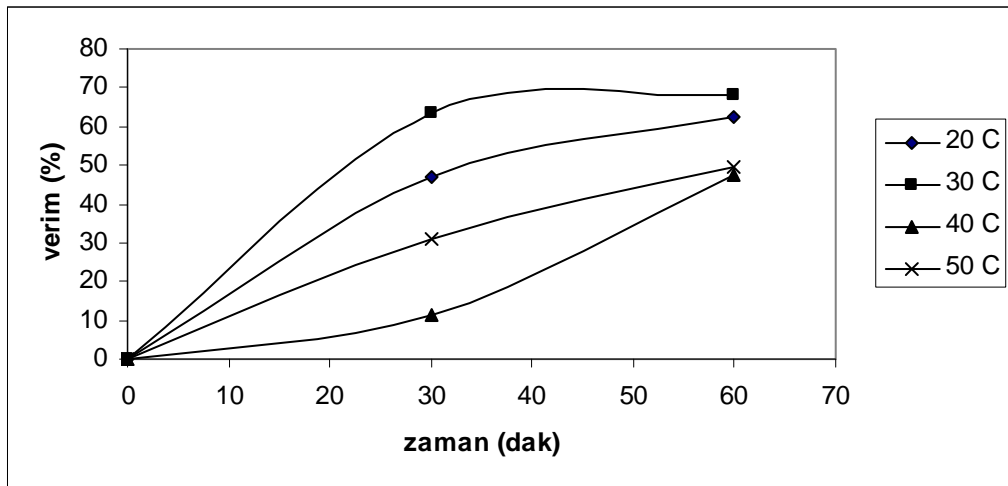


Şekil 4.7. Bomaplex Blue CR-L'nin aktifleştireilmiş kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna pH' nın etkisi

Kabak çekirdeğinin boya gideriminde doğrudan kullanılmasında pH'nın gösterdiği etkiye benzer durum aktifleştireilmiş kabak çekirdeğinde de elde edilmiştir. En yüksek verim düşük pH'larda elde edilmiş olup yüksek pH'larda (pH>3) giderme verimi büyük oranda düşmüştür. Bu durum boyanın çözünlüğünün düşük pH'larda yüksek olması ile açıklanabilir. Çözünen bu moleküller adsorbent içerisinde bulunan boşluklara rahatça tutunabilmekte ve giderme verimi yükselmektedir.

4.2.2. Sıcaklığın etkisi

250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 1 gr ilave edilerek derişimi 100 mg/L olan Bomaplex Blue CR-L'den 100 ml konularak 20, 30, 40 ve 50⁰ C'de 200 rpm karıştırma hızında 60 dakika işleme tabi tutulmuştur. Sıcaklığın etkisi boya giderimi incelenmiştir. Yapılan denemelerde Bomaplex Blue CR-L 40 ve 50⁰C'de verim yaklaşık %50'dir, ancak 20 ve 30⁰C'de verimler yaklaşık %70'i bulmuştur. Denemelerden elde edilen sonuçlara bakıldığında en iyi verimler 30, 40 ve 50⁰C'de gerçekleşmiştir Bomaplex Blue CR-L için verim-zaman grafiği Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



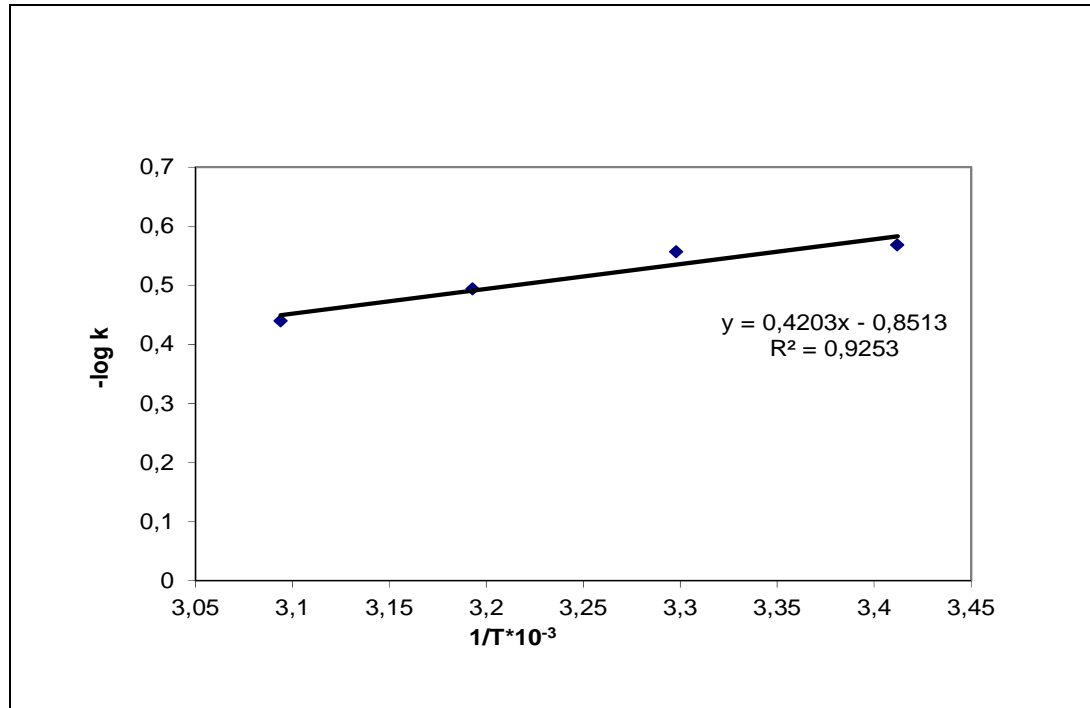
Şekil 4.8. Bomaplex Blue CR-L'nin aktifleştirilmiş kabak çekirdeği üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Deneyden elde edilen bulgular sonucunda elde edilen aktivasyon enerjisi Çizelge 4.2'de ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun Bomaplex Blue CR-L'ye aktivasyon enerjisinin verileri

	20°C	30°C	40°C	50°C
1/T	0,003411	0,003298	0,003193	0,003094
log k obs	-0,56792	-0,55669	-0,4936	-0,43935

Bu verilerden hareketle elde edilen aktivasyon enerjisi $420,3 \cdot 1,987 = 835,14$ kal/mol olarak tespit edilmiştir. Bu ise adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunda oluşan kılcal boşluklara kirleticinin adsorpsiyonu için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyması nedeniyle aktivasyon enerjisinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

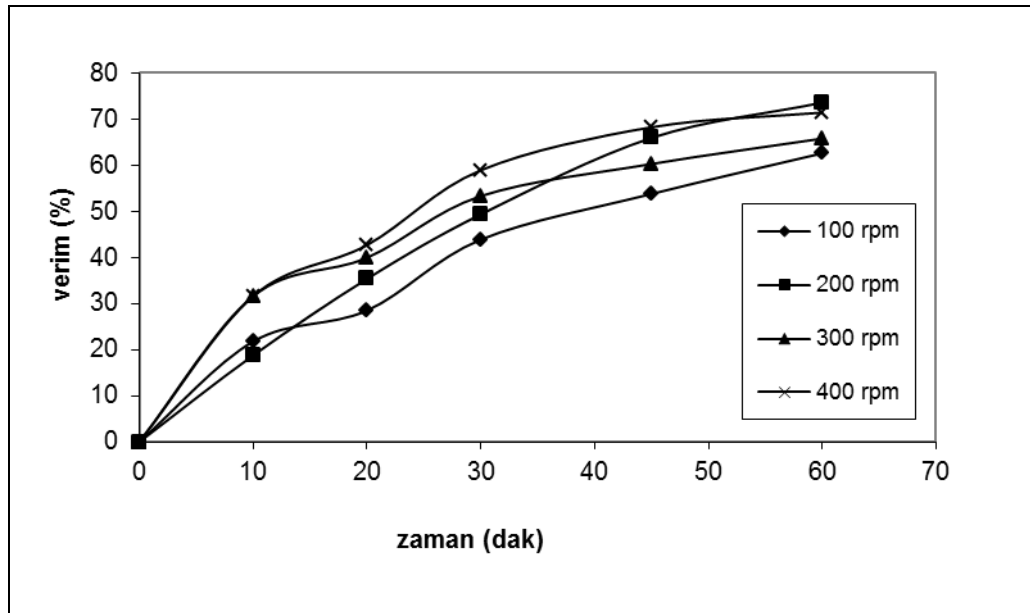


Şekil 4.9. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu kullanılarak Bomaplex Blue CR-L'nin adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi grafiği

4.2.3. Karıştırma hızının etkisi

250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 1 gr ilave edilerek derişimi 100 mg/L olan Bomaplex Blue CR-L'den 100 ml konularak 30⁰C'de 100, 200, 300, 400 rpm karıştırma hızlarında 60 dakika işleme tabi tutulmuştur. Karıştırma hızının etkisi boya giderimi incelenmiştir. Bomaplex Blue CR-L için verim-zaman grafiği Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

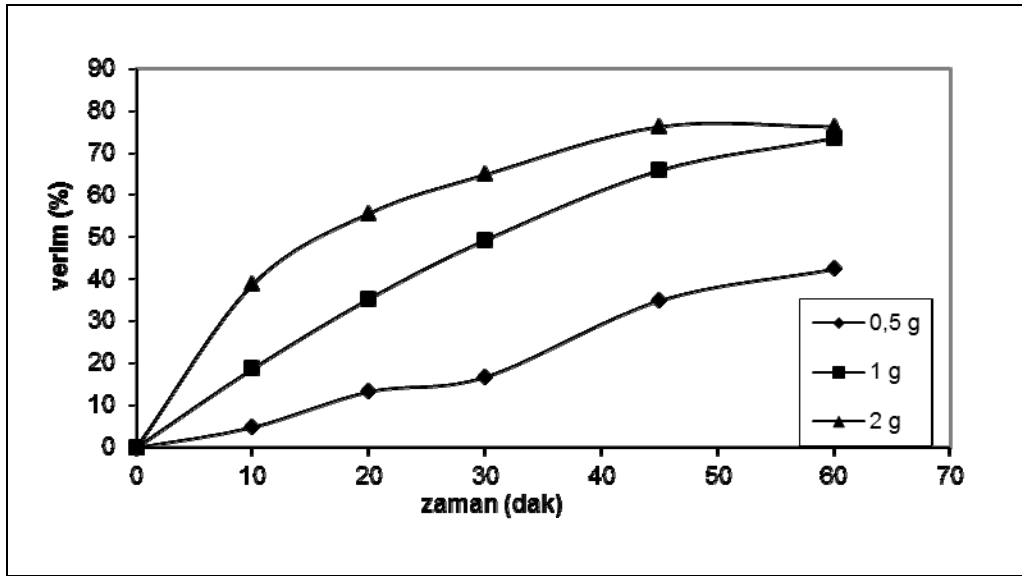
Düşük karıştırma hızlarında adsorbentin dibe çökmesi ve kirleticilerle yeterince temas edememesi nedeniyle istenilen verime ulaşılammaktadır. Çok yüksek hızlarda ise stabilitenin bozulması ve adsorpsiyonun fiziksel olması nedeniyle desorpsiyonun meydana gelmesi istenmeyen durumlardır. Bu nedenle uygun karıştırma hızının belirlenmesi gerekir. Pratikte karıştırma hızı enerji maliyeti açısından da önemlidir. Çalışmada en uygun karıştırma hızı işlem görmemiş kabak çekirdeğinde elde edilen verilere paralel olarak 200 devir/dak tespit edilmiş ve denemelerde bu karış hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.10. Bomaplex Blue CR-L'nin aktifleştireilmiş kabak çekirdeği kabuğu üzerine adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

4.2.4. Adsorbent miktarının etkisi

250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 0,5, 1, 2 gr ilave edilerek derişimi 100 mg/L olan Bomaplex Blue CR-L' den 100 ml konularak 30⁰C'de 200 rpm karıştırma hızlarında 60 dakika işleme tabi tutulmuştur. Adsorbent miktarının etkisi boya giderimi incelenmiştir. Bomaplex Blue CR-L için verim-zaman grafiği Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

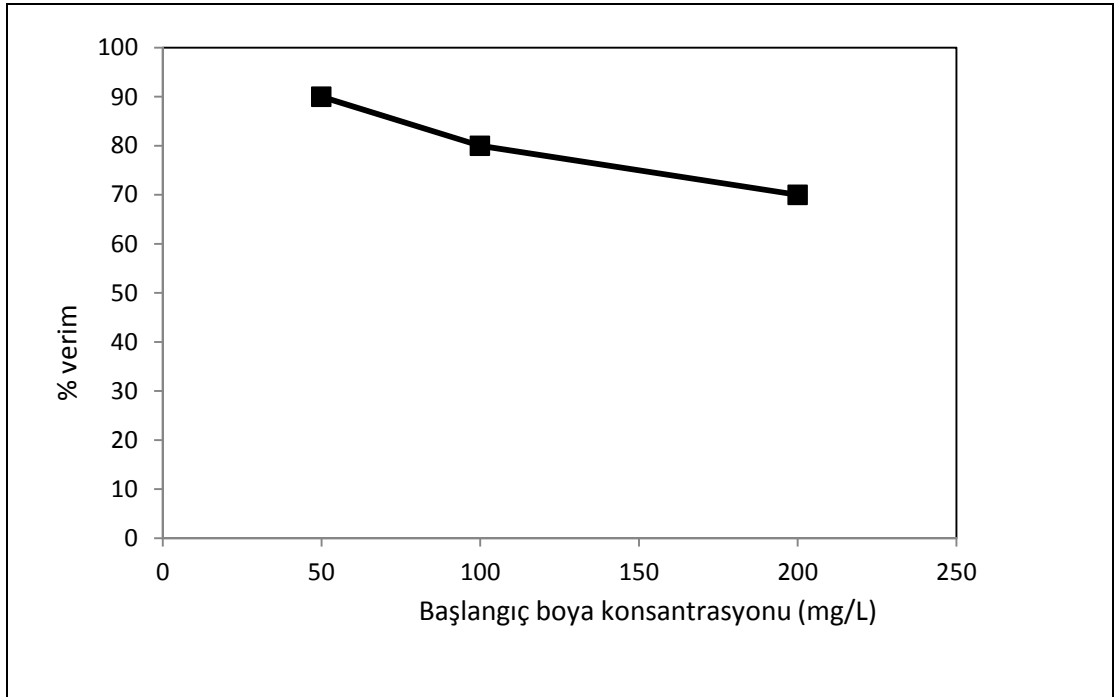


Şekil 4.11. Bomaplex Blue CR-L'nin aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu üzerine adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi

Şekil 4.11'den de anlaşılacağı gibi 0,5 gr/100 ml atıksu kullanımında verimin oldukça düşmesine karşın 1ve 2 gr adsorbent kullanımında yaklaşık olarak aynı verimlere ulaşılmıştır. Bu durum 1 gr/100 ml atıksu katı-sıvı oranının en uygun oran olduğunu göstermektedir. Bunun yanında 2 gr adsorbent/100 ml atıksu kullanımında sistemin dengeye gelme süresi kısalmaktadır. Bu durum adsorpsiyon için kullanılacak reaktör hacmini azaltabilir.

4.2.5. Başlangıç konsantrasyonu etkisi

250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 1 gr ilave edilerek derişimi 10, 20, 50, 100, 200 mg/l olan Bomaplex Blue CR-L' den 100 ml konularak 30⁰C'de 200 rpm karıştırma hızlarında 60 dakika işleme tabi tutulmuştur. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi boya giderimi incelenmiştir. Bomaplex Blue CR-L için verim-zaman grafiği şekil 4.12'de gsterilmiştir.



şekil 4.12. Bomaplex Blue CR-L'nin aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

şekil 4.12'den de anlaşılacağı gibi adsorpsiyonla boyar madde gideriminde optimum katı-sıvı oranının tespiti önemlidir. İstenilen verimine ulaşmak için gerekli katı-sıvı oranı kesikli ve sürekli adsorpsiyon sistemleri için önemlidir.

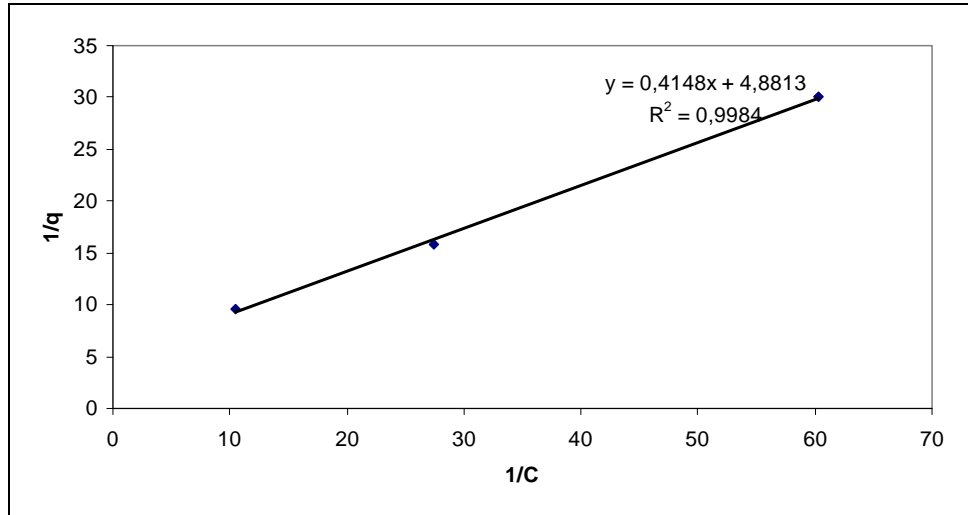
4.3. Adsorpsiyon İzotermi

İzoterm eşitlikleri ile ilgili veriler, başlangıç konsantrasyonu 50–200 mg/L arasında değişen Bomaplex Blue CR-L çözeltisinin 1 gr aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu ve 1 gr kabak çekirdeği kabuğu ile 60 dakika süreyle 200 rpm ve 30°C sıcaklıkta temas ettirilmesiyle elde edildi. Elde edilen veriler matematiksel ifadesi eşitlik 2.16’da verilen Langmuir izotermi ile 2.21’de verilen Freundlich izotermine uygulanmıştır.

Farklı konsantrasyonlardaki Bomaplex Blue CR-L çözeltisinin adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izotermi ve bulguları Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de ve Freundlich izotermi ve bulguları ise Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6, Şekil 4.15 ve 4.16’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun Langmuir izotermi bulguları

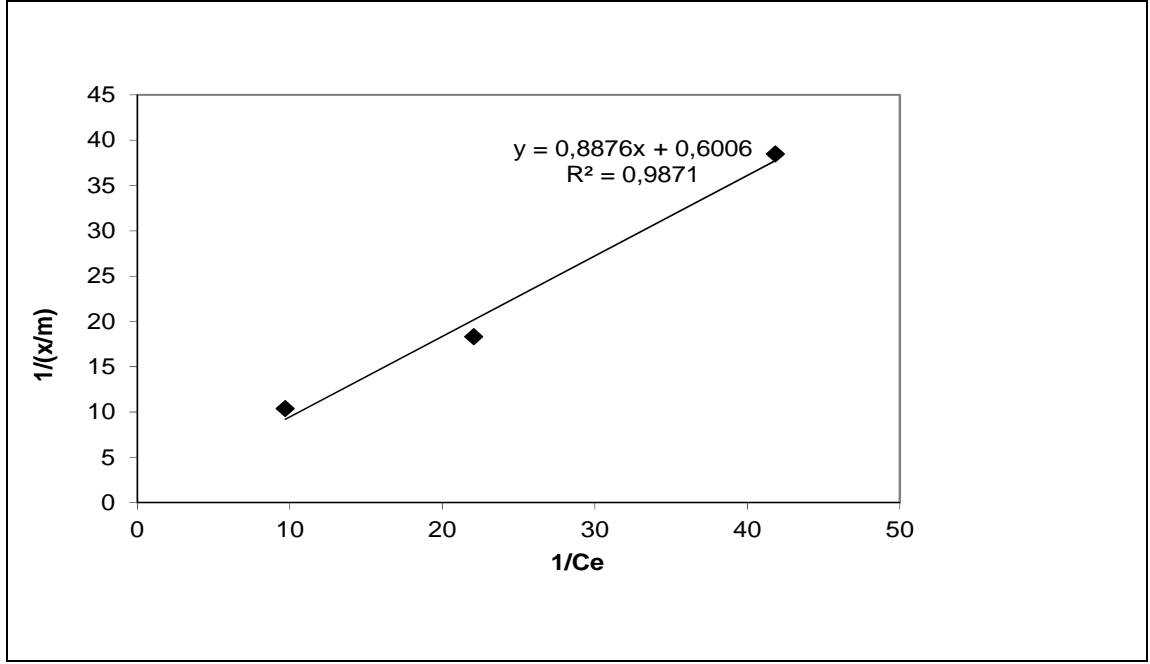
T °C	K_L	q_m	R^2
30 °C	0,085	0,2048	0,9984

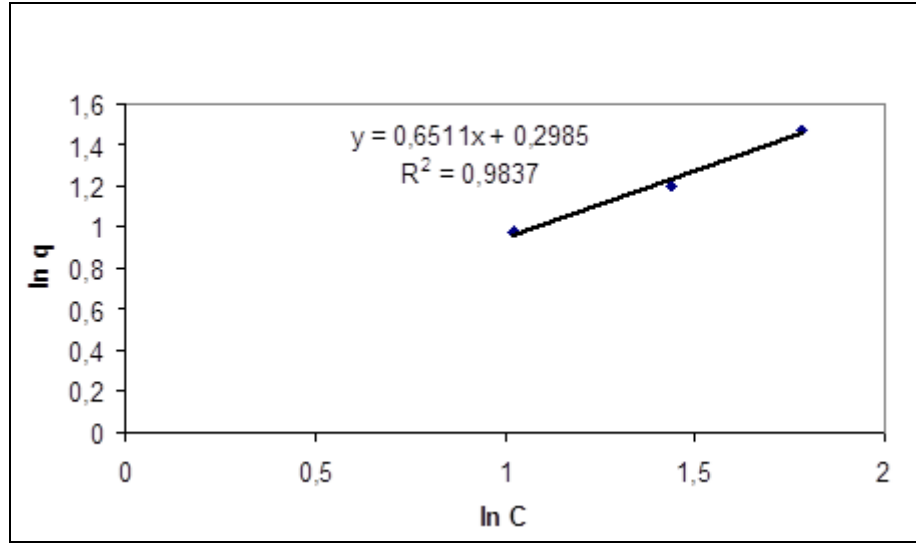


Şekil 4.13. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun başlangıç konsantrasyonuna göre Langmuir izotermi

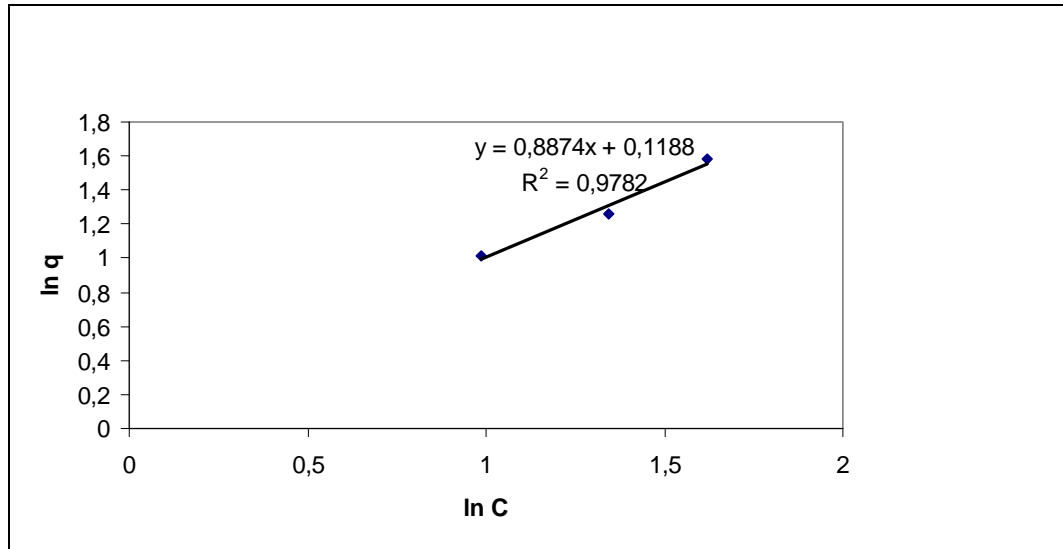
Çizelge 4.4. Kabak çekirdeği kabuğunun Langmuir izotermi bulguları

T °C	K_L	q_m	R^2
30 °C	1,478	1,665	0,9871

**Şekil 4.14.** Kabak çekirdeği kabuğunun başlangıç konsantrasyonuna göre Langmuir izotermi



Şekil 4.15. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun başlangıç konsantrasyonuna göre Freundlich izotermi



Şekil 4.16. Kabak çekirdeği kabuğunun başlangıç konsantrasyonuna göre Freundlich izotermi

Çizelge 4.5. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğunun Freundlich izotermi bulguları

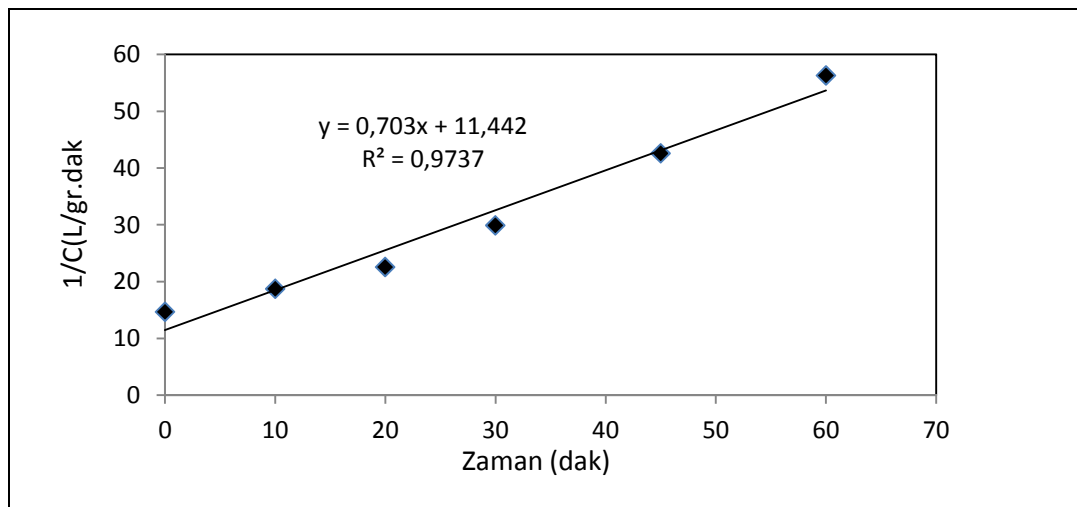
T °C	K_F	n	R^2
30 °C	1,3478	1,5358	0,9837

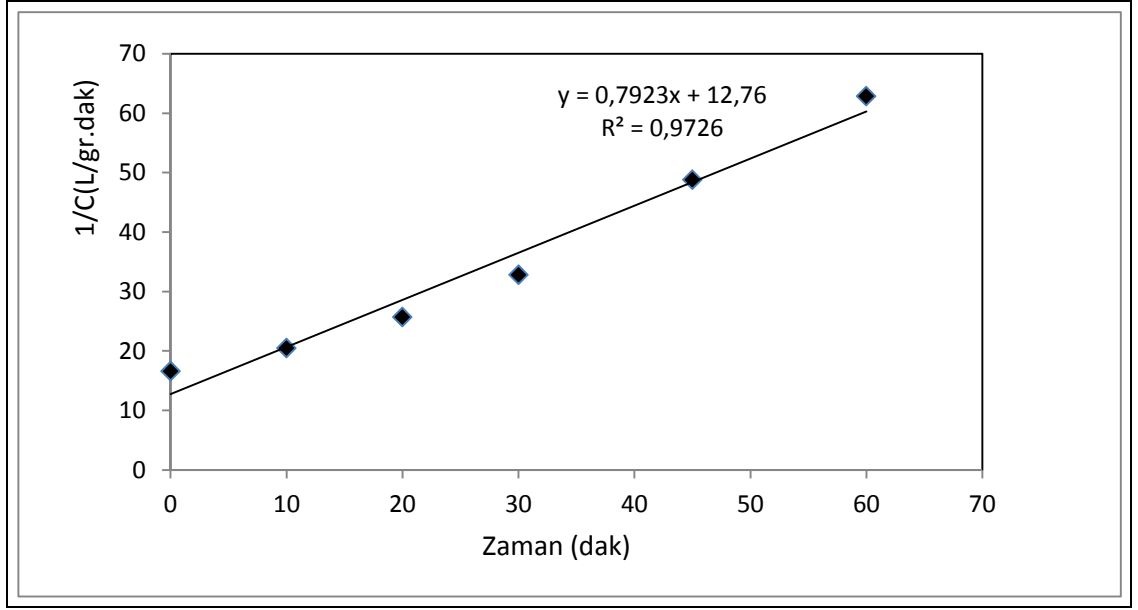
Çizelge 4.6. Kabak çekirdeği kabuğunun Freundlich izotermi bulguları

T °C	K_F	n	R^2
30 °C	1,126	1,1268	0,9782

4.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon kinetiği 30⁰C’de 100 ppm Bomaplex Blue CR-L konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu numunesine 1 gr adsorbent ilave edilerek 60 dakika süreyle değişik zaman aralıklarında alınan numunelerin boya konsantrasyonu analiz edilerek incelenmiştir. Hem saf kabak çekirdeği kabuğu hem de aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu kullanıldığında reaksiyon hız ifadesinin ikinci derece kinetiğe daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen verilerden hareketle çizilen 2. Derece hız grafikleri Şekil 4.17 ve 4.18’de gösterilmektedir.

**Şekil 4.17.** Kabak çekirdeği kabuğu için 30⁰C sıcaklıkta ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik



Şekil 4.18. Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu için 30°C sıcaklıkta ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 incelendiğinde reaksiyon hız sabitlerinin saf kabak çekirdeği kabuğu için 0,703 L.gr⁻¹.gün⁻¹ ve aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu için 0,7923 L.gr⁻¹.gün⁻¹ olduğu görülmektedir. Bu nedenle aktifleştirilmiş kabak çekirdeği için reaksiyon hızının daha yüksek olduğu söylenebilir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada Bomaplex Blue CR-L içeren sentetik olarak hazırlanmış atıksuların organik bir atık olan kabak çekirdeği kabuğu kullanılarak adsorpsiyonla giderimi incelenmiştir. Öncelikle kabak çekirdeği kabuğu hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmadan birkaç kez kaynar su ile yıkandıktan sonra distile sudan geçirilerek 70⁰C'de 24 saat kurutuldu ve küçük parçacıklar şeklinde parçalandı. İkinci olarak kabak çekirdeği kabuğu aktifleştirme işleminden geçirilerek kullanıldı. Aktifleştirme için; kabak çekirdeği kabuğu musluk suyu ile birkaç kez yıkandı, 105⁰C'de 4 saat bekletildikten sonra kuruyan kabuk (ağırlıkça %85) fosforik asitte ağırlıkça kabuk/ asit oranı 1:1 oranında doyurularak 500⁰C'de 1 saat fırında bekletildi, sıcak distile su ile pH 6 olana kadar yıkandı ve küçük parçacıklar halinde parçalandı.

Daha sonra hazırlanan bu iki adsorbent sentetik olarak hazırlanmış atıksuda Bomaplex Blue CR-L boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerine etkili parametrelerin bulunması için kullanıldı. Çalışmada parametre olarak pH' nın etkisi, boyarmadde konsantrasyonunun etkisi, adsorbent konsantrasyonunun etkisi ve sıcaklığın etkisi her iki adsorbent için ayrı ayrı incelenmiştir.

pH' nın etkisi incelenirken elde edilen sonuçlar her iki adsorbent içinde boyar madde gideriminde düşük pH' ların daha etkili olduğunu göstermiştir. pH<3 için boyar madde giderimi %70'lerde iken pH>3 için bu verim %30'lara kadar düşmektedir.

Çalışmada en uygun adsorbent dozu ve en uygun boya konsantrasyonu incelenirken optimum katı-sıvı oranları da incelenmiş ve bu oranın 1 gr adsorbent/100 ml atıksu oranında olması gerektiği tespit edilmiştir.

Her iki adsorbent için optimum karıştırma hızı belirlenmiş ve 200 devir/dak karıştırma hızının yeterli olduğu bu karıştırma hızının üzerinde veya altında verimin olumsuz yönde etkilendiği tespit edilmiştir.

Ayrıca sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenerek reaksiyon aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Elde edilen aktivasyon enerjileri adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir. 30⁰C'nin üzerindeki sıcaklıklarda verimde önemli bir değişme olmamasına rağmen bu sıcaklığın altında verim oldukça azalmıştır.

Ayrıca çalışmada adsorpsiyon izotermi çıkarılmış ve kinetik sabitler hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uygun olarak gerçekleştiği reaksiyon hızının ise 2. dereceye uyduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak hem saf kabak çekirdeği kabuğu hem de aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu kullanımında uygun şartlar sağlandığında yeterli boya giderim verimi elde edilmiştir. Optimum şartlar sağlandığında saf kabak çekirdeği için verim %70, aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu için %85 olarak elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Akgün, T., 1999, “Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksularının Renklerin Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İÜ. Çevre Müh Anabilim Dalı, İstanbul
- Aksu, Z., Tezer, S., 2005, Biosorpsiyon of Reactive Dyes on The Green Alga *Chlorella Vulgaris*”, *Process Biochemistry*, vol.,40, 1347-1361.
- Al-Degs, Y., Khrausheh, M. A. M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., 2000, “Effect Of Carbon Surface Chemistry On The Removal Of Reactive Dyes From Textile Effluent”, *Water Research*, vol.,34, no.3, 927-935.
- Alpat, S., Özbayrak, Ö., Alpat, Ş., Akçay, H. , 2007, The Adsorption Kinetics and Removal of Cationic Dye, Toluidine Blue O, From Aqueous Solution with Turkish Zeolite , *Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir*, 151,213-220
- Arıcı, Y., 2000, “Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Çevre Müh. Anabilim Dalı, İstanbul.
- Babel, S. And Kuriniawon, T.A. , 2003, Low-Cost adsorbents for heavy metals aptolce from contaminated water: a rewiev, *J.Haz. Mat.* 97 (1–3): 219–243
- Bayrak, E.H., 2006, Adsorpsiyon ile Renk ve Ağır Metal Giderimi ve Biyolojik Yöntemler, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Çevre Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Semineri, Sivas
- Correia, M. F., Stephonson, T., Judd, S. J., 1994, Caracterization of Textile Wastewater: A rewiev, *Environmental Icchnology*, 15,317-329
- Demir G., 2002, Azo Boyarmaddeleri İçeren Tekstil Atıksuların Beyaz Çürükçül Funguslarla (*Phanerochaete chrysosporium*) Renk Giderimi , İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 118
- Doğan, A., 1989, Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir
- Erkut, E., 2008, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyar Madde Giderimi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über Die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 57A, 385-470.
- Gezergen Asma, S., 1998, “Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma”, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze/ Kocaeli
- Gogate, P. R. ve PANDIT, A. B., 2003, A Review Of Imperative Technologies For Wastewater Treatment II Hybrid Methods, *Adv. Environ. Res.*
- Göknil, H., Toröz,İ., Çimşit, Y.,1984 Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi – Tekstil Endüstrisi, İ.T.Ü. Çevre ve Şehircilik Uygulamave Araştırma Merkezi, s.45, İstanbul
- Gül, T., 2001, “Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma”, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze/Kocaeli
- Ho Y.S., Mckay G., 1999, A Kinetic Study Of Dye Sorption By Biosorbent Waste Product Pith, *Resources Conservation and Recycling*, 25, 171-193.
- İleri, R., 2000, Çevre Biyoteknolojisi, Değişim Yayınları, 661, Adapazarı

- Jumasiah, A. Chuah, T.G. Gimbon, J. Choong T.S.Y. ve Azni I., 2005, Adsorption Of Basic Dye Onto Palm Kernel Shell Activated Carbon: Sorption Equilibrium And Kinetics Studies, *Desalination*, 186(1-3), 57-64.
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., 1994, Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Sayı No:35, Erzurum, p:148-175
- Kocaer, F. O., ve Alkan, U., 2002, "Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri", *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1.
- Kobya M., 2004, Removal Of Cr(VI) From Aqueous Solutions By Adsorption Onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic And Equilibrium Studies, *Bioresource Technology*, 91(3), 317-321.
- Lagergren, S., 1898, Zur Theorie der sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, Vetensk. Handl. 24(4), 1-39.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J.y American Chem. Soc.*, 38, p:2221–2232
- Leboda, R. ve Dabrowski, A., 1996, Complex carbon-mineral adsorbents:preparation, surface properties and their modification, adsorption on new and modified sorbents; studies in surface science and catalysis, Vol.99 (Ed.:Dabrowski, A., TERTYKH, V.A.), Elsevier Science B.V.
- Lomas, M., 1993, *Textile Wet Processing And The Environment*, JSDC, vol 103.103
- Marangozoğlu, T., 1994, *Tekstil Atıksularının Dekolorizasyonu*, Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü Lisans Tezi, s. 78, Bursa
- Martinez, N. S. S. , Fernandez, S.F. Segura, X. F. Ve Ferrer, A.S., 2003, Pre-Oxidation Of On Extremely Polluted Industrial Wastewater By The Feenton's Reagent .J. *Hazardovs Materials*, B 101, 315–322
- Melcalf and Eddy, 2003, "Wastewater Encgineering" McGraw Hill, New York
- O'Neill, C., Hawkes, S.R., Hawkes, D.L., wilcox, S.J., 1999, "Anaerobic Treatment Of A Simulated Textile Effluent", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74(10), 993-999
- Özcan, Y., 1978, *Tekstil Elyaf Boyama Tekniği*, İÜ. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010, Adsorption of Methylene Blue on Low –Cost Adsorbent: A Rewiew, 177,70-80
- Robinson, T. McMullon, G. Marchant, R. And Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: A Critical rewiev on Current Treatment Tecnologies with a Prosed Alternative, *Bio- resource Tecnology*, 77, 247–255.
- Royer, B., Lima E.C., Vagheti J.C., Simon N.M., da Cunha B.M., Pavan F.A., Benvenuti E.V., Cataluña-Veses R., Aioldi C.,2008, Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution kinetics and equilibrium study, *J Hazard Mater.*
- Seader, J.D. ve Henley, E.J., 1998, *Seperation process principles*, John Willey and Sons,Inc., NewYork, USA
- Sencan, S., 2001, "Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi", *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 176

- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., and Parkin, G. F., 2003, Chemistry for Environmental Engineering, 5th ed., McGraw Hill
- Sloker, Y.M., Marechal, A.M.L.,1998, Methods of Decoloration of Textile Wastewater, Dye Pig.37, 335-356
- Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., 1997, Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, 4.Baskı, DEÜ Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir
- Takımcı, F., 1996, “Azo Boyası İçeren Tekstil Atıksuyunun Anaerobik Olarak Arıtılması ve Renk Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bil. Enstitüsü, İstanbul
- Tarasevich, Y.I., Aksenenko, E.V. ve Bondrenko, S.V., 1996, Molecular static and gas chromatographic study of hydrocarbons adsorption on the modified layer silicates and silica in the henry region,adsorption on new and modified inorganic sorbents, studies in surface science and catalysis, Vol. 99 (Ed.:DABROWSKI, A., TERTYKH, V.A.), *Elsevier Science B.V.*,1996.
- Tatlı, İ. A., 2003,Çeşitli Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonun/Biyosorpsiyonun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara
- Tsai W.T., Chang Y.M., Lai C.W., Lo C.C., 2005, Adsorption Of Basic Dyes in Aqueous Solution By Clay Adsorbent From Regenerated Bleaching Earth, *Applied Clay Science*, 29, 149-154.
- Tünay, O. , Kabdaslı, I. , Eremektar, G. Ve Orhon, D., 1996, Color Removal From Textile Wastewaters, *Water Science And Technology*, 34 (11), 9 -16.
- Türk, H. ve Tay, T., 2005, Tetrafenilporfininligantlar İçeren Polimerik Adsorbanların Hazırlanması ve Protein Ayırımında Kullanılmalarının Araştırılması, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 021020, Eskişehir, Türkiye
- Uygun, R., 2003, “Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokogülasyon ile Arıtımı” Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 1-107
- Wang, S., Zhu, Z., H., 2005, Sonochemical Treatment Of Fly Ash for Dye Removal From Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, vol., 126, 91-95.
- Wang, S., Li, H., 2005, Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon , *Journal of Colloid and Interface Science* vol.,295, 71-78.
- Wu, J. And Wang, T., 2001, “Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor Water Research”, 35(4), 1093-1099.
- Vardar, C., Şar, A., 1998. Tekstil Atıksularının Arıtılabilirliğinin İncelenmesi,U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Lisans Tezi, s. 89, Bursa
- Yavuz, Y., 1998, Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektro Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir
- Yener J., Kopac T., Dogu G., Dogu T., 2006, “Adsorption Of Basic Yellow 28 From Aqueous Solutions With Clinoptilolite And Amberlite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 294(2), 255-264
- Yıldırım, E., 2003, Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara

Yılmaz, N., 2007, Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Sivas

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Erzurum'da doğdum. İlk öğrenimimi Atatürk İlkokulu'nda, orta öğrenimimi Sabancı Ortaokulu'nda ve lise öğrenimimi Erzurum Anadolu Lisesi'nde tamamladım. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne girdim. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Dalı'nda yüksek lisans programına kayıt oldum.