

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**BAYER PROSESİNDE ORTAYA ÇIKAN KIRMIZI
ÇAMURUN RENK GİDERİMİNDE KULLANILMASI İÇİN
YENİLİKÇİ YÖNTEMLERİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HÜSEYİN AKBIYIK

BOLU, KASIM - 2018

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



BAYER PROSESİNDE ORTAYA ÇIKAN KIRMIZI
ÇAMURUN RENK GİDERİMİNDE KULLANILMASI İÇİN
YENİLİKÇİ YÖNTEMLERİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HÜSEYİN AKBIYIK

BOLU, KASIM - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hüseyin AKBIYIK tarafından hazırlanan “BAYER PROSESİNDE ORTAYA ÇIKAN KIRMIZI ÇAMURUN RENK GİDERİMİNDE KULLANILMASI İÇİN YENİLİKÇİ YÖNTEMLERİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 27/11/2018 tarihinde BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman
Prof. Dr. Nusret KARAKAYA
Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Üye
Doç. Dr. Fatma ÖZTÜRK
Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Üye
Doç. Dr. Ahmet ÇELEBİ
Sakarya Üniversitesi

İmza


.....

.....

.....

Mezuniyet Tarihi :

Prof. Dr. Ömer ÖZYURT 

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Aileme

ETİK BEYAN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hüseyin AKBIYIK



ÖZET

**BAYER PROSESİNDE ORTAYA ÇIKAN KIRMIZI ÇAMURUN
RENK GİDERİMİNDE KULLANILMASI İÇİN
YENİLİKÇİ YÖNTEMLERİN ARAŞTIRILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
HÜSEYİN AKBIYIK
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NUSRET KARAKAYA)**

BOLU, KASIM - 2018

Bu çalışmada, alüminyum endüstrisi atığı olan kırmızı çamur ozon ile modifiye edilmiş ve sulu çözeltilerde bulunan İndigo Blue GLF boyar maddesinin ozon aktiviteli kırmızı çamur (OAKÇ) üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Modifikasyonun adsorpsiyon verimine etkisini incelemek amacıyla OAKÇ'a paralel olarak ham kırmızı çamur (HKÇ) deneyleri yürütülmüştür. Optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi aşamasında 25 °C sıcaklık ve pH: 6,5 sabit olmak üzere adsorban dozu ve temas süresinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu araştırılmıştır.

5 mg/L boyar maddede rişimli sentetik çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, 4 g/100 ml adsorban dozu ve 30 dk temas süresi uygulandığında HKÇ ve OAKÇ için sırasıyla % 70,24 ve % 80,99 giderim verimleri elde edilmiştir. Her iki malzemede de adsorban dozu ve temas süresi artışı adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.

Sonuç olarak, ozon ile gerçekleştirilen modifikasyonla ham kırmızı çamuruna dsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Bol miktarda ve kolaylıkla temin edilebilen kırmızı çamur, atıksulardan renk giderimi için alternatif bir adsorban niteliğindedir.

ANAHTAR KELİMELEER:Adsorpsiyon, Tekstil Boyası, Atıksu, Kırmızı Çamur

ABSTRACT

INVESTIGATING INNOVATIVE METHODS TO RE-USE RED MUD EMERGENT IN THE BAYER PROCESS FOR COLOR REMOVAL

MSC THESIS

HÜSEYİN AKBIYIK

**BOLU ABANT IZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF
NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. NUSRET KARAKAYA)

BOLU, NOVEMBER 2018

In this study, red mud as the by-product of aluminum industry was treated with ozone, and effect of ozone-treated red mud (OTRM) on the adsorption of Indigo Blue GLF dye in liquid solution was explored. To capture its effect on adsorption efficiency, the control group of raw red mud (RRM) was experimentally set. In determining the optimal adsorption conditions, the effects of adsorbent dose, and contact duration on the adsorption efficiency were tested holding 25 °C and pH 6.5 constant. Using the experimental data, the suitability of Langmuir and Freundlich isotherms to adsorption was studied.

As a result of the experiments based on the synthetic solutions of 5 mg/L dye concentration, 4 g/100 mL adsorbent dose and 30 min contact duration led to 70.24 % and 80.99 % removal efficiencies by RRM and OTRM, respectively. For both materials, the increased adsorbent dose and contact duration enhanced the adsorption capacity.

Overall, the ozone treatment enhanced the adsorption of raw red mud. Red mud, which is in abundant supply and easily and readily available, appears to be a promising alternative adsorbent for the color removal in wastewater.

KEYWORDS: Adsorption, Textile dyes, Wastewater, Red mud

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xii
TEŞEKKÜR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Dünya ve Türkiye’de Su Potansiyeli	4
1.1.1 Su Yönetiminde Yasal Çerçeve	6
1.1.2 Atıksu Arıtımının Tarihsel Gelişimi	8
1.2 Endüstriyel Atıksu Arıtımı	10
1.2.1 Tekstil Endüstrisi Atıksuları	11
1.2.2 Atıksuların Adsorpsiyon Prosesi Uygulanarak Arıtılması.....	12
1.2.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	14
1.2.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	15
1.2.2.3 Adsorpsiyona Etkileyen Faktörler.....	15
1.2.3 Adsorpsiyon İzotermi	18
1.3 Alüminyum Endüstrisi	21
1.3.1 Bayer Prosesi	26
1.3.2 Kırmızı Çamurun Oluşumu ve Karakterizasyonu	27
1.3.3 Kırmızı Çamur Atığının Çevresel Etkileri.....	30
1.4 Amaç ve Motivasyon.....	33
1.4.1 Amaç	33
1.4.2 Motivasyon	34
2. LİTERATÜR TARAMASI	35
2.1 Endüstriyel Atıksu Arıtımında Yenilikçi Yaklaşımlar	35
2.1.1 Kırmızı Çamur Atığının Atıksu Arıtımında Kullanılması	38
2.1.1.1 Kırmızı Çamur Atığının Diğer Kullanım Alanları.....	39
3. MATERYALVE YÖNTEM	41
3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar	43
3.2 Kullanılacak Adsorban ve Çözeltiler.....	45
3.2.1 Ham Kırmızı Çamurun Hazırlanması	45
3.2.2 Ozon Aktiviteli Kırmızı Çamurun Hazırlanması.....	47
3.2.3 Sentetik İBDB Çözeltilisinin Hazırlanması	48
3.3 Adsorpsiyonda Etkili Olan Faktörler.....	48
3.3.1 Boyar Madde Gideriminde Adsorban Miktarının Etkisi	49
3.3.2 Boyar Madde Gideriminde Temas Süresinin Etkisi	50

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1 İndigo Blue GLF'nin HKÇ ile Adsorpsiyonu	53
4.1.1 Adsorban Miktarının Renk Giderimi Üzerine Etkisi	53
4.1.2 Temas Süresinin Renk Giderimi Üzerindeki Etkisi.....	55
4.2 İndigo Blue GLF'nin OAKÇ ile Adsorpsiyonu	57
4.2.1 Adsorban Miktarının Renk Giderimi Üzerine Etkisi	57
4.2.2 Temas Süresinin Renk Giderimi Üzerindeki Etkisi.....	59
4.3 Deney Sonuçlarının Adsorpsiyon İzotermlerine Göre Değerlendirilmesi	60
4.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	60
4.3.1.1 Adsorban Miktarı	61
4.3.1.2 Temas Süresi	63
4.3.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	65
4.3.2.1 Adsorban Miktarı	66
4.3.2.2 Temas Süresi	68
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	70
6. KAYNAKLAR.....	72
7. EKLER.....	76
8. ÖZGEÇMİŞ.....	77

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Dünya’da su kaynaklarının dağılımı	4
Şekil 1.2. H. Mouras tarafından dizayn edilen ilk fosseptik tank	8
Şekil 1.3. Basit aktif çamur prosesi	9
Şekil 1.4. Adsorpsiyon tanımında kullanılan ifadelerin gösterimi	12
Şekil 1.5. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Eşitlik 1.3)	19
Şekil 1.6. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Eşitlik 1.4)	19
Şekil 1.7. Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi.....	20
Şekil 1.8. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli.....	20
Şekil 1.9. Boksit cevheri	21
Şekil 1.10. Basit birincil alüminyum üretim şeması	23
Şekil 1.11. Birincil ve ikincil alüminyum üretim şeması.....	24
Şekil 1.12. Bayer prosesi akış şeması	28
Şekil 1.13. Bayer prosesi sırasında oluşan kırmızı çamu.....	28
Şekil 1.14. Kırmızı çamur barajında meydana gelen patlama ve etkileri	32
Şekil 3.1. UV spektrofotometre (Hach 2000) cihaz.....	43
Şekil 3.2. OXYTIME JF 5 oksijen konsantratörü	43
Şekil 3.3. İndigo Blue GLF kalibrasyon grafiği	44
Şekil 3.4. WiseStir MSH-20A marka manyetikkarıştırıcı	44
Şekil 3.5. 0,45 µm gözenek çaplı disk filtre	45
Şekil 3.6. Ham kırmızı çamur yıkama işlemi (a), (b)	46
Şekil 3.7. Stok kırmızı çamur numunesi (a), (b).....	46
Şekil 3.8. Ham kırmızı çamurun ozon ile aktivasyonu işlemi	47
Şekil 3.9. 5 mg/L derişimli Sentetik İBTB çözeltisi.....	48
Şekil 3.10. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen 5 ml süzöntü İBTB çözeltileri....	49
Şekil 4.1. HKÇ ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda adsorban dozunun etkisi (5 mg/L çözelti derişimi, pH: 6.5, 25 °C).....	53
Şekil 4.2. HKÇ ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda temas süresinin etkisi (5 mg/L çözeltiderişimi, pH: 6.5, 25 °C).....	55
Şekil 4.3. OAKÇ ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda adsorban dozunun etkisi (5 mg/L çözelti derişimi, pH: 6.5, 25 °C).....	57
Şekil 4.4. OAKÇ ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda temas süresinin etkisi (5 mg/L çözelti derişimi, pH: 6.5, 25 °C).....	59
Şekil 4.5. Değişen adsorban dozlarında HKÇ ile gerçekleştirilen renkadsorbsiyonuLangmuir izoterm grafiği (Eş.4.3) (çözelti derişimi 5 mg/L, temas süresi: 30 dk, başlangıç pH: 6,5).....	61
Şekil 4.6. Değişen adsorban dozlarında OAKÇ ile gerçekleştirilen renk adsorbsiyonu Langmuir izoterm grafiği (Eş.4.3) (çözelti derişimi 5 mg/L, temas süresi: 30 dk, başlangıç pH: 6,5).	61
Şekil 4.7. Değişen temas sürelerinde HKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorbsiyonu Langmuir izoterm grafiği (Eş.4.2) (çözelti derişimi 5 mg/L, adsorban dozu: 30 g/L, başlangıç pH: 6,5).....	63
Şekil 4.8. Değişen temas sürelerinde OAKÇ ile gerçekleştirilenboyar madde adsorbsiyonu Langmuir izoterm grafiği (Eş.4.2) (çözelti derişimi 5 mg/L, adsorban dozu: 30 g/L, başlangıç pH: 6,5).....	63

- Şekil 4.9.** Değişen adsorban dozlarında HKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorbsiyonu Freundlich grafiği (Eş.4.6) (çözelti derişimi 5 mg/L, temas süresi: 30 dk, başlangıç pH: 6,5).....66
- Şekil 4.10.** Değişen adsorban dozlarında OAKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorbsiyonu Freundlich izoterm grafiği (Eş.4.6) (çözelti derişimi 5 mg/L, temas süresi: 30 dk, başlangıç pH: 6,5).....66
- Şekil 4.11.** Değişen temas sürelerinde HKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorbsiyonu Freundlich izoterm grafiği (Eş.4.6) (çözelti derişimi 5 mg/L, adsorban dozu: 30 g/L, başlangıç pH: 6,5).....68
- Şekil 4.12.** Değişen temas sürelerinde OAKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorbsiyonu Freundlich izoterm grafiği (Eş.4.6) (çözelti derişimi 5 mg/L, adsorban dozu: 30 g/L, başlangıç pH: 6,5).....68



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Türkiye’de su kaynakları potansiyeli.....	6
Çizelge 1.2. Kırmızı çamurda bulunan kimyasallar ve Mineraller	29
Çizelge 1.3. Kırmızı çamur barajında meydana gelen patlama ve etkileri	29
Çizelge 4.1. HKÇ ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deney sonuçları.....	51
Çizelge 4.2. OAKÇ ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deney sonuçları.....	52
Çizelge 4.3. Adsorban dozuna bağlı Langmuir sabitleri ve R^2 ve R_L değerleri (Eş.4.3) (çözelti derişimi: 5 mg/L, temas süresi: 30 dk, pH: 6,5)	62
Çizelge 4.4. Temas süresine bağlı Langmuir sabitleri ve R^2 değerleri (Eş.4.2) (çözelti derişimi: 5 mg/L, adsorban dozu: 30 g/L, pH: 6,5).....	64
Çizelge 4.5. Adsorban dozuna bağlı Freundlich sabitleri ve R^2 değerleri (Eş.4.6) (çözelti derişimi: 5 mg/L, temas süresi: 30 dk, pH: 6,5).....	67
Çizelge 4.6. Temas süresine bağlı Freundlich sabitleri ve R^2 değerleri (Eş.4.6) (çözelti derişimi: 5 mg/L, adsorban dozu: 30 g/L, pH: 6,5).....	69

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

HKÇ	: Ham Kırmızı Çamur
OAKÇ	: Ozon Aktiviteli Kırmızı Çamur
İBTB	: Sentetik İndigo Blue GLF Tekstil Boyası Çözeltisi
BETS	: Yüksek Çözünürlüklü Yüzey Alanı ve Mikro Gözenek Boyut Analizi
DS	: Distile Su
DC	: Doğru Akım
C₀	: Çözeltideki Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonu (mg/L)
C	: Adsorpsiyon Sonrasında Çözeltide Kalan Adsorbat Konsantrasyonu (mg/L)
q_e	: Birim Adsorban Başına Adsorbe Edilen Adsorbat Miktarı (mg/g)
a	: Birim Adsorban Başına Tek Sıralı Filmde Tutulan Mol Sayısı ile İlgili Langmuir Adsorpsiyon Sabiti
b	: Enerji ile İlgili Langmuir Adsorpsiyon Sabiti
X/M	: Çözeltiden Adsorbe edilen Adsorbat Ağırlığının Birim Adsorban Ağırlığı (mg/g)
R²	: Korelasyon Katsayısı
R_L	: Langmuir İzoterminde Kullanılan Ayrılma Faktörü
K_F	: Freundlich Adsorpsiyon İzitermi Adsorpsiyon Kapasitesi Sabiti
n	: Freundlich Adsorpsiyon İzitermi Enerji ile İlgili Sabit (n >1)
V	: Çözelti Hacmi (L)
m	: Çözeltiye Eklenen Adsorban Miktarı (g)
mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
ml	: Mililitre
L	: Litre
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı

TEŞEKKÜR

Lisans öğrenimime başladığım 2007 yılından bu yana danışmanlığımı yürüten, ve tarafıma aktarmış olduğu bilgi ve deneyimleri ile mesleki ve kişisel gelişimime önemli katkılar sağlayan saygı değer hocam Prof. Dr. Nusret KARAKAYA başta olmak üzere, üzerimde emeği olan bütün hocalarıma vermiş oldukları bilgi ve destekler için teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım süresince maddi manevi her türlü destekleri ile yanımda olan, zor zamanlarımda göstermiş oldukları ilgi ve yardımları ile bugünlere gelmem için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan çok değerli aileme sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Öğrenim hayatı boyunca göstermiş olduğu azim ve kararlılık sonucunda elde ettiği başarılarla, başta şahsım olmak üzere birçok kişiye örnek olan sevgili ablam Huriye AKBIYIK'a desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Gerek üniversite yıllarım gerekse mesleki hayatım boyunca destekleri ile her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarım Y. Soner AKDAŐ, Gökhan KIZILIRMAK, Koray DOĞANSOY ve Engin İBİŐ'e teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Endüstrideki hızlı gelişme, dünyada olduğu gibi ülkemizde de sosyal, ekonomik ve çevresel sorunları beraberinde getirmiştir. Bu sorunlardan bazılarını, kontrolsüz kentleşme, atık miktarlarının artması, canlı türü çeşitliliğinin azalması, tarım arazilerinin niteliğini kaybetmesi, besin maddelerinin yeterikadar üretilmemesi, susuzluk ve çevre kirliliğinin doğanın özümleme kapasitesinin üzerinde bir boyuta ulaşması sonucu doğal kaynakların kullanılabilirlik vasfını kaybetmesi şeklinde sıralayabiliriz.

Dünya nüfusunun artmasına paralel olarak, artan nüfusun ihtiyaçlarını karşılayabilmek amacıyla birçok sanayi tesisi kurulmuş olup seri üretimlere geçilmiştir. Bunun sonucu olarak sanayi tesislerinin ham maddesi olan doğal kaynakların kullanımında da hızlı bir artış meydana gelmiştir. Bu doğal kaynaklardan bir tanesi de hayatın kaynağı olarak adlandırılan, binlerce çeşit canlının varlığını sürdürmesinde önemli rol oynayan sudur.

Su, doğal kaynaklar arasında tutumlu kullanılması gereken önemli bir kaynaktır. Dünya yüzeyinin büyük bir bölümü sularla kaplı olduğu halde, kullanılabilir su miktarı oldukça sınırlıdır. Bu nedenle suyun önemi, insanlık tarihi kadar eskilere uzanan önemli bir konudur. Ancak insanoğlu sanayileşmeyle birlikte ikamesi olmayansuyun değerini göz ardı ederek sonsuz ve önemsiz bir kaynak gibi kullanmıştır. Artan ihtiyaçlar ve gelişen teknolojiyle birlikte su, birçok farklı amaçla kullanılmaya başlanmıştır. Bu kullanımlardan bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz.

- Barajlarda enerji üretimi,
- Konutlarla içme ve kullanma,
- Su ürünleri yetiştiriciliği,
- Tarımda sulama,
- Endüstriyel üretim tesislerinde hammadde olarak,
- Kimya sanayinde seyreltme ve katkı malzemesi olarak,
- Temizlik vb.

2012 yılında 7,1 milyar olan Dünya nüfusunun 2030 yılında 8,3 milyar olması beklenmektedir. Nüfus artışı ile birlikte kentleşmenin de artması ve nüfusun yaklaşık % 60'ının kentlerde yaşaması öngörülmektedir (UNDESA, 2009). Bu ise genel anlamda atık miktarlarında artışa sebep olacaktır.

Dünya genelinde bölgelere göre kişi başına su tüketim miktarları sanayileşmiş ülkelerde 266 litre iken Afrika'da 67, Asya'da 143, Arap ülkelerinde 158, Latin Amerika'da 184 litredir. Türkiye'de ise kişi başına günlük su tüketimi ortalama 111 litredir (Bakhshaliyev, 2010).

Bir ülkenin su zengini sayılabilmesi için, kişi başına düşen yıllık su miktarı en az 8000- 10.000 m³ arasında olmalıdır. Kişi başına düşen yıllık 1430 m³ 'lük kullanılabilir su miktarıyla Türkiye, sanıldığı gibi su zengini bir ülke değildir (Gleick vd., 2009).

Ülkemizin yenilebilir su kaynakları açısından potansiyeli 234 milyar m³ civarındadır. Bu değer 41 milyar m³ 'lük kısmını yeraltı su kaynakları, 193 milyar m³'ünü yerüstü su kaynakları oluşturmaktadır. Ülkemiz sınırları içerisinde çeşitli amaçlara cevap vermek için, teknik ve ekonomik anlamda tüketimin sağlanabileceği yerüstü ve yeraltı suları miktarı 110 milyar m³ civarındadır. Ülkemizde tatlı su kaynaklarının % 17'lik kısmı her türlü amaç için kullanıma uygundur. DSİ tarafından 2007 yılında yapılan açıklamaya göre içme suyu için kullanım oranı % 15,4 civarındadır (Yarenoğlu, 2017).

Geçmişten günümüze artarak süregelen çevresel sorunlar günümüzde etkilerini arttırmaya, doğal ve beşeri sistemler üzerinde negatif geri dönüşler göstermeye başlamıştır. Bu durum eskiye nazaran çevresel sorunlara karşı daha ciddi tedbirler alınmasını gerekli kılmıştır. Öncelikli hedef doğal kaynakların mevcut durumunun korunması olmakla birlikte kullanılabilirlik niteliğini kısmen ya da tamamen kaybetmiş olan doğal kaynakların geri kazanılması amaçlanmıştır.

Bu amaçla çevresel yönetim politikaları oluşturulmuş ve bu politikalar hukuki temellere oturtularak uygulanabilirliği güçlendirilmiştir. Bu sebepten yola çıkarak, canlı ve cansız ekosistemlerin öncelikli bileşenlerinden birisi olan su kaynaklarının kullanıldıktan sonra çevreye zarar vermeyecek şekilde arıtılarak alıcı ortamlara

verilmesi ve kullanılabilirlik devamlılığının sağlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla 2872 sayı ve 1983 tarihli Çevre Kanunu kapsamında 25687 sayı ve 2014 tarihli Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği uygulamaya konulmuştur. Yönetmeliğe göre atıksu niteliği kazanan suların, yönetmelikte belirtilen deşarj standartlarını sağlamak şartıyla alıcı ortamlara verilebileceği belirtilmiştir.

Dünyanın doğal bileşenlerini oluşturan kaynaklardan birisi olan su, endüstriyel gelişmelerden olumsuz etkilenmektedir. Endüstriyel atıksuların su kaynaklarına kontrolsüz bir şekilde deşarj edilmesi neticesinde su kaynakları kirlenmekte ve su kalitesi bozulmaktadır. Denizler, göller, barajlar, yeraltı suları, akarsular bu kirlilikten etkilenmekte, dolayısıyla su ekosisteminde yaşamını sürdüren ve bu sularla beslenen alanlarda bulunan canlılar zarar görmektedir. Göl ve baraj gibi tatlı su kaynakları içme suyu niteliğini kaybetmektedir.

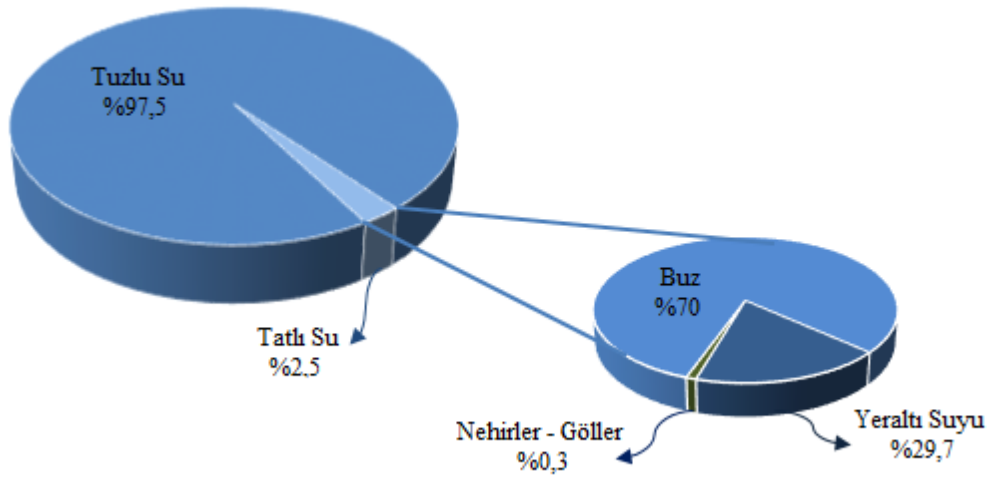
Türkiye’de 2016 yılında, içme ve kullanma suyu şebekesi için çekilen suyun % 44,8’i barajlardan, % 26,8’i kuyulardan, % 17,1’i kaynaklardan, % 9,5’i akarsulardan ve % 1,8’i göl-gölet/denizlerden çekilmiştir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2018).

Endüstriyel atıksu özellikleri işletmelerin çalışma alanları ve üretilen ürünlerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak farklı özelliklere sahiptir. Tesis bazında değerlendirildiğimizde ise zamana ve ortam şartlarına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu durum farklı karakterlerde atıksu oluşumlarına veriminde avantaj sağlayabilecek yeni arıtma yöntemlerinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Gün geçtikçe temiz suya olan ihtiyacımız artmaktadır. Suyun daha verimli kullanılması ve mevcut kaynakların korunması için atık suların arıtılması önem arz etmektedir. Bu alanda da ciddi yatırımlar yapılmaktadır.

Endüstri gelişimini tamamlamış ülkeler, uygun atıksu arıtım yöntemleri geliştirerek gerekli arıtma verimine ulaşırken endüstriyel olarak gelişmekte olan ülkelerde, yeterli teknolojik şartların sağlanamaması nedeniyle bu durum atıksuların yeteri kadar arıtılmadan deşarj edilmesi şeklinde devam etmektedir. Öte yandan bahsi geçen su kaynakları gerektiği şekilde yönetildiği takdirde yenilenebilir doğal kaynak olma özelliğini devam ettirebilecektir.

1.1 Dünyada ve Türkiye’de Suyun Durumu

Dünya üzerindeki su varlığını incelediğimizde, % 97,5’lik kısmı deniz ve okyanuslardaki tuzlu su, % 2,5’lik kısmı tatlı su olmak üzere 1,4 milyar km³ su olduğu görülmektedir. Oransal olarak düşük bir değere sahip olan tatlı suların ise % 68,7’si buzullarda, % 30,1’i yeraltı sularında, % 0,8’idonmuş olarak toprak tabakasında ve % 0,4’ü yüzey sularında ve atmosferde yer almaktadır(Uluirnak, 2014).



Şekil 1.1. Dünya’da su kaynaklarının dağılımı (Muluk vd., 2013).

Dünya yüzeyinde toplam tatlısu miktarı 35 milyon km³ olmakla birlikte bu miktarın yalnızca % 0,3’üne denk gelen 105.000 km³’ü ekosistem ve insan kullanımına elverişli tatlı su kaynaklarından meydana gelmektedir. Su kullanımını oluşturulan ana başlıkları; tarımsal kullanım, içme suyu ve evsel kullanım, enerji üretimi, sanayi faaliyetlerive ekosistemlerin su ihtiyacının karşılanmasışeklinde sıralayabiliriz (Muluk vd., 2013).

Geleceğin en önemli çevresel problemlerinden birisi muhakkak ki su kıtlığı olacaktır. Son 50 yılda dünya üzerindeki su miktarı değişmemesine rağmen kullanılan su miktarı üç kat artmıştır (Demir, 2017). Bu miktar birçok bölgede doğal su döngüsü kapasitesinin üzerindedir. Son yıllarda etkisini hissettirmeye başlayan iklim değişiklikleri de su kaynaklarının önemini bir kat daha arttırmıştır. Değişen iklimle birlikte kuraklık ve aşırı yağışlar tehlikeli boyutlara ulaşmıştır. İlerleyen yıllarda mevcut kullanılabilir su kaynağı potansiyeli ihtiyaç duyulan küresel su talebini karşılayacak seviyenin çok altında kalacaktır.

2012 yılında 7,1 milyar olan dünya nüfusunun 2030 yılında 8,3 milyar olacağı tahmin edilmektedir (UNDESA, 2009). Nüfus artışına bağlı olarak su kullanım miktarları ve su kaynakları üzerindeki kirletici faktörlerin etkisi eskiye nazaran daha ciddi boyutlara ulaşacaktır.

Kyoto'da gerçekleştirilen, 3. Dünya Su Forumu'nda, BM kuruluşlarından olan, Dünya Su Değerlendirme Programının başkanı Gordon Young tarafından hazırlanan Dünya Su Gelişme Raporu'nda, içmesuyu olarak kullanılan, kirlenmiş akarsular ve yeraltısularının, her gün onbinlerce insanın yaşamını tehdit ettiğini bildirmekte ve her yıl 200 milyon insan kirli suya bağlı hastalıklara yakalandığını ve bunların 2,2 milyonunun da hayatlarını kaybettiklerini belirtmektedir. Raporla, dünya nüfusunun 9,3 milyara ulaşması beklenen 2050 yılına gelindiğinde, iklim değişiklikleri nedeniyle, 60 ülkedeki 7 milyar insanın su kıtlığı ile karşı karşıya geleceği belirtilmektedir (Polat, 2010).

Ülkelerin su potansiyeli genellikle kişi başına düşen su miktarına göre değerlendirilir. Yıllık su potansiyeli 8.000 ila 10.000 m³/kişi'den daha büyük olan ülkeler su zengini, 1.000 m³ - 2000 m³/kişi'den az olan ülkeler su kıtlığı yaşayan, 1000 m³/kişi'den az olanlar ülkeler ise su fakiri ülkeler olarak değerlendirilmektedir (<http://www.dsi.gov.tr/toprak-ve-su-kaynaklari>).

Ülkemizdeki ortalama yağış miktarı 574 mm/yıl olup dünya ortalaması olan 800 mm'nin altında bir değere sahiptir ve buda yıllık 450 milyar m³suya karşılık gelmektedir. Brüt yerüstü su potansiyeline baktığımızda 181 milyar m³ olarak belirlenmiştir. Ancak yeraltı ve yerüstü kaynaklar dikkate alındığında tüketilebilir su potansiyeli ortama 112 km³olarak karşımıza çıkmaktadır (DSİ, 2017).

Çizelge 1.1. Türkiye’de su kaynakları potansiyeli (DSİ, 2009)

Yıllık ortalama yağış	643 mm/yıl
Yıllık yağış miktarı	501 km ³
Buharlaşma	274 km ³
Yeraltına sızma	41 km ³
Kullanılmayan su	88 km ³
Kullanılabilir yüzeysel su	98 km ³
Çekilebilir yeraltı suyu	14 km ³
Toplam kullanılabilir su (net)	112 km ³

Türkiye’de birçok tatlı su kaynağı bulunduğu halde, su zengini bir ülke olarak nitelendirilebilecek miktarda tatlı su potansiyeline sahip değildir. Öte yandan bilinçli bir su yönetimi sağlanmadığı takdirde ilerleyen süreçte su fakiri bir ülke olmaya adaydır. Türkiye su zengini bir ülke değildir. Kişi başına düşen yıllık su miktarına göre ülkemiz su azlığı yaşayan bir ülke konumundadır. 2030 yılına kadar nüfusumuzun 100 milyona çıkacağı ve kişi başına düşen suyun 1120 m³ /yıl olacağı öngörülmektedir (DSİ, 2017).

1.1.1 Su Yönetiminde Yasal Çerçeve

Yirminci yüzyılın başlarında çevre kirliliğinin insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşması, bazı canlı türlerinin neslinin tükenmesi bazıları için ise bu tehlikeyle karşı karşıya kalması, orman varlığının azalması, tarım alanlarının daralması, erozyon, iklim değişikliği vesera etkisine bağlı olarak ozon tabakasının incilmesi gibi çevresel sorunlar ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu gelişmeler sonucunda, doğal kaynakların korunarak sürdürülebilirliğinin sağlanması ve gelecek nesillere yaşanılabilir bir çevre bırakılması için dünya çapında gerekli önlemlerin alınması zorunlu hale gelmiştir. Bu amaçla yerel ve küresel ölçekte çalışmalar başlatılmış, konferans ve toplantılar düzenlenmiştir. Böylece çevresel sorunların çözümü ve çevresel değerlerin korunması hukuksal düzenlemeler ile garanti altına alınmıştır.

1972 yılında Stockholm’de düzenlenen Birleşmiş Milletler İnsan Çevresi Konferansı, çevrenin korunması ve sürdürülebilirliği çalışmalarının hukuki boyuta taşınması noktasında temel niteliğindedir. Konferansta, herkesin temiz bir çevrede yaşama ve çevresiyle ilgili konularda bilgi edinme hakkına sahip olması gerektiğini bildiren Stockholm Bildirgesi kabul edilmiş. Bildirgede, çevrenin mevcut durumunun muhafaza edilmesi ve gelecek nesiller için iyileştirilmesinin yaşayan toplumların sorumluluğunda olduğu belirtilmiştir (Ulurmak, 2014).

1992 yılında düzenlenen bir diğer konferans Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Konferansıdır. Konferansta suyun önemi vurgulanarak, su kıtlığının arttığı, suyun kirlendiği ve niteliğinin bozulduğu, bu nedenle mevcut suların nitelik ve miktarının korunmasının gerekliliği bildirilmiş, bunu sağlamak için bütüncül bir su yönetimi uygulanması ve çevresel hukuk kuralları geliştirilmesi istenmiştir.

Ülkemizde, 1926 yılında, 831 sayılı Sular Hakkında Kanun’un, kullanılan suların sağlık şartlarına uygun hale getirilmesinin gerekliliğini bildiren 7. maddesi ile başlayan yasal düzenlemeler, 1982 anayasası 56. maddesine konulan çevre hakkı kavramı ile önem kazanmıştır. Çevre hakkını konu alan bu madde: “Herkes, sağlıklı ve dengeli bir çevrede yaşama hakkına sahiptir.” şeklinde ifade edilmektedir. “Çevreyi geliştirmek, çevre sağlığını korumak ve çevre kirlenmesini önlemek devletin ve vatandaşların ödevidir.” hükmünü içermektedir.

Çevre kanunu ışığında, 4 Eylül 1988 tarihinde “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” yayınlanmış ve ilerleyen dönemlerde, günün şartları gereğince ihtiyaç duyulan güncellemeler yapılmıştır. Bu Yönetmeliğin amacı, ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması, verimli bir şekilde kullanımının sağlanması, sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde su kirlenmesinin önlenmesidir.

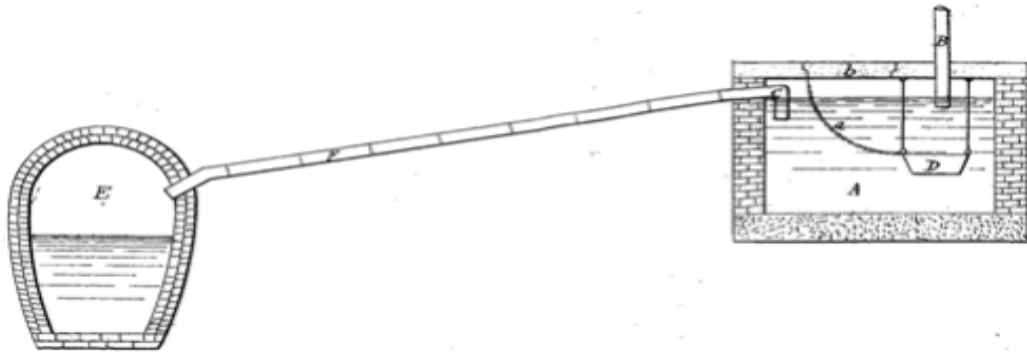
Yönetmelik, su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasaklarını, atıksuların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atıksu altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarını kapsamaktadır.

1.1.2 Atıksu Arıtımının Tarihsel Gelişimi

İlk çağlardan bu yana insanlar gerçekleştirdikleri sosyal ve yaşamsal faaliyetler sonucunda farklı miktar ve karakterlerde atıklar meydana getirmişlerdir. Ürettikleri atıkların yaşam alanlarında bulunmasından rahatsız olan insanlar bu atıkları çevrelerinden uzaklaştırma ihtiyacı duymuşlardır. Atıkların zamanla etkileşim içerisinde bulunan doğal kaynakları kirletmesi, yalnızca uzaklaştırılmasının sorunu çözmeyeceğini göstermiştir. Bu gelişme üzerine kirletici kaynakların en önemlilerinden birisi olan atık suların doğal kaynaklara zarar vermeyecek şekilde ortamdan uzaklaştırılmasının gerekliliği anlaşılmış ve arıtma kavramı ortaya çıkmıştır. İlk başlarda doğal arıtma yöntemleri kullanılmış, bunu fiziksel arıtma, biyolojik arıtma ve kimyasal arıtma sistemleri takip etmiştir.

Kentleşme olgusunun gelişmesiyle birlikte insanlar büyük topluluklar halinde yaşamaya yönelmişlerdir ve su kaynakları çevresinde şehirler kurmuşlardır. Başlarda büyük sorunlar teşkil etmeyen atıksular, toplu yerleşim ve nüfuslanma sonucu artan miktarı ile çözülmesi gereken önemli bir sorun haline almıştır.

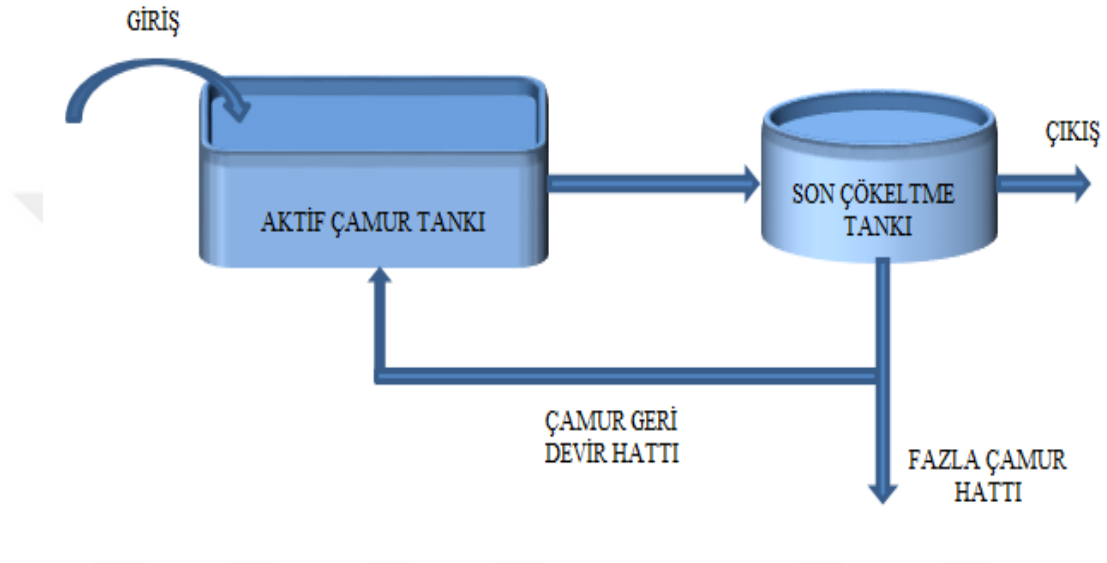
1600'lerde arazide arıtma yöntemiyle başlayan atıksu arıtım çalışmalarında sular tarım arazilerine deşarj edilmiştir. Bu sistem aynı zamanda atıksulardaki organik atığın gübre olarak kullanılmasını mümkün kılmıştır (Muslu, 1996). 19. yy.'a geldiğinde, L. H. Mouras tarafından ilk fosseptik tank dizayn edilmiştir. Bu gelişmeyi, Donald Cameron tarafından, atıksudaki katı maddelerin çöktürülerek ayrılması esasına dayanan septik tankın icat edilmesi takip etmiştir (Kahn vd., 2006).



Şekil 1.2 L. H. Mouras tarafından dizayn edilen ilk fosseptik tank.

1874'te İngiltere'de, atık sular çim arazilerden geçirilerek askıda katı madde ve nutrient giderimi gerçekleştirilmiştir. 1887 yılında organik madde ve azotun canlı mikroorganizmalar tarafından okside edildiği belirlenmiş ve ilk biyolojik arıtma prosesi olarak kabul edilen kesikli kum filtresi tasarlanmıştır (Silverstein, 2001).

1914 yılında Edward Arden ve W.T. Lockett, atıksuların biyolojik olarak arıtılmasına imkan tanıyan aktif çamur prosesini geliştirmişlerdir (Öztürk vd., 2005).



Şekil 1.3. Basit aktif çamur prosesi.

Almanya 1900 başlarında döner biyolojik diskler üzerine çalışmalar yürütmüş ve 1960'a gelindiğinde ilk uygulamalarını gerçekleştirmiştir. Atıksuda bulunan koloidal ve çözünmüş haldeki bileşenlerin gideriminde kullanılan membran filtrasyon prosesleri 20. yüzyılın ortalarında endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılmaya başlanmıştır (Yıldız vd., 2013).

Teknolojik imkanların daha elverişli hale geldiği günümüzde, atıksu arıtma sistemleri üzerine yapılan çalışmalar tüm hızıyla devam etmektedir. Bulunulan ortam şartları ve arıtılacak atıksuyun karakteristik özellikleri dikkate alınarak istenilen atıksu kalite standartlarının sağlanması amacıyla daha verimli ve daha az maliyetli yöntemler araştırılmaktadır.

1.2 Endüstriyel Atıksu Arıtımı

Yaşamın vazgeçilmez kaynaklarından birisini içme ve kullanma amacıyla kullandığımız doğal kaynaklardan olan su oluşturmaktadır. Su, gerekli şartlar sağlandığı takdirde yenilenebilir bir kaynaktır ve sürdürülebilir bir yönetim sistemi uygulandığı müddetçe bu özelliğini devam ettirecektir.

Endüstriyel gelişim ve değişen yaşam standartlarıyla beraber artan nüfusun ihtiyaçlarının karşılanması amacıyla birçok yeni sanayi kolu ortaya çıkmıştır. Bu gelişimle birlikte üretim prosesleri ve üretimde kullanılan hammaddelere yenileri eklenmiştir. Böylelikle üretim faaliyeti sonucu oluşan atıksu karakterleri de çeşitlenmiştir.

Sanayi tesislerinde, hammaddenin ürüne çevrilmesi aşamasında kullanılan ve süreç sonrasında atık durumuna gelen sulara “endüstriyel atıksu” denilmektedir. Bu atıksular endüstri dalına ve kullanılan hammaddeye göre farklı karakterlere sahiptir. Aynı tesis içerisinde dahi zaman içerisinde farklı karakterlerde atıksularla karşılaşılabilir.

Endüstriyel atıksuların oluşumundan nihai bertarafına kadar çevreye ve doğal kaynaklara zarar vermeyecek şekilde yönlendirilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde su kaynakları kirlenecek, su kalitesi bozulacak ve ilerleyen süreçte yaşanılabilir bir çevreden söz etmek imkansız hale gelecektir. İşte tam bu noktada atıksuların arıtılması kavramı devreye girmektedir.

Çevre kirliliğinin, susuzluk, kuraklık, tarımsal üretimde azalma ve beslenme sorunları gibi olumsuz etkilerinin hissedilmeye başlanmasıyla birlikte su kaynaklarının önemi bir kez daha anlaşılmıştır. Atıksuların arıtılması konusunda, birçok araştırma ve uygulama yapılmış, teknolojik imkanlar çerçevesinde atıksuların kirlilik yükünü en aza indirecek ya da tamamen ortadan kaldıracak prosesler geliştirilmiştir.

1.2.1 Tekstil Endüstrisi Atıksuları

Tekstil endüstrisinde gerçekleştirilen üretim aşamasında yıkama ve durulama işlemleri için ciddi miktarda suya ihtiyaç duyulmaktadır. Endüstriyel üretim aşamasında uygulanan proses ve işlemler, işlenen elyafın özelliklerinden bağımsız olarak birbirine benzemektedir. Üretim sisteminin temel proseslerini yıkama ve boyama işlemleri oluşturmaktadır. Kullanılacak suyun miktarı; uygulanan proses ve kullanılan teknolojiye, işlenecek malzemenin çeşidine, proste kullanılan boya ve diğer kimyasal madde özelliklerine göre farklılık gösterebilmektedir.

Endüstride, boyanacak malzemenin özelliklerine göre farklı karakterde kimyasal boyaların seçilmesi gerekmektedir. Gerçekleştirilen boyama işlemi sırasında farklı karakterde atıksuların oluşumuna neden olabilecek çok sayıda kimyasal boya kullanılmaktadır. Boya moleküllerine, boyanacak elyafın veya kumaşın türüne ve boyama işleminin özelliğine göre yardımcı maddelerin ilave edilmesi arıtma işlemini zorlaştırmaktadır (Toprak, 2010).

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 (Özyay, 2012).

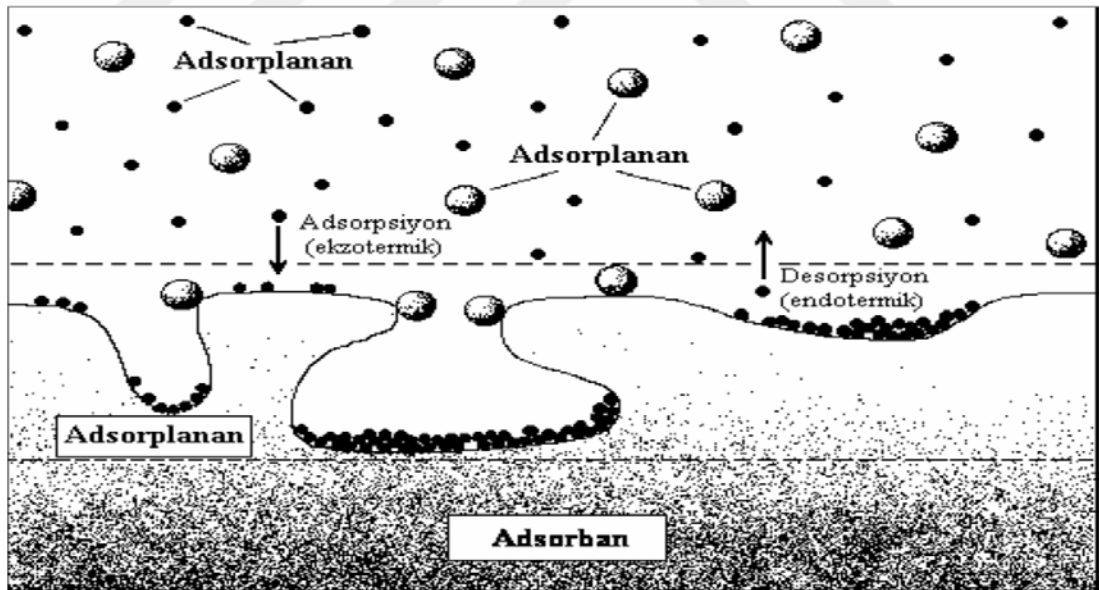
Alıcı ortama deşarj edilen atıksular bünyesinde barındırdığı, suya renk veren kimyasallar nedeniyle alıcı ortamın ışık geçirgenliğini azaltmaktadır ve bu nedenlesucul ekosistemde yer alan canlıların fotosentetik aktivitelerini olumsuz yönde etkilemektedir (Özyay, 2012).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin sucul ekosistemlerde bulunan organizmaların bünyesinde birikmesi dolaylı yollarla toksik ve kanserojenik etkilere sahip ürünlerin meydana gelme olasılığını arttırmaktadır. Bu nedenle tekstil endüstrisi atıksuları, içeriğinde barındırdığı boyar madde varlığı nedeniyle ekolojik açıdan renk giderim proseslerini zorunlu kılmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.2.2 Atıksularının Adsorpsiyon Prosesi Uygulanarak Arıtılmasında

Alışlagelmiş arıtma yöntemleri ile arıtılması zor olan renk, koku, zehirlilik gibi kirliliğe sebep olan maddelerin, katı bir adsorplayıcı madde yüzeyine fiziksel veya kimyasal bağlarla tutunarak atıksulardan ayrılması işlemine adsorbsiyon denilmektedir. (Özyay, 2012) Adsorpsiyon olayında kirletici maddeleri yüzeyinde tutan katı maddeye adsorplayıcı (adsorban), katı maddenin yüzeyine tutunan kirleticiye ise adsorplanan (adsorbat) denilmektedir. Adsorban üzerine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denilmektedir. (Aysan, 2014)

Tekstil endüstrisi atıksuların arıtılmasında çoğunlukla adsorban olarak yüksek verim değerleri elde edilebilen toz haldeki veya granüler yapıdaki aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak aktif karbon pahalı ve elde edilmesi zor bir adsorbandır. Bundan dolayı araştırmacılar, eldesi kolay ve daha ucuz adsorbanların kullanılabilirliğini araştırmaktadır (Özyay, 2012).



Şekil 1.4. Adsorpsiyon tanımında kullanılan ifadelerin gösterimi (Aysan, 2014).

Adsorpsiyon prosesinde kirletici etmenler yok edilmez yalnızca atıksuda bulunan kirletici varlığı atıksudan ayrılarak adsorbentüzerine taşınır(Eryılmaz, 2010).

Adsorpsiyon, adsorbent üzerinde yer alan moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler, katı yüzeyiyle diğer fazlar arasındaki, adsorplanan maddenin basınç, konsantrasyon ve elektrostatik yüklerinin farklı olması sonucu ortaya çıkmaktadır. Adsorbantın yüzeyinde yer alan atom veya moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri, çözültide bulunan çözünmüş haldeki maddeleri katı yüzeyine doğru çekerken, adsorbantın yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylelikle çözültide bulunan çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşmiş olur (Ekici, 2007).

Katı bir adsorbant madde ile etkileşime giren bir çözültide, iyon veya moleküllerin adsorpsiyonundan dolayı bir adsorbat derişimi azalması meydana gelir. Buna ek olarak, adsorbe edilmiş olan madde çözültide bulunan kendisine göre daha aktif bir adsorbat ile yer değiştirebilir. Çözültideki iyon veya moleküllerin derişiminin tekrardan artması ise, adsorbe edilen maddelerin çözültiye geri bırakıldığını yani “desorpsiyon” olayının gerçekleştiğini gösterir (Eryılmaz, 2010).

Adsorpsiyonu matematiksel olarak ifade edecek olursak;

$$q_e = V (C_o - C) / m \quad (1.1)$$

q_e : Birim adsorbant tarafından adsorbe edilen adsorbat madde miktarı (mg/g)

C_o : Adsorpsiyon uygulanacak çözültinin başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C : Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözültide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

V : Numune hacmi (L)

m : Kullanılan adsorbant miktarı (g)

Adsorpsiyon işleminde q_e değerinin büyük olması, adsorbant olarak kullanılan malzemenin adsorplama veriminin yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Toprak, 2010).

Adsorpsiyon mekanizmasında adsorbant ve adsorbat arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak temelde iki tür adsorpsiyon olayı ile gerçekleşmektedir. Bunlardan biri fiziksel adsorpsiyon diğeri ise kimyasal adsorpsiyondur.

1.2.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri etkilidir. Bu tip adsorpsiyonda, adsorbe edilen madde adsorban üzerinde belirli bir yere bağlanmamış olup adsorban üzerinde hareketli durumdadır (Toprak, 2010). İki molekül arasında herhangi bir elektron paylaşımı ya da elektron alışverişi söz konusu değildir. Tersinir özelliğe sahip bir proses olan fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerin desorpsiyonu söz konusudur. Adsorpsiyon işlemi, adsorban yüzeyinin belirli noktalarında sabit olmayıp, adsorplanan moleküller yüzeyin tamamında hareket edebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon sonucu açığa çıkan reaksiyon ısısı 10 kcal/mol'ün altındadır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalıdır. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaz. Artan sıcaklıkla birlikte fiziksel adsorpsiyonun hızı hızlı bir şekilde düşer. (Beyhan, 2003)

1.2.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbat molekülleri arasında gerçekleşen elektron paylaşımı veya elektron alış verişi sayesinde fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlara nazaran kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyon, kimyasal şartlar değişmediği müddetçe tersinmez bir reaksiyondur. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri adsorban yüzeyinde reaksiyona girilen noktalarda kalarak kimyasal bağ oluşturur. Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan reaksiyon ısısı 40 kcal/mol'den büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Gerçekleşebilmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyar. Adsorpsiyon hızı sıcaklıkla doğru orantılıdır (Beyhan, 2003).

1.2.2.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca etmenleri; adsorbanın yüzey alanı, boyutu ve gözenek yapısı, adsorbe edilen maddenin çözünürlüğü ve molekül boyutu, çözeltide bulunan adsorban çeşitliliği, adsorpsiyon mekanizmasının karıştırma hızı, pH ve sıcaklık değerleri şeklinde sıralayabiliriz.

Çözeltide yer alan hidroksil ve hidronyum iyonları, adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak adsorplanır ve çözeltide yer alan ve adsorbe edilmek istenen iyonların adsorpsiyonuna engel olur. Yani adsorbat ile adsorbe olma yarışına girer. pH değerinin asidik olduğu durumlarda, adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali artar. Böylece ortam negatif yüke sahip iyonların adsorbe edilebilmesi için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH değerlerinde ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu artacaktır (Ekici, 2007).

Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olaydır ve yüzey alanının büyümesi adsorplanan madde miktarını da arttıracaktır. Gözenekli ve ince taneli bir yapıya sahip olan adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi daha fazladır. Yüzey alanı arttıkça çözeltide bulunan adsorbat maddelerin adsorbe olabileceği alanda artacaktır.

Adsorbentlere kuvvetli bir asit veya bazlarla aktifleştirme işlemi uygulanması durumunda adsorbanların adsorplama kapasiteleri yükselmektedir. Aktifleştirme işlemiyle birlikte adsorban yüzeyi pozitif veya negatif yüklü iyonlar bakımından daha zengin hale gelmekte ve çözeltide bulunan adsorbatların adsorplanması aşamasında, adsorban malzeme daha aktif hale getirilmiş olmaktadır (Ekici, 2007).

Sıcaklık, gerçekleşen prosesin ortama ısı veren (ekzotermik) ya da dışarıdan ısı alan (endotermik) bir proses olmasına bağlı olarak adsorpsiyon işleminin verimini etkilemektedir. Sıcaklığın artması, ekzotermik adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarında azalmaya neden olmaktadır. Eğer reaksiyon endotermik ise sıcaklık arttırıldığında adsorpsiyon verimi artacaktır.

Adsorplanan maddenin molekül hacmi ve çözücüye karşı ilgisi, adsorpsiyonu etkileyen önemli etmenlerin başında gelmektedir. Adsorban malzemenin gözenek boyutundan daha büyük hacme sahip adsorbat moleküllerinin gözeneklere tutunma miktarı azalacağından adsorpsiyon verimi de düşmektedir. Yani adsorbat boyutu küçüldükçe adsorpsiyon verimi artacaktır. Özellikle sıvı çözeltilerde meydana gelen adsorpsiyonda, kullanılan adsorbanın hidrofobik ve hidrofilik özellikleri adsorpsiyonu negatif veya pozitif yönde etkiler (Ekici, 2007).

Adsorpsiyonda etkili olan önemli faktörlerden bir diğeri deadsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir adsorbatın adsorbe edilme oranıyla adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamın çözünürlüğü ters orantılıdır. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için adsorbat ile çözeltiler arasındaki bağın kırılması gerekmektedir. Adsorbat malzemesinin çözeltideki çözünürlüğü ne kadar büyük olursa adsorbat ile çözeltiler arasındaki bağda o kadar kuvvetli olacaktır ve bu da adsorpsiyon verimini düşürecektir. Çözünürlük özelliği yüksek olan bileşikler çözünmeyen bileşiklere kıyasla daha zor adsorbe olurlar. Bu durumun istisnalarına da rastlanılabilmektedir (Ekici, 2007).

Su ve atıksu ortamlarında bulunan bileşiklerin çoğu iyonik yapıdadır veya iyonik yapıda bulunma potansiyeline sahiptirler. Pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu minimum seviyelerde iken nötr yüke sahip iyonlar için bu durum maksimum değerlere ulaşmaktadır (Ekici, 2007).

Karıştırma hızı adsorpsiyonu önemli derecede etkilemektedir. Adsorpsiyon verimi, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlayan etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızı sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Ekici, 2007).

Endüstriyel atıksuların adsorpsiyon prosesiyle arıtılması amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmış ve dikkate değer derecede giderim verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmalardan bazıları şunlardır;

Büyükada (2015), çalışması kapsamında, laboratuvar ortamında hazırlanmış reaktif boyarmadde sulu çözeltisinin adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri kullanılarak soya küspesi ile renksizleştirilmesini incelemiştir. Çalışma sonucunda, 250 mg/L başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda, 20 °C’de, 2 g/L adsorban konsantrasyonunda ve dört saatlik reaksiyon süresi sonunda; adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri için sırası ile % 88, % 98 ve % 99,9 renksizleştirme verimi elde edilmiştir.

Polat (2010), çalışmasında, sulu çözeltilerden hayvan kemiği Remazol Turquoise Blue G-133 boyar maddelerinin giderimi incelenmiştir. Laboratuvar ortamında kesikli olarak yürütülen çalışmada; adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklık, pH, adsorban partikül boyutu ve konsantrasyonu, tuz ilavesi (NaCl formunda) ve boya konsantrasyonunun etkisi çalışılmıştır.

Çalışma sonucunda; pH: 2 değerinde en yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiği ve pH değeri arttıkça verimin düştüğü görülmüştür. Sıcaklığın kayda değer ölçüde etkisinin olmadığı saptanmıştır. Kemiğin tanecik boyutunun 63 µm’den küçük olduğu durumda % 99 verim elde edilmiştir. 20.000 mg/L adsorban konsantrasyonunda adsorpsiyon veriminin % 94 olduğu ve konsantrasyon artışıyla verimin arttığı belirlenmiştir.

1.2.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge prosesidir. Proses, adsorbe edilen maddenin çözeltildeki derişimi ile adsorbanın yüzeyine tutunan derişimi dinamik bir denge durumuna ulaşıncaya kadar sürer. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklık ve denge durumunda, çözeltilde kalan adsorbat derişimine karşı, birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı grafiği çizilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır ancak bu artış doğrusal değildir (Deniz, 2010).

Adsorpsiyon çalışmalarında en sık kullanılan izoterm modelleri, Langmuir ve Freundlich tarafından geliştirilmiştir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$q_e = X/M = a \cdot b \cdot C / (1 + bC) \quad (1.2) \text{ (Dinçyürek, 2006).}$$

Burada;

$q_e = X/M$: Birim adsorbanağırlığı başına adsorbe edilen madde miktarı, (g/g)

a : Birim adsorbanağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit

b : Enerji ile ilgili sabit

C : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan madde derişimi (mg/L)

Langmuir adsorpsiyon izotermi lineerize edilmiş şekli ile;

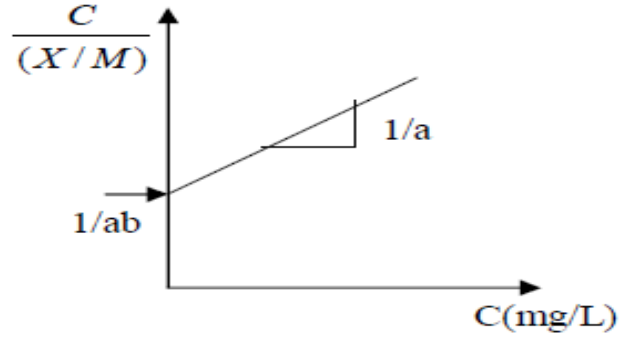
$$C/q_e = C/(X/M) = 1/a \cdot b + C/a \quad (1.3) \text{ (Dinçyürek, 2006).}$$

veya;

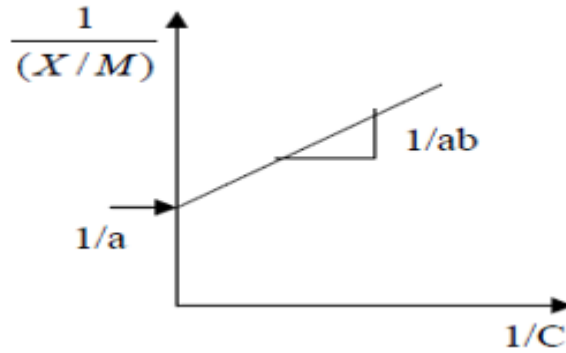
$$1/q_e = 1/(X/M) = 1/a + (1/a \cdot b) (1/C) \quad (1.4) \text{ (Dinçyürek, 2006).}$$

denklemleri elde edilir.

C ye karşı $C/(X/M)$ değerleri (Şekil 1.5) veya $1/C$ ye karşı $1/(X/M)$ değerleri (Şekil 1.6) kullanılarak elde edilen bu grafikler yardımı ile a ve b değerleri hesaplanabilir (Dinçyürek, 2006).



Şekil 1.5. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Eşitlik 1.3) (Şengül ve Küçükgül, 1990).



Şekil 1.6. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Eşitlik 1.4) (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir.

$$q_e = X/M = K_F \cdot C^{1/n} \quad (1.5) \quad (\text{Şengül ve Küçükgül, 1990})$$

Burada;

$q_e = X/M$: Birim adsorban ağırlığı başına adsorblanan maddenin miktarı (mg/g)

M : Adsorban maddenin ağırlığı (g)

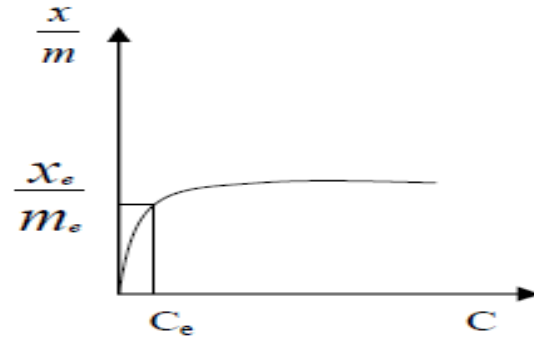
X : Adsorblanan madde miktarı (mg)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit

n : Enerji ile ilgili sabit ($n > 1$)

C : Adsorblanan maddenin çözeltideki kalıntı derişimi, (mg/L)

Şekil 1.7’de Freundlich adsorpsiyon izoterminine ait grafiksel ifade verilmiştir.



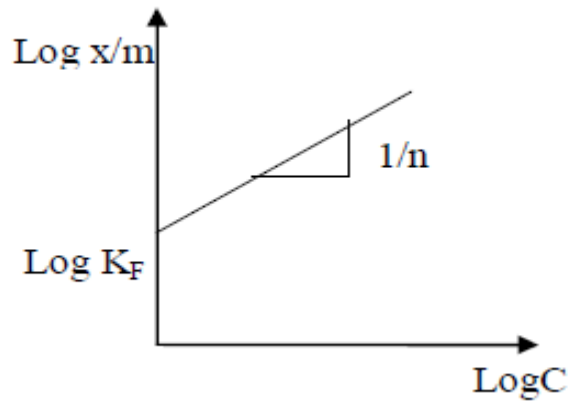
Şekil 1.7. Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Freundlich bağıntısı lineerize edildiğinde;

$$\text{Log } (X/M) = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C \quad (1.6) \quad (\text{Şengül ve Küçükgül, 1990})$$

bağıntısı elde edilir.

Log C’ye karşı Log (X/M) değerleri kullanılarak elde edilen Şekil 1.8’de görülen grafik yardımı ile K_F ve n değerleri hesaplanabilir (Şengül ve Küçükgül, 1990).



Şekil 1.8. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Şengül ve Küçükgül, 1990).

1.3 Alüminyum Üretim Endüstrisi

Hammadde olarak boksit madeninin kullanılmasıyla birincil alüminyumu ve hurda alüminyumun ikincil hammadde olarak kullanılmasıyla ikincil alüminyumu üreten tesisler alüminyum endüstrisini meydana getirmektedir.

Yüz yılı aşkın süredir üretimi yapılan ve dünya üretiminde çelikten sonra ikinci sırayı alan alüminyum, oksijen ve silisyumdan sonra yer kabuğunda en çok bulunan (% 8) üçüncü elementtir. Doğada saf haline rastlanmayan elementin temini boksit cevherinden sağlanır. Hafifliği, çeliğe nazaran daha esnek oluşu, yüksek korozyon direncine sahip olması, gıda endüstrisinde kullanım olanağı, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, kolay şekillendirilebilir olması, yüksek ısı ve ışık yansıtma özelliği ve düşük maliyeti gibi avantajlarıyla üretimi ve kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Son yıllarda elektrik, kimya, tıp, uçak, inşaat ve otomotiv sanayinde ve bunların yan kollarında günden güne artan bir şekilde kullanılması, alüminyumun önemini bir kat daha artırmaktadır (Çengelöglu, 1991).



Şekil 1.9. Boksit cevheri.

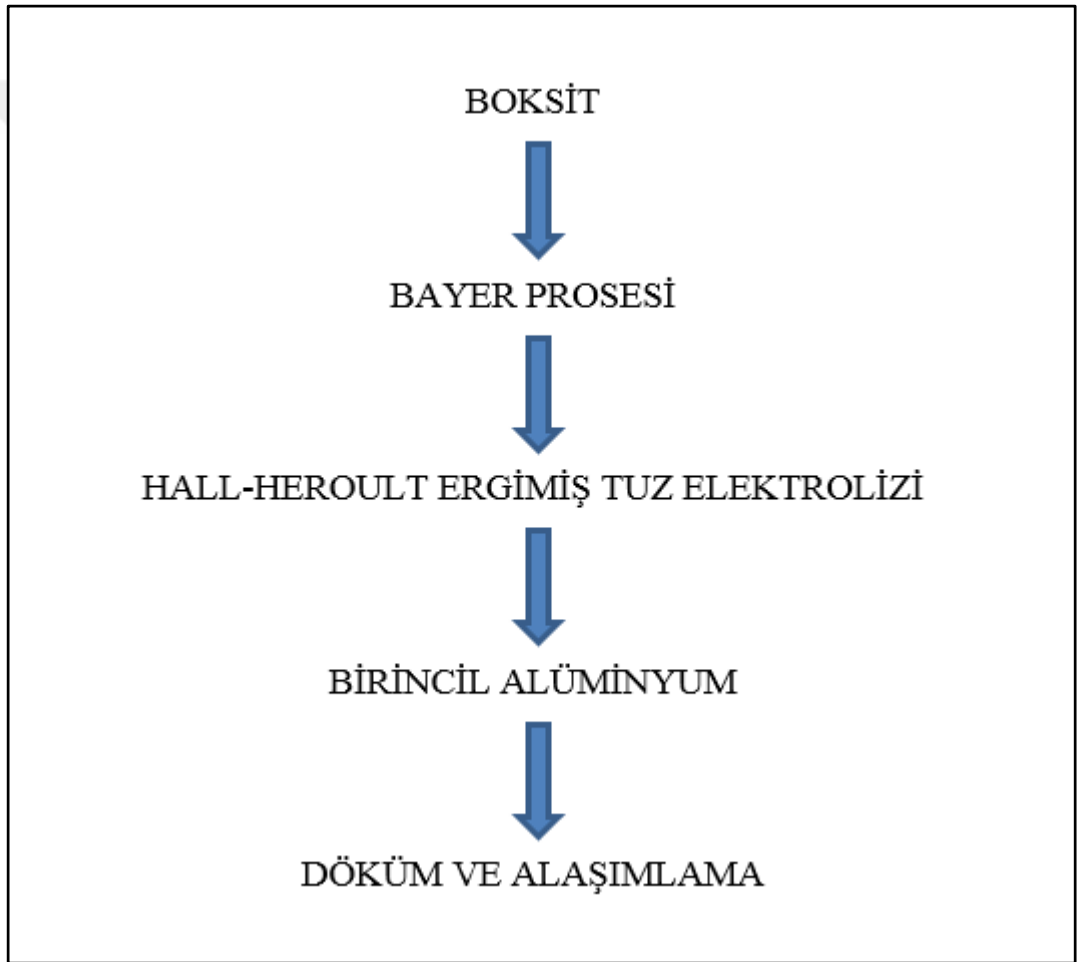
Alüminyum, 1808 yılında Humphrey Davy tarafından alüminyum-metal alaşımı halinde keşfedilmiştir. Ticari üretimine imkan sunacak olan üretim teknolojisi ise Fransız Paul L. T. Heroult ve Amerikalı Charles Martin Hall tarafından, birbirlerinden habersiz bir şekilde yaptıkları çalışmalar ile 1886 yılında geliştirilebilmiştir. Yaptıkları çalışmalarda, alüminyum oksiti, ergimiş kriyolit içinde çözüdürmüşler ve üzerinden güçlü bir elektrik akım geçirdiklerinde, alüminyumun elektrolitin altında sıvı halde biriktiğini fark etmişlerdir. 1888 yılına gelindiğinde İsviçre’de Heroult ve ABD’de Hall patentleriyle ilk alüminyum elektroliz tesisleri kurulmuştur. Geliştirdikleri bu yöntem, günümüzde Hall-Heroult yöntemi adıyla cevherden alüminyum üreten tesislerde halen uygulanmaktadır (Alper, 2003).

Endüstriyel alüminyum üretimi, iki aşamadan meydana gelmektedir. İlk aşama, Bayer prosesi uygulanarak boksitten alümina üretimi, ikincisi aşama ise Hall-Heroult Prosesi ile alüminadan alüminyumun üretilmesidir.

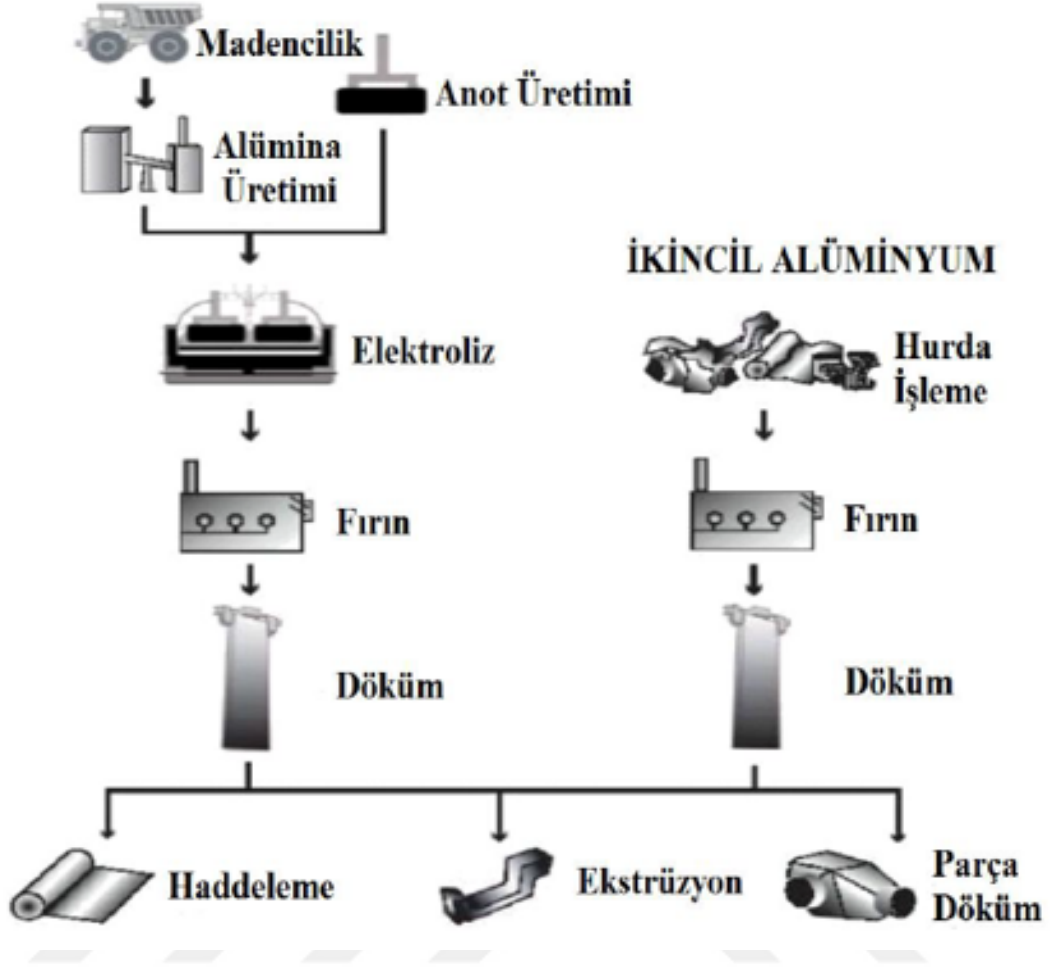
Birincil alüminyum üretiminde kullanılan boksit, cevher olarak çıkartıldığında bünyesinde bir miktar nem barındırmaktadır. Üretimin başlangıç aşamasında boksit cevheri proseste kullanılmak üzere hazır hale getirilir. Bu amaçla cevher istenilen boyutlarda kırılır ve nem ihtivasının giderilmesi için kurutulur. Boyutlandırma ve kurutma işlemi tamamlanan cevher, sıvı haldeki kostik soda (NaOH) ile karıştırılarak yüksek basınç ve sıcaklıkta otoklav denilen tanklara alınır. Ardından filtrasyon ve çöktürme işlemleri uygulanır. Bu işlemler sonrasında, karışımda oluşan ve kırmızı çamur adı verilen erimeyen kalıntılar karışımdan ayrılır. Geriye kalan karışım döner fırınlara alınarak alüminyum hidroksitin kalsinasyonu işlemi uygulanır ve alümina (alüminyum oksit) elde edilir.

Elde edilen alümina (Al_2O_3) elektrolizhaneye alınır. Toz halindeki alümina, zift karışımından oluşan anot pasta, kok ve elektroliti oluşturan kriyolit (Na_3AlF_6) elektroliz işlemi yapılmak üzere bir hücreye yüklenir. Alüminanın $2000\text{ }^{\circ}C$ ’nin biraz üzerindeki ergime sıcaklığının sebep olduğu üretim zorluğunu ortadan kaldırmak amacıyla, alümina ve ergitilmiş kriyolit karıştırılarak alüminyum redüksiyonu elektroliz hücrelerinde gerçekleştirir.

Bu işlemdeki hedef, alüminyumunu oksijenden ayırmaktır. DC akım (Doğru akım) uygulandığında, sıvı metal, astarı negatif kutup (katod) olarak oluşturulmuş fırının altında toplanır. Pozitif kutup (anod), ergimiş banyoya batırılan karbon bir bloktur ve etrafında açığa çıkan oksijen tarafından yavaşça yakılır. Karbon, böyle yüksek sıcaklıklarda ergimiş banyo atağına ve hatta sıvı alüminyum atağına doğal olarak direnç gösterebilen tek iletkenidir. Genel olarak ağırlıkça 4 ton boksitten, 2 ton alümina ve 2 ton alüminadan da, 1 ton alüminyum elde edilir (Alper, 2003).



Şekil 1.10.Basit birincil alüminyum üretim şeması.



Şekil 1.11. Birincil ve ikincil alüminyum üretim şeması (TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 2004).

Türkiye alüminyum ile 1950’li yıllarda tanıştı. 1956 yılında çok küçük ve az sayıda atölyelerde, 100 tona kadar alüminyum işleniyordu. Bu işlenen alüminyumlar arasında masa kenarlarına çevrilen alüminyum profiller, perde kornişleri ve otoaksesuar çیتالarı yer alıyordu. 1960 yılından itibaren ise, taşıt ve dayanıklı tüketim malları sanayilerinin kurulması, inşaat faaliyetlerinin artması ve enerji yatırımlarına paralel olarak iletişim şebekelerine yapılan yatırımların gelişmesi sonucu alüminyuma olan talep hızla arttı. Özellikle de alüminyumun inşaat sektöründe kullanımının yaygınlaştığı bu yıllarda alüminyumla ilgili kuruluşlar kurulmaya başlanmıştır. Ancak o dönemde hammadde teminini sağlayacak tesis olmadığından firmalar ithalat yoluyla hammadde teminine gidiyorlardı.

Daha sonraları artan talebe bağlı olarak alüminyum ihtiyacının yurtiçinden karşılanması amacıyla cevher araştırmalarına gidildi. Bunun sonucunda Maden Tetkik Arama (MTA) tarafından Seydişehir'in Mortaş Doğankuzu mevkilerinde işletilebilir boksit rezervleri tespit edildi ve bu tespit edilen sahalar, 1965 yılında işlemek amacı ile Etibank'a devredildi. Kamu sektörü bu alandaki çalışmalarına hız vererek 1974 yılında devlet kuruluşu olarak Etibank Seydişehir Alüminyum Tesislerini hayata geçirdi.

Sektörde 1970'li yıllarda görülen en önemli olay, hammaddenin (boksit madeni) yurtiçinde üretilmesine başlanması olmuştur. Bu durum, özellikle küçük boyutlu işletmelerin hızla kurulmasını teşvik etmiştir. Ayrıca alüminyum uç ürünlerine talebi karşılamak için kurulan kuruluşların da artmasıyla birlikte alüminyum kullanım sahalarının talebine cevap verebilecek nitelikte ürün üretebilen firma sayısı hızla 400'e ulaşmıştır. 1980'li yıllar sektörün teknolojik gelişimi ve kapasite artışının simgelandığı dönemler oldu.

Ancak, Seydişehir Alüminyum Tesislerinin sıvı alüminyum üretiminde tek kuruluş olması ve kapasitesinin, artan yurtiçi talebi karşılayamaması nedeniyle 1985 yılından itibaren de ithalat yapılmaya başlanmıştır. 1990'lı yıllarla birlikte Türkiye'deki alüminyum kullanım alanlarındaki artış devam etti.

1.3.1 Bayer Prosesi

Alüminyum üretim aşamalarının ilki olan bayer prosesinde amaç boksit cevherinin işlenerek alüminyum üretimi ara malzemesi olan alüminanın elde edilmesidir. Proses altı bölümden meydana gelmektedir. Bunlar;

- Hammadde hazırlama
- Otoklav ve kırmızı çamur bölümü
- Dekompozisyon ve hidrat bölümü
- Buharlaştırma bölümü
- Kalsinasyon bölümü
- Kurutma öğütme bölümü şeklinde sıralanmaktadır.

Hammadde hazırlama bölümünde, boksit cevherinin silis modülünün yaklaşık 7-8 olacak şekilde bayer prosesinde işlenebilecek duruma getirilmesini sağlar. Çekiçli kırıcıda 25 mm'nin altına kırılan boksit cevheri, yaş öğütülmek üzere değirmenlere beslenir. Boksit değirmende buharlaştırma bölümünden gelen kuvvetli çözelti ve sistemdeki kayıpları karşılayacak miktarda dışarıdan ilave edilen taze kostik ile birlikte öğütülür. Otoklavlar ve kırmızı çamur bölümünde, öğütülmüş boksitin NaOH çözeltisi ile otoklavlarda ısı ve basınç altında kimyasal reaksiyona girmesi ile Al_2O_3 'ün sıvı fazda eldesi gerçekleşir. Kırmızı Çamur kısmında, çözünmeyen bileşiklerin (kırmızı çamur) çöktürülmesi ile temiz Sodyum Alüminat ($NaAlO_2$) çözeltisi elde edilir ve kırmızı çamur yıkanıp çamur barajına gönderilir.

Dekompozisyon ve hidrat bölümünde, sodyum alüminat çözeltisi dekompozörlerde hidroliz edilerek hidrat adı verilen alüminyum hidroksit kristalleri elde edilir. Hidrat yıkanıp filtre edildikten sonra kurutulur. Kristalizasyon sonrası elde edilen zayıf çözelti ise buharlaştırma bölümüne gönderilir. Buharlaştırma bölümünde, zayıf çözeltinin buharlaştırılarak kostik konsantrasyonunun artırılması ile kuvvetli çözelti elde edilir.

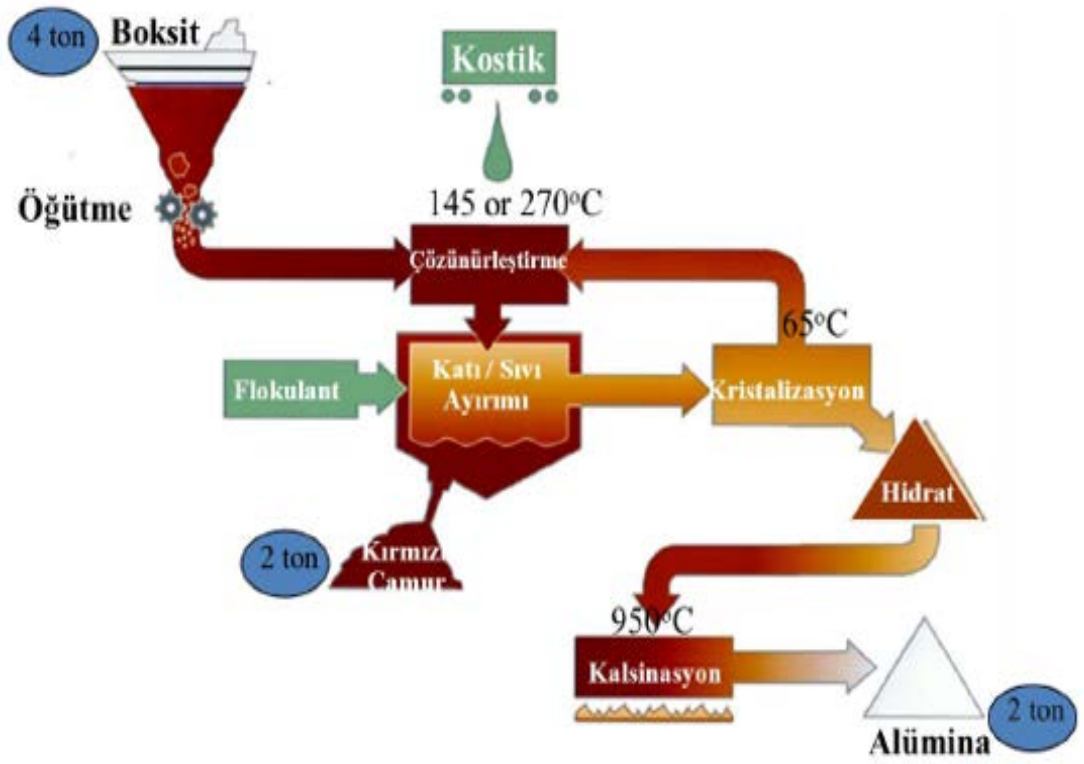
Proseste safsızlık dengesinin takibi ile gerektiği durumda çözelti içindeki safsızlıkların çöktürülerek prosesten uzaklaştırılması sağlanır. Kuvvetli çözelti boksitin yaş öğütmesinde kullanılmak üzere tekrar hammadde hazırlama bölümüne gönderilir. Kalsinasyon bölümünde, dekompozisyon ve hidrat bölümünden alınan hidrat, kalsinasyon fırınlarında kalsine edilerek, bünyesindeki fiziksel ve kimyasal su uçurulur. Kalsinasyon sonucu elde edilen kalsine alümina, döner soğutuculardan geçirilerek sıcaklığı düşürülüp pnömatik pompalarla alümina silolarına gönderilir. Kurutma ve öğütme bölümünde, dekompozisyon ve hidrat bölümünden alınan nemli hidrat akışkan yataklı kurutucuda kurutularak, bünyesindeki fiziksel su uçurulur. Kurutma sonucu elde edilen kuru hidrat, ya satış için torbalama silolarına aktarılır ya da tane boyutu inceltilmek üzere öğütücü besleme silosuna gönderilir (Kavas, 1997).

1.3.2 Kırmızı Çamurun Oluşumu ve Karakterizasyonu

Kırmızı çamur, boksit cevherinden alüminyum üretimi sırasında yan ürün olarak ortaya çıkan atık niteliğinde bir malzemedir.

Boksitlerin çözünürleştirilmesi sırasında toplam alüminanın % 76- 93 kadarı alüminat çözeltisinde sıvı faza geçer. Boksitteki silis ya SiO_2 ya da sodyum alüminyum silikatlar halinde, demir, titan ve az miktarda bulunan Ga, V, P, Ni, Cr, Mg gibi maddeler katı kısımda kalarak kırmızı çamuru oluşturur. Boksit atıklarının diğer iki ana bileşeni sodyum ve kalsiyum genellikle boksitte bulunmayıp atığa teknolojik işlemler sonucu eklenir. Bu atığa, içeriğinde bulunan demir oksitten aldığı kırmızı renk nedeniyle kırmızı çamur denmektedir (<http://haber.sol.org.tr/dunya/macaristanda-korkunc-cevre-felaketi-34253>).

Kırmızı çamurun kimyasal kompozisyonu genel olarak % 30-60 Fe_2O_3 , % 5-20 Al_2O_3 , % 1-20 SiO_2 , % 2-8 CaO, % 10 eser, % 5-15 kızdırma kaybı oranındadır. Tane büyüklüğü 1 mikronla 2 mm arasında değişir ve çoğu 100 mikronun altındadır. Yoğunluk ise 2,7-3,2 ton/m³ arasında değişir. (<http://haber.sol.org.tr/dunya/macaristanda-korkunc-cevre-felaketi-34253>).



Şekil 1.12. Bayer prosesi akış şeması (Demir, 2017).



Şekil 1.13. Bayer prosesi sırasında oluşan kırmızı çamur.

Çizelge 1.2. Kırmızı çamurda bulunan kimyasallar ve mineraller (Acar, 1997)

Bileşen	Minerolojik Adı	Yaklaşık Yapısı ve Genel Gösterilişi
Al ₂ O ₃	Gibbsit Boehmit Diospor Alumagatit Sodyum alüminyum silikatlar Kalsiyum alüminyum silikatlar Tri-kalsiyum alüminat	Al(OH) ₃ (Al ₂ O ₃ .3H ₂ O) AlOOH (Al ₂ O ₃ . H ₂ O) AlOOH (Al ₂ O ₃ . H ₂ O) Fe/AlOOH NAS, 3(Na ₂ OAl ₂ O ₅ 2SO ₂)Na ₂ xnH ₂ O CAS 3CaOAl ₂ 6 H ₂ O
Fe ₂ O	Hematit Gothit Maghemit Prit Markasit	α – Fe ₂ O ₃ FeOOH – Fe ₂ O ₃ FeS ₂ FeS ₂
SiO ₂	Qartz Sodalitler Kalsiyum Alüminyum Silikatlar	SiO ₂ NAS CAS
TiO ₂	Sodyum Titanat Kalsiyum Titanat Sodyum Meta Titanat	Na ₂ OTiO ₂ CaOTiO ₂ NaH TiO ₃
Na ₂ O	Sodalitler Sodyum Titanatlar Diğer Sodyum Tuzları	NAS
MgO	Magnezyum Alüm. Silikatlar Magnezyum Hidroksit Dolomit Magnesit	MAS Mg(OH) ₂ CaMg(CO ₃) ₂ MgCO ₃
CaO	Tri Kalsiyum Alüminat Kalsiyum Titanat Fosforit Florit Kalsiyum Meta Vanadat Kalsiyum Alüm. Silikat Apatit	3CaOAl ₂ O ₃ .6H ₂ O CaOTiO ₂ Ca ₃ (PO ₄) ₂ CaF ₂ Ca(VO ₃) ₂ CaS Ca ₅ [(PO ₄) ₃ F]
V ₂ O ₅	Kalsiyum Meta Vanadat	Ca(VO ₃) ₂

Çizelge 1.3. Ham kırmızı çamurun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Değerler
Renk	Kırmızı
Yoğunluk (kg/m ³)	1310,46
Por hacmi (cc/g)	0,019
Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	13,765
pH	10,58
Elektriksel İletkenlik (dS/m)	8,60
Toplam Organik Karbon (mg/kg)	10205

1.3.3 Kırmızı Çamur Atığının Çevresel Etkileri

Alüminyum üretim prosesi sonucu ortaya çıkan kırmızı çamur atığı bünyesinde barındırdığı ağır metaller, toksik maddeler, asidik ve bazik bileşikler, renk, koku, yüksek pH değeri vb. fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle hem depolanması hem de bertarafı aşamasında ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır. Genellikle gölet benzeri barajlarda muhafaza edilen kırmızı çamur atığıyla ilgili muhafaza, bertaraf ve yeniden kullanım konularında birçok araştırma yapılmış fakat nihai bir çözüm yolu bulunamamıştır.

Kırmızı çamur barajlarının inşa edilmesi aşamasında bu atığın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin dikkate alınarak projelendirme yapılması gerekmektedir. Öncelikli olarak altyapı çalışmalarına özen gösterilerek olası kaçak ve sızıntıların önüne geçilmeli, herhangi bir taşma ya da baraj duvarlarında meydana gelebilecek çökme ihtimaline karşı gerekli önlemler alınmalıdır.

Kırmızı çamurun sebep olabileceği çevresel riskler incelendiğinde akla ilk olarak doğal kaynaklarımızın en önemlilerinden biri olan su kaynakları kirliliği gelmektedir. Çamur barajlarında gerekli altyapı çalışmaları yapılmadığı takdirde atığın bünyesinde bulunan kirleticiler yeraltı sularına sızabilmekte ve bu kaynakların alkali değerlerini yükseltmektedir. Barajlarda meydana gelebilecek taşma durumunda koloidal haldeki kırmızı çamur yüzeysel sulara karışarak pH, renk, alkalinite vb. değerlere etki etmekte ve su kalitesini olumsuz etkilemektedir. İçerdiği ağır metaller, kanserojen elementler ve yüksek pH değeri ile su ekosistemi zarar vererek canlı yaşamı imkansız hale getirebilmektedir.

Öte yandan barajlarda depolanan kırmızı çamur kütlelerinin yüzeyi doğal faktörler nedeniyle kurumakta ve toz haline geçerek havaya karışmaktadır. Havada bulunan kirleticiler rüzgarlar ve yağışla geniş alanlara yayılabilir. Solunum yolu ile canlı vücuduna alınan zararlı kimyasallar solunum yolu rahatsızlıklarına hatta kanser gibi ciddi sağlık problemlerine sebep olabilmektedir.

Gerek sızıntı ve taşkınlarla gerekse yağışlarla taşınan kırmızı çamur partikülleri toprağa karışarak tarım alanlarının verimini düşürmekte ve tarımsal üretim imkanlarını ortadan kaldırmaktadır.

Günümüzde kırmızı çamurun çevreye olan etkisi gözle görünür boyutlara ulaşmıştır. Yakın zamanda meydana gelen çevresel kazalar durumun ciddiyetini bir kez daha gözler önüne sermektedir.

Başkent Budapeşte'nin 160 km güneyinde yer alan Ajkai Alüminyum Rafinerisi'nde meydana gelen kaza sonucu en az 1 milyon metreküp zehirli kırmızı çamur 40 kilometrekarelik bir alana yayılmıştır. Yaşanan atık seli sonucunda 4 kişi hayatını kaybetmiş, 120'den fazla kişi ise yaralanmıştır. Alüminyum üretim aşamasında kullanılan yöntemler nedeniyle ciddi miktarda demir, kadmiyum, arsenik, kurşun ve krom gibi ağır metaller, radyoaktif maddeler ve yüksek pH değerine sahip atıklarla kirlenen Marcal Nehri çevresinde büyük bir çevre felaketi yaşandığı gözlemlenmiştir. Nehirdeki canlı yaşamı sona erdiği ve akarsu havzasında canlı yaşamının uzun bir süre boyunca mümkün olamayacağı uzmanlarca belirtilmektedir. Yedi bin insanı doğrudan etkileyeceği tahmin edilen felaketin ardından 4 ayrı yerleşimden 390 kişi tahliye edildi (<http://haber.sol.org.tr/dunya/macaristanda-korkunc-cevre-felaketi-34253>).

Bu gelişmeler üzerine kırmızı çamur atığının yönetimi konusunda gerekli çalışmaların bir an önce başlatılması gerektiği anlaşılmıştır. Çevresel riskleri en aza indirecek ya da tamamen ortadan kaldıracak yöntemler araştırılmaktadır. Öncelikle yapılması gereken alüminyum üretim sektöründe geliştirilecek yeni teknolojilerle atık miktarını en aza indirmekten geçmektedir. Sonrasında ise oluşan atığın tekrar kullanım olanaklarının değerlendirilmelidir. İçerisinde birçok değerli metal ve bileşikler içeren kırmızı çamurun geri kazanımı ülke ekonomisi ve atık miktarının azaltılması açısından önemli avantajlar sağlayacaktır.



(a)



(b)

Şekil 1.14. Kırmızı çamur barajında meydana gelen patlama ve etkileri (a, b) (<http://haber.sol.org.tr/dunya/macaristanda-korkunc-cevre-felaketi-34253>).

1.4 Amaç ve Motivasyon

(Bölüm yeni eklendi)

1.4.1 Amaç

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi atık sularında bulunan ve alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılması gereken İndigo Blue GLF boyar maddesinin, kırmızı çamur kullanılarak atıksulardan adsorpsiyonu kesikli sistem üzerinde yapılan deneylerle incelenecektir.

Adsorpsiyon çalışmalarında, herhangi bir kimyasal işlem uygulanmayan ham haldeki kırmızı çamur (HKÇ) ve ham kırmızı çamurun laboratuvar ortamında ozon ile aktive edilmesi sonucu elde edilen ozon aktiviteli kırmızı çamur (OAKÇ) kullanılacaktır.

Ham kırmızı çamur ozon ile aktive edilerek, sentetik İndigo Blue GLF Tekstil boyasının adsorban madde üzerine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon veriminin arttırılması amaçlanmıştır.

Ozon aktivasyonunun adsorpsiyon verimine etkisinin inceleneceği çalışmada; adsorban madde miktarı ve adsorban-adsorbat temas süresinin adsorpsiyon işlemine etkisi belirleyici parametreler olarak incelenecektir.

Adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon izoterm modelleri elde edilecek ve adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu araştırılacaktır.

Deneyisel veriler kullanılarak Tüm bu işlemler sonucunda seçilen adsorban maddenin sentetik İBTB'ninsulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında uygulanabilir bir adsorban olup olmadığı belirlenecektir.

1.4.2 Motivasyon

Alıcı ortama deşarj edilen atıksular, bünyesinde barındırdığı, suya renk veren kimyasallar nedeniyle alıcı ortamın ışık geçirgenliğini azaltarak sucul ekosistemde yer alan canlıların fotosentetik aktivitelerini olumsuz yönde etkilemektedir (Özyay, 2012).

Tekstil endüstrisinde kullanılan İndigo Blue GLF boyar maddesinin, sucul ekosistemlerde bulunan organizmaların bünyesinde birikmesi, dolaylı yollarla toksik ve kanserojenik etkilere sahip ürünlerin meydana gelme olasılığını arttırmaktadır. Bu nedenle tekstil endüstrisi atıksuları, içeriğinde barındırdığı boyarmadde varlığı nedeniyle ekolojik açıdan renk giderim proseslerini zorunlu kılmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Tekstil endüstrisi atıksularında bulunanİndigo Blue GLF boyar maddesinin sucul ortamlara deşarj edilmeden önce atıksulardan uzaklaştırılması çevre ve insan sağlığı açısından gereklilik arz etmektedir.

Tekstil endüstrisi atıksuların arıtılmasında çoğunlukla adsorban olarak yüksek verim değerleri elde edilebilen toz haldeki veya granüler yapıdaki aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak aktif karbon pahalı ve elde edilmesi zor bir adsorbandır.

Bu çalışmada, aktif karbona göre eldesi daha kolay ve ucuz bir adsorban olan kırmızı çamur, ozon ile aktive edilerek adsorpsiyon verimi arttılacak ve elde edilen malzemenin, endüstriyel atıslulardan renk gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılacaktır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Endüstriyel Atıksu Arıtımında Yenilikçi Yaklaşımlar

İlk çağlardan bu yana insanlar gerçekleştirdikleri faaliyetler sonucu oluşan atıklarını yaşam alanlarından uzaklaştırmaya çalışmıştır. İlerleyen zamanlarda ise bu atıkların yaşanılan çevreden uzaklaştırılmasının, atık sorunun çözümü için yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Çünkü bu atıkların toprak, su, hava gibi doğal bileşenleri kirletmeye devam etmekte ve kullanılan kaynakları olumsuz etkilemekte olduğu görülmüştür. Böylece bu atıklardan birisi olan atıksuların alıcı ortamı kirletmeden verilmesinin gerekliliği anlaşılmış ve arıtma kavramının ilk temelleri atılmıştır (Yıldız vd., 2013).

Doğal arıtma sistemlerinin kullanılmasıyla başlayan gelişim fiziksel arıtma, aktif çamur sistemleri, anaerobik arıtma, ileri arıtma, membran sistemler ve ileri oksidasyon sistemleri ile devam etmiştir. Günümüzde atıksuların arıtımında, atıksuyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri dikkate alınmak şartıyla faaliyetin gerçekleştirildiği ortamın özelliklerine göre en iyi verimin sağlanabileceği arıtma teknolojileri seçilmektedir. Atık suların arıtılması ve sonrasında alıcı ortama deşarj edilmesi sağlanmaktadır. Bir yandan çevreye zarar vermeden atık suların uzaklaştırılması sağlanırken diğer taraftan daha verimli ve daha ekonomik sistemlerin arayışına devam edilmektedir (Yıldız vd., 2013).

Ekici (2007), zirai bir atık olan kayısı çekirdeği kabuğundan karbonizasyon prosesi kullanılarak elde edilen aktif karbonun, sulu çözeltilerden bakır (II) adsorplama kapasitesini incelemiştir. 600 °C'de karbonize edilen 342,1048 m²/g BET yüzey alanına sahip aktif karbonun kullanılmıştır. Deneysel çalışma sonrasında; optimum pH değeri 6, optimum absorbent dozu ise 5 g/L olarak belirlenmiştir. 100 ml hacimli, 30 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltide yapılan deneyde, 25 °C'de bakır iyonlarının % 99,02 oranında giderildiği sonucuna varılmıştır. Böylece ülkemizde katı yakıt olarak kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun daha ekonomik şekilde değerlendirilebileceği kanısına varılmıştır.

Çok yaygın olarak kullanılan bir madde olan bakırın aşırı dozda alınması, kişilerde mukozal tahrişe, merkezi sinir sisteminde tahribatlara, karaciğer ve akciğerde dokusal değişimlere ve bunun gibi birçok rahatsızlığa neden olabilir (Ekici, 2007).

Aysan (2014), doğal bir materyal olan “Şabazit” mineralinin, sulu çözeltilerden Nikel (II) ve Krom (VI) toksik ağır metal iyonlarını adsorplama kabiliyeti incelemiştir. Çalışmasında, Krom (VI) ve Nikel (II) giderimi üzerine adsorban miktarı, pH, sıcaklık, temas süresi ve giriş konsantrasyonunun etkisi incelemiş ve optimum değerler elde etmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en iyi giderim Cr (VI) iyonu için; 20 g/L adsorban dozunda, 200 rpm karıştırma hızında, pH: 3'te, 100 mg/L giriş konsantrasyonunda ve 120 dakika denge süresinde % 79 giderim verimi elde edilmiştir. Nikel (II) iyonu için; 1,5 g/L adsorban dozunda, 200 rpm karıştırma hızında, pH: 8'de, 100 mg/L giriş konsantrasyonunda ve 90 dakika denge süresinde % 75 giderim verimi elde edilmiştir.

Toprak (2010), yaptığı çalışmada, antep fıstığı kabuğunu işleyerek elde etmiş olduğu adsorban malzeme ile tekstil endüstrisinde kullanılan Reactive Red 198 adlı boyar maddenin adsorpsiyon şartlarını araştırmıştır. Optimum deneysel şartları belirlemek için Taguchi metodunu kullanmıştır.

Çalışması sonucunda; 20 °C sıcaklık değerinde, 100 mg/L adsorban dozunda, 10 dakikalık temassüresinde, 100 dev/dk karıştırma hızında, 25 mg/L adsorban konsantrasyonunda, pH: 2 değerinde ve 0,025 ila 0,25 mm arasındaki adsorbant büyüklüğünde % 88'lik giderme verimi elde edilmiştir (Toprak, 2010).

Eryılmaz (2010), çevresel etkileri bakımında negatif sonuçlar doğurabilen ağır metal ve boyarmaddelerin sulu çözeltilerden, biyokütleden elde edilen aktif karbonlar kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimini incelemiştir. Aktif karbonların hazırlanmasında biyokütle olarak tarıma elverişli olmayan alanlarda ve kıraç arazilerde kendiliğinden bol miktarda yetişmekte olan sütlegen bitkisi (*Euphorbia rigida*) kullanmıştır. Talaş halindeki bitki kütlece 1:1 oranında çinko klorür ($ZnCl_2$) ile karıştırılmış ve 24 saatlik aktivasyon sürecine tabi tutulmuştur.

Ardından karışım süzölmüş arta kalan katı kısım küle fırınına konulmuş ve 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'de 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Sütleğen bitkisinin çinko klorür (ZnCl₂) ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon kullanılarak ağır metal olan kurşun iyonunun (Pb⁺²) giderimi incelenmiştir. Sulu çözeltilerden Pb⁺² iyonu giderimin çalışmalarında deneyler 50-300 mg/L başlangıç derişimlerinde, 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda ve 0,8 g/L aktif karbon derişiminde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada 50 °C'de 50 ppm başlangıç derişiminde 61,5 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve %98 giderim verimine ulaşılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılmış olan çalışma sonuçları değerlendirildiğinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim oranlarında da artış olduğu görölmüştür. Başlangıç Pb⁺² iyonu derişiminin artması ile adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır.

Özyay (2012) doğal bir malzeme olan kabak çekirdeği kabuğu kullanarak gerçekleştirdiği tez çalışmasında, sentetik tekstil boyar madde olan Bomaplex Blue CR-L'nin adsorpsiyonunu kesikli sistemde incelenmiştir. İncelemesinde stok boya çözeltisi olarak 1000 mg/L'lik çözelti kullanmıştır. Çalışılacak Bomaplex Blue CR-L çözeltisini bu stoktan seyreltilerek hazırlamıştır.

Çalışmada iki tip adsorban kullanılmıştır. İlk olarak kabak çekirdeği kabuğu hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Kabak çekirdeği kabuğu birkaç kez kaynar su ile yıkanmış sonra distile sudan geçirilerek 70 °C de 24 saat kurutulmuş ve 0,5-1 mm büyüklüğünde parçalanmıştır. İkinci olarak ise kabak çekirdeği kabuğu aktifleştirilerek kullanılmıştır. Aktifleştirme için; kabak çekirdeği kabuğu musluk suyu ile birkaç kez yıkanmış, 105 °C'de 4 saat bekletildikten sonra kuruyan kabuk (ağırlıkça % 85) fosforik asitte ağırlıkça kabuk/ asit oranı 1'e 1 oranında doyurularak 500 °C'de 1 saat fırında bekletilmiş, sıcak distile su ile pH: 6 olana kadar yıkanmış ve 0,045–0,150 mm aralığında öğütölmüştür (Özyay, 2012).

Sonuç olarak hem saf kabak çekirdeği kabuğu hem de aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu kullanımında optimum şartlar (pH<3, adsorbent dozu 1 gr adsorban/100 ml atıksu, karıştırma hızı 200 devir/dak) sağlandığında saf kabak çekirdeği için verim % 70, aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu için %85 olarak elde edilmiştir (Özyay, 2012).

Büyükada (2015), çalışması kapsamında, laboratuvar ortamında hazırlanmış reaktif boyarmadde sulu çözeltisinin adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri kullanılarak soya küspesi ile renksizleştirilmesini incelemiştir. Çalışma sonucunda, 250 mg/L başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda, 20 °C’de, 2 g/L adsorban konsantrasyonunda ve dört saatlik reaksiyon süresi sonunda; % 88 renksizleştirme verimi elde edilmiştir.

2.1.1 Kırmızı Çamur Atığının Atıksu Arıtımında Kullanılması

Akgül (2015), modifiye edilmiş Asit Aktiviteli Kırmızı Çamur ile sentetik sulu çözeltilerden selenyum giderimi üzerine çalışmıştır. Sodyum selenit ve sodyum selenat tuzları kullanılarak distile ve deiyonize su ile 100 mg Se/L konsantrasyonlu selenyum stok çözeltisi hazırlanmış ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ara çözeltiler (1000 µg/L Se) bu stok çözeltilerden seyreltilerek kullanılmıştır. Asit aktiviteli kırmızı çamurlar asit aktivasyonu-ısı ile bir dizi kimyasal ve fiziksel işleminden geçirilerek kullanılacak absorbanlar hazırlanmıştır. Asit aktivitesi ile kırmızı çamurun adsorpsiyon kapasitesi artırılmıştır. Çalışma sonucunda % 99 verimle 10 µg/L çıkış selenyum konsantrasyonuna ulaşılmıştır.

Acar (1997), bayer prosesi sonucu oluşan atık kırmızı çamurun değerlendirilmesi üzerine yaptığı çalışmada, kırmızı çamurun absorban ve flokülant özelliklerini kullanarak sulu atıklardan Bakır (Cu), Nikel (Ni) ve Kadmiyum (Cd) iyonlarının giderimi üzerine incelemeler yapmıştır.

Laboratuvar ortamı yapılan deneylerde 50 mg/L ve aşağı derişimlerdeki Cu, Ni, Cd iyonları kırmızı çamur tarafından tutularak daha düşük derişimlere düşürülmüştür. 50 ppm’lik 25 ml Cu, Ni ve Cd çözeltileri 0,5 gr kırmızı çamur ile muamele edilmiştir. Muamele edilen çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdından geçirildikten sonra süzüntü atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazı ile Cu, Ni, Cd tayinleri yapılmıştır. 600 dk muamele sonucunda 0,755 mg Ni, 1,192 mg Cd ve 1,244 mg Cu tutulmuştur. Çalışma sonucunda % 60,40 Ni, % 95,36 Cd ve % 99,52 Cu giderim verimleri elde edilmiştir (Acar, 1997).

Büker (2014), Remazol Blue RR (RB) boyarmaddesinin modifiye edilmemiş alüm çamuru (AÇ) ve katyonik sürfaktan ile modifiye edilen alüm çamuru (M-AÇ) tarafından giderimini kesikli sistemde çalışmıştır. Kullanılan yüzey aktif madde heksadesil trimetil amonyumdur (HDTMA). RB'nin modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş alüm çamuru adsorpsiyonuna, pH'ın, temas süresinin, sıcaklığın, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun, tuzluluk etkisi ve adsorban dozajının etkileri araştırılmıştır. Alüm Çamuru (AÇ) için optimum temas süresi 90 dk., modifiye edilmiş alüm çamuru (M-AÇ) için temas süresi 60 dk. olarak seçilmiştir. Başlangıç RB konsantrasyonunun, sıcaklığın ve adsorban dozajının artmasıyla, alüm çamurunun ve modifiye alüm çamurunun adsorpsiyon kapasiteleri artmıştır. 30 g/L AÇ, 240 dakikalık temas süresi ve 150 rpm çalkalama hızında AÇ ile sentetik atıksudan RB giderim verimi % 54,36, gerçek atıksuda ise RB giderim verimi % 49,4 bulunmuştur. 5 g/L M-AÇ, 240 dakikalık temas süresi ve 150 rpm çalkalama hızında M-AÇ ile sentetik atıksudan RB giderim verimi % 94,45, gerçek atıksuda ise RB giderim verimi % 73,98 olarak bulunmuştur.

2.1.1.1 Kırmızı Çamur Atığının Diğer Kullanım Alanları

Kırmızı çamur, bir taraftan bünyesinde barındırdığı toksik maddeler, kanserojen elementler, yüksek pH değerlikli bileşikler gibi kirleticiler nedeniyle çevresel riskler oluşturan bir atıken diğer yandan içerdiği değerli elementler ve bileşenlere bağlı kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri sebebiyle geri kazanılması gereken önemli bir malzemedir. Çevresel risk yaratması, depolama güçlükleri, bertarafında karşılaşılan zorluklar ve atık olarak nitelendirilen bu malzemenin başka bir endüstride hammadde olarak kullanılabilme olasılığı geri kazanım ve değerlendirme konusunda birçok araştırma yapılmasına neden olmuştur. Son yıllarda yapılan araştırmalarda öncelikli hedef atık miktarını azaltmak ve halihazırda varolan atık stoğunu eritmektir. Sonrasında, atık bünyesinde bulunan değerli malzemelerin geri kazanılması veya başka bir endüstride hammadde yahut katkı malzemesi olarak kullanımın sağlanmasıdır. Bu çalışmalar daha çok inşaat, çimento, tuğla ve kiremit, seramik, yol yapımı, kimya, atıksu arıtımı, plastik ve kauçuk, atık yönetim endüstrisi vb. alanlarında yoğunlaşmıştır.

Kavas (1997), alüminyum üretim tesisi atığı olan kırmızı çamur ve bor endüstrisi atığı olan bor atıklarını kullanılarak kaliteli yapı malzemesi üretimi üzerine araştırmalar yapmıştır. Deneyler, atık malzemeler belli oranlarda karıştırarak yürütülmüş ve tuğla üretimine elverişliliği denenmiştir. Çalışma sonucunda Seydişehir atık kırmızı çamuruna Kırka bor türevleri tesisi atıklarından d.s.m elek üstü atığı ilave edilerek kaliteli yapı malzemesi elde edilmiş ve yapılan deneyler sonucunda tek başına kırmızı çamur ve tuğla toprağı kullanılarak imal edilen numunelere göre daha üstün özellikler kazandığı görülmüştür.

Kırmızı çamurun kauçuk üretiminde kullanılabilirliği üzerine yapılan bir araştırmada, 1 kg kırmızı çamur kurutulduktan sonra 6,35 kg % 6,5'luk sulu HCl ile 90 °C de 30 dk ısıtılmıştır. Meydana gelen atıktan ısıtma ile Fe₂O₃ pigmenti hazırlanmıştır. Pigmentin süzülerek ayrılmasından alümina, silika ve az miktarda Fe₂O₃ içeren filtrat ile 110 °C da kurutulmuş öğütülerek kauçukla karıştırılmış ve güçlendirilmiş kauçuk üretilmiştir (<https://www.frmtr.com/kimya/1345185-kirmizi-camur.html>).

Çimento, kalitesine bağlı olarak yüksek veya düşük oranlarda Fe₂O₃ ihtiva eder. Bilinen çimento üretiminde, Fe₂O₃ miktarı, % 1-2 oranında pirit sinteri ilavesiyle şarj edilir. Alümina üretiminden elde edilen kırmızı çamur pirit sinterinin yerine kullanılır. Kırmızı çamur % 30 oranında nem filtre etmekte ve bu malzeme çimento üretiminde 30-45 kg çamur/ton çimento olarak kullanılmaktadır (Acar, 1997).

Kırmızı çamurdan tuğla yapım tekniğı üzerinde ilk kez Almanya'da çalışılmıştır. Metot bir tuğla fabrikasında yıllardan beri uygulanmaktadır. Tuğlaların mukavemeti normal yollardan yapılanlarınkini geçmiş olup yüksek binaların inşaatında bile kullanılmaktadır. Kırmızı çamur aynı zamanda hafif inşaat malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Bunun dezavantajı kırmızı çamurun nakliye masrafıdır. Kırmızı çamur ekilebilir toprağın ıslahında da kullanılabilir. Bu konuyla ilgili yapılan testler başarılı olduysa da çamurun nakliye masrafı bu tür uygulamayı mümkün kılmamaktadır. Kırmızı çamur yol inşaatında dolgu malzemesi olarak ve bütümlü yapıştırıcı üretiminde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Acar, 1997).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada kullanılan kırmızı çamur, ETİ Alüminyum A.Ş. Seydişehir Entegre Tesisleri kırmızı çamur barajlarından temin edilmiştir. Kırmızı çamur, alüminyum üretim aşamalarından birisi olan alümina üretiminin gerçekleştirildiği Bayer Prosesi sırasında oluşmakta ve atık kırmızı çamurlar sızdırmaz çamur barajlarında muhafaza edilmektedir.

Çevresel risk yaratması, depolama güçlükleri, bertarafında karşılaşılan zorluklar ve atık olarak nitelendirilen bu malzemenin başka bir endüstride hammadde olarak kullanılabilme olasılığı geri kazanım ve değerlendirme konusunda birçok araştırma yapılmasına neden olmuştur.

Son yıllarda yapılan araştırmalarda öncelikli hedef atık miktarını azaltmak ve halihazırda varolan atık stoğunu eritmektir. Sonrasında, atık bünyesinde bulunan değerli malzemelerin geri kazanılması veya başka bir endüstride hammadde yahut katkı malzemesi olarak kullanımının sağlanmasıdır. Bu çalışmalardan bir tanesini de endüstriyel atıksuların arıtımı oluşturmaktadır.

Yapılan deneysel çalışmalar, tekstil atıksuları kirletici parametrelerinden birisi olan renk parametresinin, adsorbant olarak kırmızı çamur kullanılması suretiyle atıksulardan gideriminin incelenmesi, giderim verimine adsorbant dozu ve uygulama süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Laboratuvar ortamlı gerçekleştirilen çalışmalarda, adsorbant olarak herhangi bir aktifleştirme işlemi uygulanmamış olan Ham Kırmızı Çamur (HKÇ) ve Ozon Aktiviteli Kırmızı Çamur (OAKÇ) kullanılmıştır. Adsorbsiyon işleminin uygulanacağı atıksu numunesi, toz haldeki İndigo Blue GLF Tekstil Boyası (İBTB)'nin distile su (DS) ile seyreltilmesi suretiyle sentetik yollarla elde edilmiştir.

Kırmızı çamuru modifiye etmek amacıyla ozon ile havalandırma işlemi uygulanmıştır. Adsorpsiyon verimleri arasında karşılaştırma yapmak amacıyla HKÇ kullanılmıştır.

Elde edilen sentetik atıksu çözeltisinden, HKÇ ve OAKÇ ile boyar madde giderim yüzdesi (%) aşağıda verilen eşitlikten faydalanarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad (3.1)$$

C_0 : Adsorpsiyon uygulanacak çözeltinin başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C : Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

HKÇ ve OAKÇ adsorbanlarının adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonu matematiksel olarak ifade edecek olursak;

$$q_e = V (C_0 - C) / m \quad (3.2)$$

q_e : Birim adsorban tarafından adsorbe edilen adsorbat madde miktarı (mg/g)

C_0 : Adsorpsiyon uygulanacak çözeltinin başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C : Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

V : Numune hacmi (L)

m : Kullanılan adsorban miktarı (g)

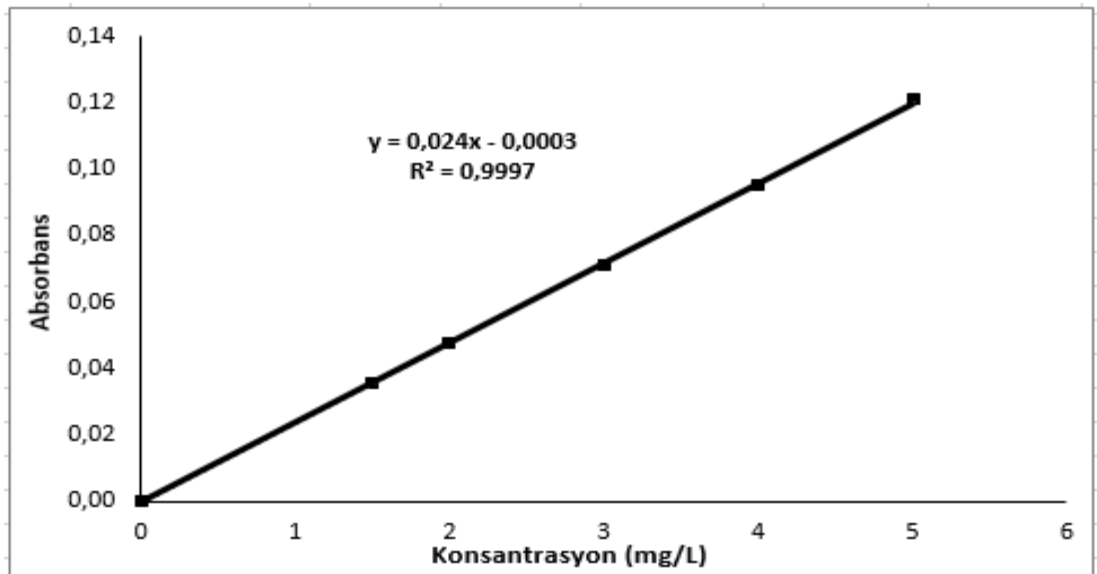
Adsorpsiyon işleminde q_e değerinin büyük olması, adsorban olarak kullanılan malzemenin adsorplama veriminin yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Toprak, 2010).

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar

Renk giderimi analizleri, maksimum adsorbsiyon değerinin elde edildiği dalga boyunda spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Ölçümlerde Şekil 3.1’de görülen UV spektrofotometre (Hach 2000) cihazı kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sırasında, İndigo Blue GLF boyar maddesinin senetik çözeltideki konsantrasyon değerlerinin belirlenebilmesi için kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Bu amaçla, uygun dalga boyu taraması yapılmış, maksimum absorbans değeri olan 614 nm’de, hazırlanan İBTB çözeltilerinin absorbans değeri ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil3.2). ISOLAB dijital pH-metre ile pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. UV spektrofotometre (Hach 2000) cihazı.



Şekil 3.2. İndigo Blue GLF kalibrasyon grafiği.

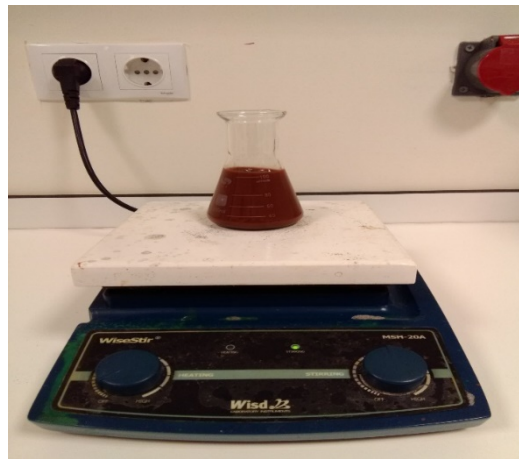
Kırmızı çamurun ozon ile aktivasyonu Şekil 3.3'te görülen OXYTIME JF 5 marka Oksijen Konsantratörü ile sağlanmıştır. Ozon ile aktivasyon işlemi çeker ocakta gerçekleştirilmiştir.

Ozon üretim prosesi; oksijen molekülündeki oksijen-oksijen çift bağı bozarak oksijen molekülünün kararsız iki oksijen atomuna ayrılması ve ayrılma işlemi sonucu oluşan reaktif oksijen atomlarının, ozonu oluşturmak üzere ortamda bulunan diğer bir oksijen molekülü ile reaksiyona girmesi prensibine dayanmaktadır (<http://www.opalsu.com.tr/ozon.php?ozon=ozonuretimi&menu=ozonmenu>).



Şekil 3.3. OXYTIME JF 5 oksijen konsantratörü.

HKÇ ve OAKÇ'un kurutularak adsorpsiyona hazırlanması aşamasında 105 °C sıcaklık ayarlı tük kullanılmıştır. Sentetik İBTB çözeltisinin adsorbant ile karışımının sağlanması amacıyla kullanılan Şekil 3.4'de görülen WiseStir MSH-20A marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.4. WiseStir MSH-20A marka manyetik karıştırıcı.

Bu cihazlara ek olarak 1000 ml'lik beher, balon joje, 100 ml'lik erlenmayer, 10 ml'lik pipet ve 15 ml hacimli deney tüpleri kullanılmıştır.

Adsorbsiyon işlemi sonrası oluşan çözeltinin süzülmesi amacıyla 0,45 µm gözenek çaplı disk filtreler (Şekil 3.5) kullanılmıştır.



Şekil 3.5. 0,45 µm gözenek çaplı disk filter.

3.2 Kullanılacak Adsorbanlar ve Çözeltiler

3.2.1 Ham Kırmızı Çamurun Hazırlanması

ETİ Alüminyum A.Ş. Seydişehir Entegre Tesisleri kırmızı çamur barajından temin edilen kuru toz halindeki ham kırmızı çamur atığından, adsorpsiyon prosesinde kullanılmak üzere beher yardımıyla 300 ml çamur numunesi alınmıştır. Alınan numune pH değerinin, ham halde yaklaşık 13 seviyesinde olduğu tespit edilmiştir.

Ham kırmızı çamur pH değerinin, nötr pH değeri olan 7 seviyesine getirilmesi amaçlanmıştır. Çalışılan adsorbanın renk giderimi üzerine etkisinin daha net görülebilmesi için alınan numuneye herhangi bir kimyasal ilavesi gerçekleştirilmemiştir. Bu sebeple numuneye, oda sıcaklığında DS ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Tekrarlanan yıkama işlemleri sonrasında ulaşılabilen nötre en yakın pH değeri, deneysel çalışmada kullanılacak değer olan 6,5 olarak belirlenmiştir. Ölçümler ISOLAB dijital pH-metre yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

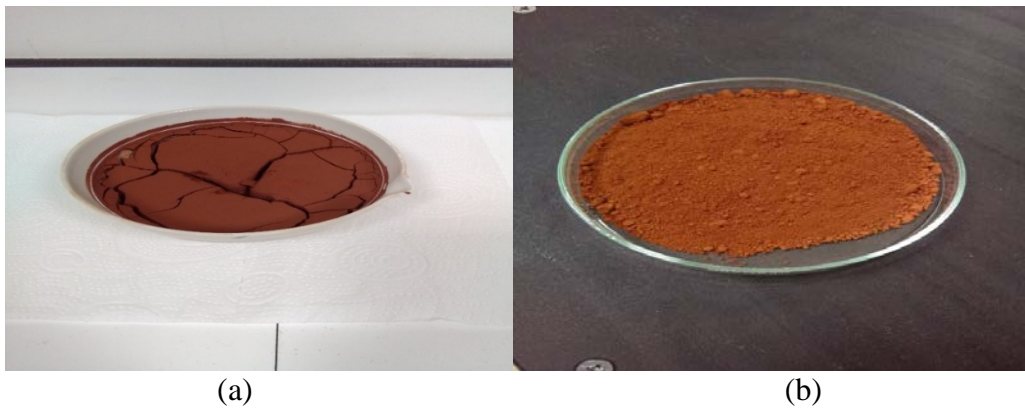
Bu amaçla alınan 300 ml numunenin üzerine 3000 ml'ye tamamlanacak şekilde DS ilave edilmiş, 10 dakikalık karıştırma işlemi sonrasında karışım Şekil 3.6'da görüldüğü şekilde çökelmeye bırakılmıştır.



Şekil 3.6. Ham kırmızı çamur yıkama işlemi (a), (b).

Değişken bekleme süreleri sonucu oluşan çökeltinin üst suyu süzülmüş, geriye kalan çökelti kısmı, istenilen pH değeri sağlanıncaya kadar aynı işlemlere tabi tutulmuştur.

Yıkama işlemi sonucu, yaklaşık pH değeri 6,5 seviyesine getirilen ham kırmızı çamur çözeltisi, üst süzüntü suyundan ayrıldıktan sonra porselen kapsül içerisine alınarak 105 °C'de 12 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi sonucu oluşan malzeme havan yardımıyla ezilerek toz haline getirilmiştir. Böylelikle ham halde ve ozonla aktivasyon işlemi sonrasında kullanılacak olan yaklaşık pH değeri 6,5 seviyesinde olan, kuru toz halindeki stok kırmızı çamur numunesi elde edilmiştir.



Şekil 3.7. Stok kırmızı çamur numunesi (a), (b).

3.2.2 Ozon Aktiviteli Kırmızı Çamurun Hazırlanması

Ozon ile aktive edilen kırmızı çamur, modifikasyon işlemine tabi tutularak yüzey alanının genişletilmesi ve adsorpsiyon kapasitesinin artırılması hedeflenmiştir. Uygulanan modifikasyon metoduyla HKÇ'un sulu çözeltilerden renk giderim kapasitesi arttırılacak ve elde edilen modifiye kırmızı çamurun adsorban olarak kullanılabilirliği belirlenmeye çalışılacaktır. Bu amaçla, HKÇ numunesine aşağıda belirtilen bir dizi işlem uygulanmıştır.

Hazırlanan HKÇ stok numunesinden ozon aktivasyonu için kullanılacak olan 50 gr kırmızı çamur hassas terazi yardımıyla tartılarak alınmış ve tartılan miktar 1000 ml hacimli behere koyularak üzeri DS ile 500 ml'ye (100 gr/L çözelti) tamamlanmıştır.

Elde edilen HKÇ çözeltisi çeker ocak içerisinde 180 dakika boyunca ozon jeneratörüne bağlanarak 3 litre/dakika ozon beslemesi ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3.7). Aktivasyon işlemi süresince karışımın homojen dağılması amacıyla 200 rpm karıştırma hızına ayarlı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Ham kırmızı çamurun ozon ile aktivasyonu işlemi.

Aktivasyon işlemi sonrasında OAKÇ çözeltisi 105 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi sonucu oluşan malzeme havan yardımıyla ezilerek toz haline getirilmiştir. Böylelikle ozonla aktivasyon işlemi sonrasında kullanılacak olan pH değeri yaklaşık 6,5 seviyesinde, kuru toz halindeki OAKÇ numunesi elde edilmiştir.

3.2.3 Sentetik İBTB Stok Çözeltisinin Hazırlanması

DeneySEL adsorbsiyon çalışmalarında sentetik tekstil boyar maddesi olarak İndigo Blue GLF kullanılmıştır. Stok boya çözeltisi olarak 500 mg/L'lik 1 litre İBTB çözeltisi hazırlanmış olup deneylerde kullanılacak sentetik çözeltiler, stok çözeltiden gerekli seyreltme işlemleri yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen 5mg/L derişimli uygulama çözeltisiŞekil 3.9'da görölmektedir.



Şekil 3.9. 5 mg/L derişimli Sentetik İBTB çözeltisi.

3.3 Adsorpsiyonda Etkili Olan Faktörlerin Araştırılması

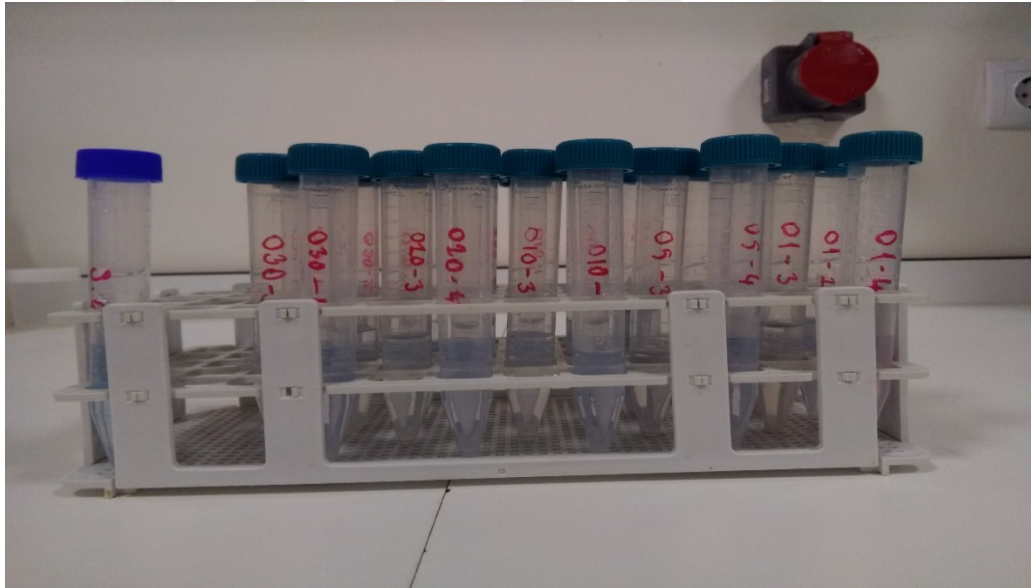
Yapılan deneySEL çalışmalar, tekstil atıksuları kirletici parametrelerinden birisi olan renk parametresinin, adsorban olarak kırmızı çamur kullanılması suretiyle atıksulardan gideriminin incelenmesi, giderim verimine adsorbant dozu ve uygulama süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

3.3.1 Boyar Madde Gideriminde Adsorban Miktarının Etkisi

İndigo Blue GLF boyar madde giderimine, uygulanan adsorban miktarının etkisini belirlemek amacıyla; değişik miktarlardaki (1, 2, 3 ve 4 g) adsorban maddeler erlenmeyer içerisine alınmış ve üzerine başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L olan İBTB stok çözeltisi ilave edilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Deney başlangıcında, adsorban olarak kullanılacak HKÇ stok malzemesinden erlenmeyer içerisine 1 g kırmızı çamur alınmış ve üzeri İBTB stok çözeltisi ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.

Hazırlanan HKÇ-İBTB çözeltisine oda sıcaklığında (25 °C), 200 rpm hızında karıştırma işlemi uygulanmıştır. Farklı karıştırma süreleri (1, 5, 10, 20 ve 30 dk) sonunda erlenmeyer içerisinden alınan çözeltiler 0,45 µm gözenek çaplı disk filtreler yardımıyla süzülerek 5 ml hacimli numuneler elde edilmiştir.



Şekil 3.10. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen 5 ml'lik süzüntü İBTB Çözeltileri.

Süzülen numunelerin absorbans değerleri, spektrofotometre kullanılarak 614 nmdalga boyunda ölçülmüştür.

Belirtilen işlemler, adsorpsiyon işleminde adsorban olarak kullanılacak olan OAKÇ için sırasıyla 2, 3 ve 4 g adsorban dozlarında aynı şekilde tekrarlanmıştır.

3.3.2 Boyar Madde Gideriminde Temas Süresinin Etkisi

Ham Kırmızı Çamur ve Ozon Aktiviteli Kırmızı Çamur' un sentetik çözültiden İndigo Blue GLF boyar maddesinin gideriminde adsorban olarak kullanılması durumunda uygulanacak temas süresinin adsorpsiyona etkisini belirlemek için aşağıdaki deney prosedürü uygulanmıştır.

Başlangıç konsantrasyonu 5mg/L, pH değeri 6,5 olan sentetik İBTB çözültisi, içerisinde 1g adsorban bulunan erleneaktarılmış ve çözülti hacmi 100 ml'ye tamamlanmıştır.

Hazırlanan adsorban-boyar madde çözültisine oda sıcaklığında (25°C), 200 rpm hızında manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karıştırma işlemi esnasında sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 30. dakikalarda çözültiden alınan numuneler 0,45 µm gözenek çaplı disk filtreler yardımıyla süzülerek 5 ml hacimli numuneler elde edilmiştir.

Yukarıda belirtilen işlemler, adsorpsiyon işleminde kullanılacak HKÇ ve OAKÇ için ayrı ayrı olmak üzere sırasıyla 1, 2, 3 ve 4 g adsorban dozlarında aynı şekilde tekrarlanmıştır.

Elde edilen numunelerin absorbans değerlerinin ölçümü, spektrofotometre cihazı kullanılarak 614 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, ETİ Alüminyum A.Ş. Seydişehir Entegre Tesisleri kırmızı çamur barajındantemin edilen toz haldeki kırmızı çamur atığının (HKÇ), laboratuvar ortamında gerçekleştirilen çalışmalar ile endüstriyel atıksulardan renk giderimi üzerine etkileri ve aktifleştirme işlemi uygulanarak modifiye edilmiş kırmızı çamur atığının (OAKÇ) arıtma verimine olan etkisi araştırılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda adsorban dozu ve temas süresinin renk konsantrasyonun giderimindeki belirleyici rolü incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen deney sonuçları ham kırmızı çamur ve ozon aktiviteli modifiye kırmızı çamur için sırasıyla Çizelge 4.1- 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. HKÇ ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deney sonuçları
(5 mg/L çözelti derişimi, pH: 6,5, 25 °C)

Adsorban Dozu (g)	Temas Süresi (dk)	C _o (mg/L)	C(mg/L)	Giderim Verimi (%)
1	1	5	3,59	28,10
	5	5	2,93	41,32
	10	5	2,80	43,80
	20	5	2,47	50,41
	30	5	2,14	57,02
2	1	5	3,47	30,58
	5	5	2,85	42,97
	10	5	2,39	52,06
	20	5	1,94	61,16
	30	5	1,65	66,94
3	1	5	3,38	32,23
	5	5	2,47	50,41
	10	5	2,27	54,54
	20	5	1,69	66,11
	30	5	1,52	69,42
4	1	5	3,38	32,23
	5	5	2,43	51,23
	10	5	2,10	57,85
	20	5	1,65	66,94
	30	5	1,48	70,24

Çizelge 4.2. OAKÇ ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deney sonuçları
(5 mg/L çözelti derişimi, pH: 6.5, 25 °C)

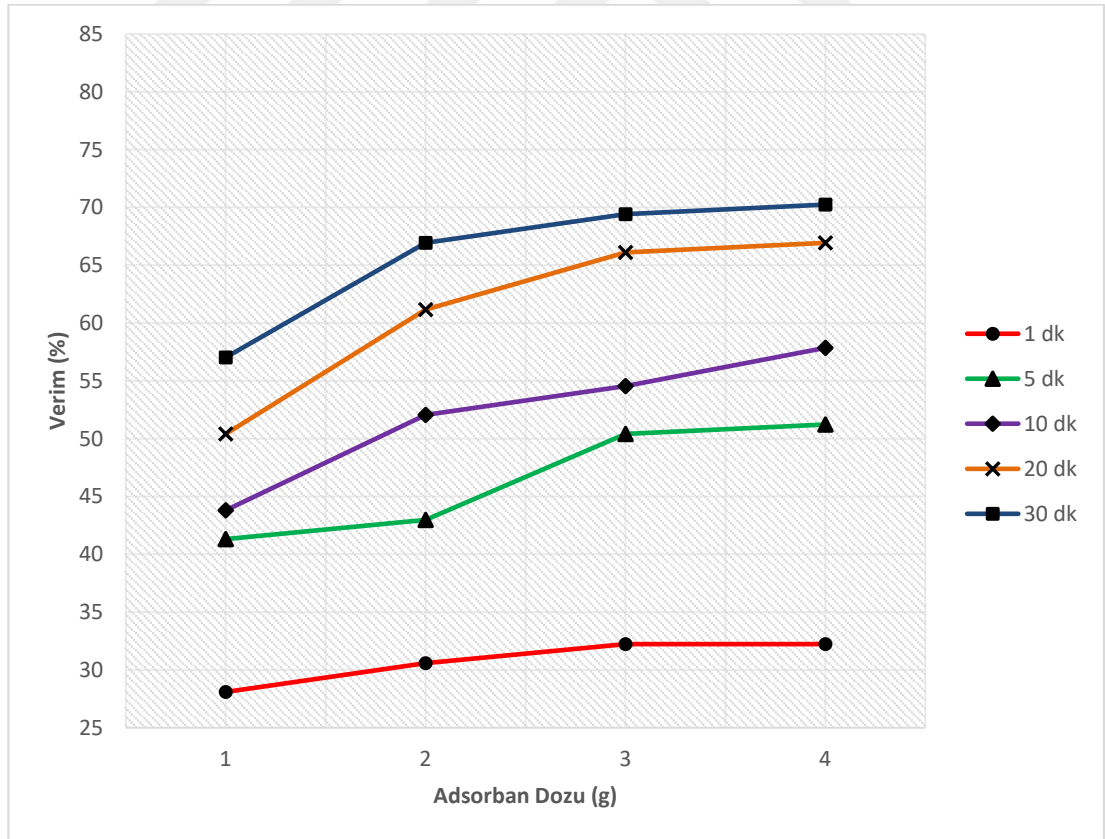
Adsorban Dozu (g)	Temas Süresi (dk)	C _o (mg/L)	C(mg/L)	Giderim Verimi (%)
1	1	5	3,42	31,40
	5	5	2,97	40,49
	10	5	2,64	47,10
	20	5	2,31	53,72
	30	5	2,10	57,85
2	1	5	3,26	34,71
	5	5	2,85	42,97
	10	5	2,39	52,06
	20	5	2,14	57,02
	30	5	1,57	68,60
3	1	5	3,18	36,36
	5	5	2,72	45,45
	10	5	2,14	57,02
	20	5	1,57	68,59
	30	5	1,15	76,86
4	1	5	2,60	47,93
	5	5	1,81	63,64
	10	5	1,44	71,07
	20	5	1,23	75,21
	30	5	0,95	80,99

4.1 İBTB'nın Ham Kırmızı Çamur ile Adsorpsiyonu

İndigo Blue GLF boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında, DS ile yıkanarak pH değeri 6,5 seviyesine indirilmiş toz haldeki kırmızı çamur (HKÇ) ve kırmızı çamurun ozon ile aktivasyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen modifiye kırmızı çamur (OAKÇ) kullanıldı.

4.1.1 Adsorban Dozunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi

Adsorban dozunun, renk adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemek amacıyla, 5 mg/L derişimli 100 ml sentetik İBTB çözeltisinin farklı miktarlarda (1, 2, 3 ve 4 g) adsorbanlarla adsorpsiyon işlemine tabi tutulduğu deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. HKÇ üzerine adsorpsiyonda adsorban dozunun etkisi (5 mg/L çözelti derişimi, pH: 6,5, 25 °C).

Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere, İBTB boyar maddesinin HKÇ üzerine adsorpsiyonu deneylerinde, kullanılan adsorban miktarı arttırıldığında adsorbe edilen adsorbat miktarının da artış gösterdiği belirlenmiştir. 30 dk temas süresinde 1 g/100 ml adsorban ilavesinde % 57,02 giderim verimi elde edilirken 4 g/100 ml adsorban ilavesinde bu değer % 13,22 artışla % 70,24’e yükselmektedir.

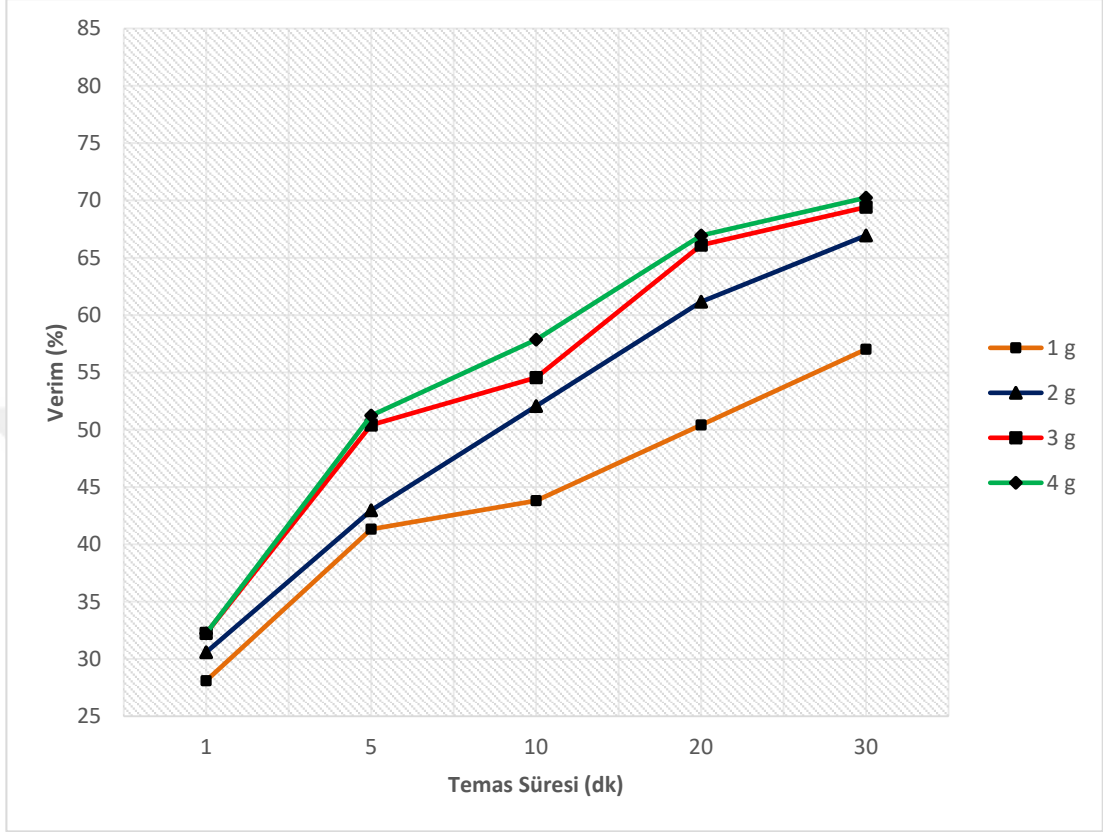
Aynı şekilde, Şekil 4.1’den de anlaşılacağı gibi, sırası ile 1, 5, 10, 20 ve 30 dakikalık temas sürelerinde, uygulanan adsorban dozu ile giderim verimin paralel bir şekilde arttığı görülmektedir.

Öte yandan, 3 g/100 ml adsorban dozundagiderim verimi % 69,42 iken 4 g/100 ml adsorban dozunda verimin yalnızca % 0,82 artışla % 70,24’e yükselmiş olup belirtilen dozlar arasında kayde değer bir artışın gerçekleşmediği görülmektedir. Maliyet açısından düşünüldüğünde HKÇ için 3 g/100 ml adsorban dozunun yeterli olacağı sonucuna varılmaktadır.

Adsorban dozu artışının, adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelendiğinde; adsorban madde miktarı arttırıldığında, 5 mg/L derişimli sentetik İBTB çözeltilisiiçerisinde bulunan boyar madde moleküllerinin, birim adsorban üzerine adsorpsiyonunun (q_e) adsorban dozuyla ters orantılı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. 1 g/100 ml adsorban dozu ve 30 dk karıştırma işlemi uygulandığında adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değeri 0,285 mg/g iken temas süresi değişmemek kaydıyla adsorban dozu değeri 4 g/100 ml’ye çıkarıldığında q_e değeri 0,088 mg/g seviyesine düşmüştür.

Adsorban olarak 4 g HKÇ kullanıldığında daha fazla boyar madde gidermesine karşın birim adsorban başına adsorblanan adsorbat miktarı azalmaktadır. Buna ek olarak çözeltiliye eklenen 1 g adsorbanın yüzey alanı 4 g adsorbana kıyasla daha küçük olduğu için boyar madde adsorpsiyonu az olmakla birlikte birim adsorban başına adsorbladığı adsorbat miktarı daha fazladır. Bu durum; boyar madde moleküllerinin adsorplanması aşamasında, çözeltide bulunan adsorbat madde miktarının sabit kalmasına karşın adsorban madde miktarının arttırılması ve bu nedenle adsorbanbaşına düşen adsorbat miktarı azalmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.2 Temas Süresinin Renk Giderimi Üzerine Etkisi



Şekil 4.2. HKÇ ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda temas süresinin etkisi (5 mg/L çözelti derişimi, pH: 6,5, 25 °C).

İBTB boyar maddesinin HKÇ üzerine adsorpsiyonu deneylerinde, temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisini incelemek amacıyla farklı adsorban dozları ilave edilen İBTB çözeltilerine 1, 5, 10, 20 ve 30 dk'lık karıştırma süreleri uygulanmıştır. Temas süresi arttıkça boyar maddelerin adsorban üzerindeki miktarının da artış gösterdiği belirlenmiştir. 4 g/100 ml adsorban ilavesinde 1 dakika sonunda adsorpsiyon verimi % 32,23 iken 30 dakika karıştırma işlemi uygulandığında bu değer % 70,24'e yükselmektedir. Çalışılan diğer adsorban dozları için de benzer artışlar görülmüştür.

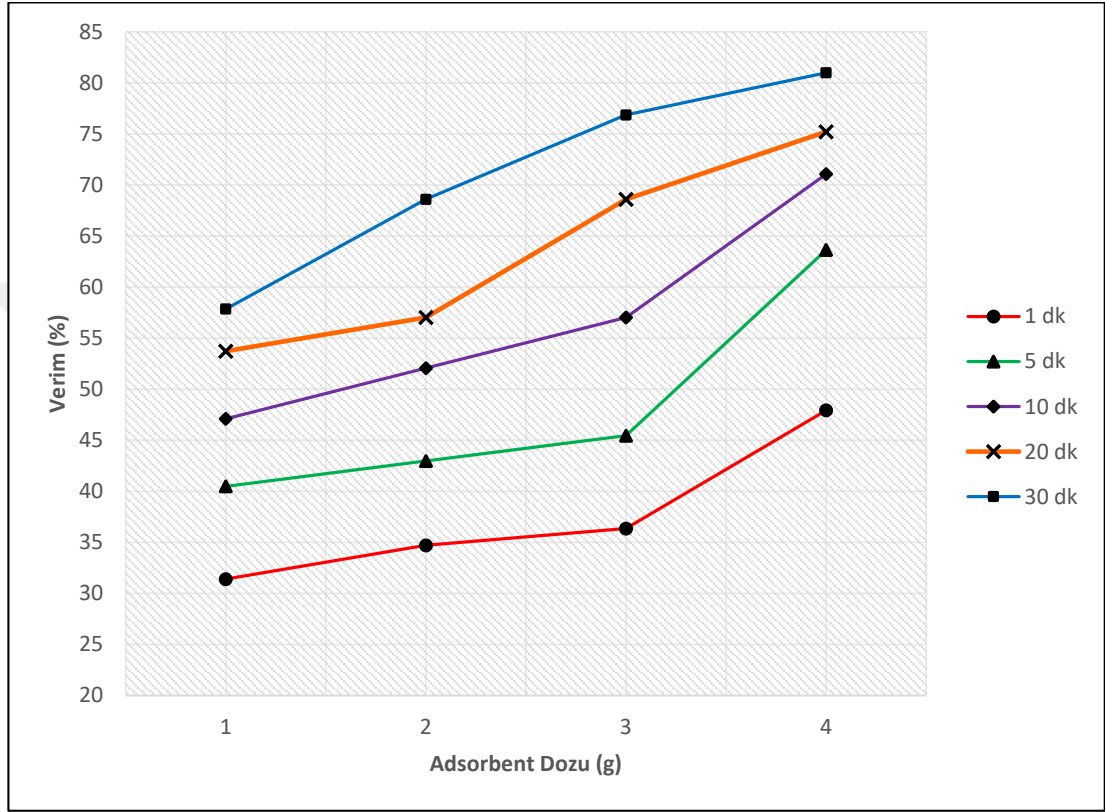
Çizelge 4.1 ve Şekil 4.2'den de anlaşılacağı üzere, HKÇ olarak kullanılan adsorbanın tüm aktif merkezleri adsorpsiyonun başlangıcında boş olduğundan İndigo Blue GLF boyar maddesi, hızlı bir şekilde ve kolaylıkla bu bölgelerde adsorblanmıştır. Birinci dakikanın sonunda çözeltilde kalan adsorbat konsantrasyonu 4 g/100 ml için 3,38 mg/L iken 5. dk'nın sonunda bu değer % 51,23 giderimle 2,43 mg/L'ye gerilemiştir. Adsorpsiyon işleminin 10. dakikasında, 5 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki İndigo Blue GLF tekstil boyası çözeltisi için giderim verimi % 57,85 değerine ulaşırken 20. dksonunda bu değer % 66,94 olmuştur. Adsorpsiyon işlemine devam edildiğinde giderim verimindeki artışın azalarak devam ettiği görülmüştür.

Bu durumun; adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin, adsorbat molekülleri tarafından hızlı bir şekilde kaplanarak zamanla azalması ve İndigo Blue GLF moleküllerinin adsorpsiyonun başlangıcındaki duruma kıyasla adsorbe olacak alan bulma olasılığının azalmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Eynur (2016), Kongo Kırmızısı boyar maddesinin, XAD-7 reçinesinin yüzeyine adsorpsiyonu ile sulu çözeltilerden giderimini incelediği çalışmada, ilk 30 dk sonunda adsorbe olmuş Kongo kırmızısı yüzdesi 10 mg/L için % 45,6 iken 60. dk'da % 65,21'e yükseldiği, 120. dk'da % 85,64 ve 180. dk'da % 94,36 olduğu belirlenmiştir. Kullanılan adsorban dozuna bağlı olarak adsorpsiyon işleminin ilk 30 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleştiği, ilerleyen süreçte ise adsorpsiyonun oldukça yavaş ilerlediğini gözlemlemişlerdir.

4.2 İBTB'nin Ozon Aktiviteli Kırmızı Çamur ile Adsorpsiyonu

4.2.1 Adsorban MiktarınınRenk Giderimi Üzerine Etkisi



Şekil 4.3. OAKÇ üzerine adsorpsiyonda adsorban dozunun etkisi (5 mg/L çözelti derişimi, pH:6,5, 25 °C).

İBTB boyar maddesinin OAKÇ üzerine adsorpsiyonu deneylerinde, 100 ml İBTB çözeltisine sırasıyla 1, 2, 3 ve 4 g adsorban ilave edildiğinde çözülden adsorbe edilen boyar madde miktarının adsorban dozuna bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. 30 dk temas süresinde 1 g/100 ml adsorban ilavesinde % 57,85 giderim verimi elde edilirken 4 g/100 ml adsorban ilavesinde bu değer % 80,99'a yükselmektedir. 1, 5, 10 ve 20 dk temas sürelerinde de benzer artışlar görülmektedir.

Aynı şekilde, Şekil 4.3'ten de anlaşılacağı gibi, sırası ile 1, 5, 10, 20 ve 30 dakikalık temas sürelerinde, uygulanan adsorban dozu ile giderim verimin paralel bir şekilde arttığı görülmektedir.

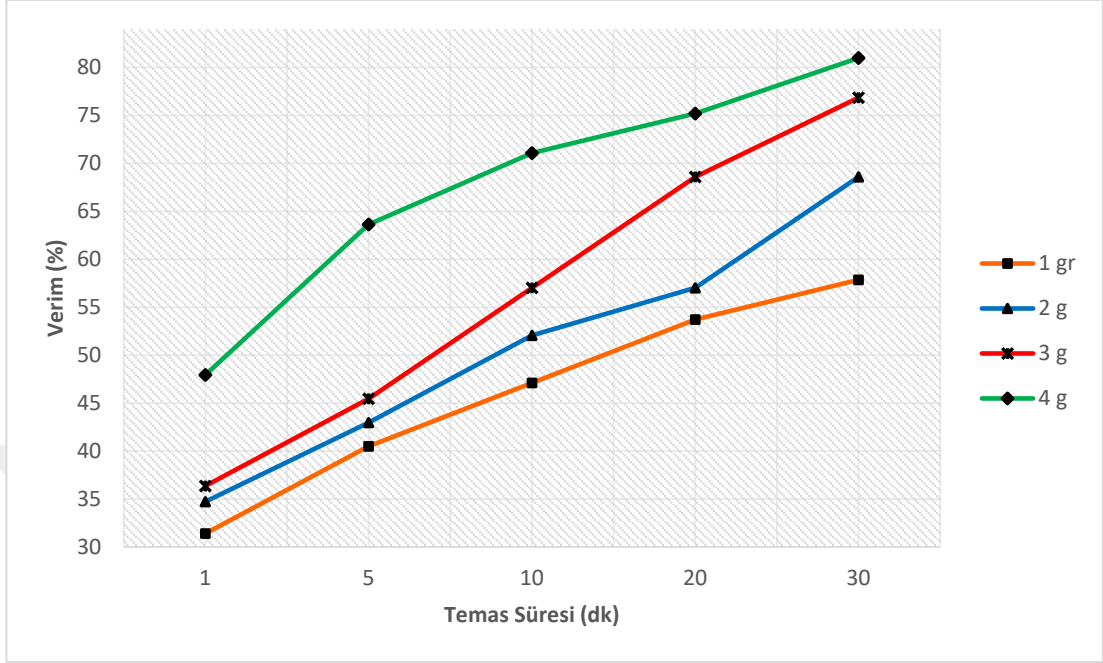
Bununla birlikte, 30 dakikalık uygulamalarda 3 gram ve 4 gramlık adsorban dozları arasında % 4,13'lük ihmal edilebilir bir giderim verimi farkı ortaya çıkmaktadır. Maliyet açısından düşünüldüğünde OAKÇ için 3 g/100 ml adsorban dozunun sulu çözeltilerden renk giderimi için yeterli olacağı sonucuna varılmaktadır.

Ozon aktiviteli kırmızı çamur ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, adsorban dozu artışının, adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelendiğinde; HKÇ deneylerine benzer şekilde (q_e) değerinin adsorban miktarı artışıyla azaldığı görülmektedir.

1 g/100 ml adsorban dozu ve 30 dk karıştırma işlemi uygulandığında adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değeri 0,289 mg/g iken temas süresi değişmemek kaydıyla adsorban dozu değeri 4 g/100 ml'ye çıkarıldığında q_e değeri 0,101 mg/g seviyesine düşmüştür.

Boyar madde moleküllerinin adsorplanması aşamasında, çözeltide bulunan adsorbat madde miktarı sabit kalırken adsorban madde miktarı arttırılmaktadır. Bunun sonucunda, boyar madde molekülleri, çözeltiye eklenen adsorbanlar tarafından paylaşılmakta ve adsorban başına düşen adsorbat miktarının azalması q_e değerinin düşmesine neden olmaktadır.

4.2.2 Temas Süresinin Renk Giderimi Üzerine Etkisi



Şekil 4.4. OAKÇ üzerine adsorpsiyonda temas süresinin etkisi (5 mg/L çözelti derişimi, pH: 6,5, 25 °C).

İBTB boyar maddesinin OAKÇ üzerine adsorpsiyonu deneylerinde, temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisini incelemek amacıyla farklı adsorban dozları ilave edilen İBTB çözeltilerine 1, 5, 10, 20 ve 30 dk'lık karıştırma süreleri uygulanmıştır. Temas süresi arttıkça boyar maddelerin adsorban üzerindeki miktarının da arttığı belirlenmiştir. 4 g/100 ml adsorban ilavesinde 1 dakika sonunda adsorpsiyon verimi % 47,93 iken 30 dakika karıştırma işlemi uygulandığında bu değer % 80,99'a yükselmektedir. Çalışılan diğer adsorban dozları için de benzer artışlar görülmüştür. Şekil 4.2 incelendiğinde, adsorban olarak kullanılan HKÇ'a benzer şekilde İndigo Blue GLF tekstil boyasının OAKÇ üzerine adsorpsiyon işleminin ilerleyen süreçlerinde de, renk giderim verimindeki artışın azalarak devam ettiği görülmüştür. Birinci dakikanın sonunda çözeltilerde bulunan İndigo Blue GLF boyar madde konsantrasyonu, 4 g/100 ml için 2,60 mg/L iken 5. dk'nın sonunda bu değer % 63,64 giderimle 1,81 mg/L'ye gerilemiştir. Adsorpsiyon işleminin 10. dakikasında, 5 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki İndigo Blue GLF boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderim verimi % 71,07 seviyesinden 20. dk sonunda % 75,21 düzeyine ulaşmıştır.

4.3 Deney Sonuçlarının Adsorpsiyon İzotermine Göre Değerlendirilmesi

4.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Tekstil endüstrisi atıksularında sıklıkla karşılaşılan kirlilik parametrelerinden bir tanesi, tekstil boyalarının sebep olduğu renk kirliliğidir. Renk kirliliğine sebep olan kirleticilerin atıksulardan giderilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmada, hazırlanan sentetik İBTB çözeltisi, HKÇ ve OAKÇ ile adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon veriminin değerlendirilmesi aşamasında, adsorbent dozu ve temas süresinin adsorpsiyona olan etkisi gözlemlenmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen deney sonuçları Langmuir adsorpsiyon izotermine göre değerlendirilmiştir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki görülen şekilde ifade edilmiştir.

$$q_e = X/M = a \cdot b \cdot C / (1 + bC) \quad (4.1) \text{ (Şengül ve Küçükgül, 1990).}$$

Langmuir adsorpsiyon izotermi lineerize edilmiş şekli ile;

$$C/q_e = C/(X/M) = 1/a \cdot b + C/a \quad (4.2) \text{ (Şengül ve Küçükgül, 1990).}$$

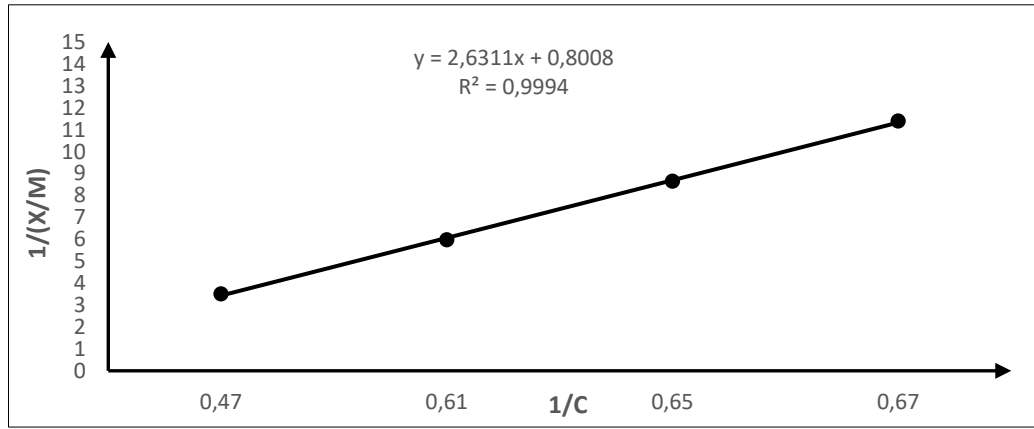
veya

$$1/q_e = 1/(X/M) = 1/a + (1/a \cdot b) (1/C) \quad (4.3) \text{ (Şengül ve Küçükgül, 1990).}$$

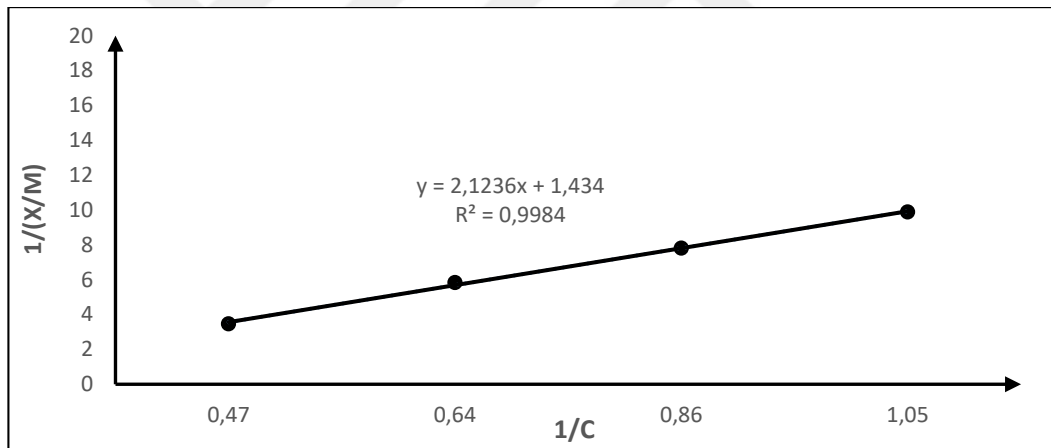
denklemleri elde edilir.

Şekil 1.5'te, C'ye karşı C/(X/M) değerleri veya Şekil 1.6'da, 1/(X/M)'e karşı 1/C değerleri kullanılarak oluşturulan grafikler kullanılarak a ve b değerleri hesaplanabilir.

4.3.1.1 Adsorban Miktarı



Şekil 4.5. Değişen adsorban dozlarında HKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorpsiyonu Langmuir izoterm grafiği (Eş.4.3) (çözelti derişimi: 5 mg/L, temas süresi: 30 dk, başlangıç pH: 6,5).



Şekil 4.6. Değişen adsorban dozlarında OAKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorpsiyonu Langmuir izoterm grafiği (Eş.4.3) (çözelti derişimi: 5 mg/L, temas süresi: 30 dk, başlangıç pH: 6,5).

HKÇ ve OAKÇ ile sulu çözeltilerden İndigo Blue GLF boyar maddesi giderimi üzerine yapılan adsorpsiyon çalışmasında, her iki adsorban adına en iyi giderim verimine 30 dakikalık temas süresinde ulaşıldığı görülmüştür. Belirlenen temas süresi sabit olmak üzere, adsorban dozu değişkenine bağlı olarak elde edilen deneysel verilere Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliği (Eş. 4.3) uygulanmıştır.

Elde edilen verilerin Langmuir izotermine uygulanması için, hesaplanan 1/C değerlerine karşılık 1/(X/M) değerleri grafiğe aktarılmış, çizilen doğruların eğim ve kaymasından a ve b değerleri hesaplanmıştır. Eşitlikler kullanılarak oluşturulan grafiklerin denklemleriyle birlikte bu denklemlerden elde edilen a ve b Langmuir sabitleri Çizelge 4.3'te sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Adsorban dozuna bağlı Langmuir sabitleri, R_L ve R^2 değerleri (Eş. 4.3) (çözelti derişimi: 5 mg/L, süresi: 30 dk, başlangıç pH: 6,5)

Adsorban Türü	Ham Kırmızı Çamur	Ozan Aktiviteli Kırmızı Çamur
Denklemler	$1/(X/M)=2,6311x(1/C)+0,8008$	$1/(X/M)=2,1236x(1/C)+1,4340$
a	1,248751	0,697350
b	0,304359	0,675268
R^2	0,9994	0,9984
R_L	0,396543	0,228501

Langmuir izotermine önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun uygulanabilirliğini saptamak için R_L sabiti hesaplanır. Bulunan sabitin 0 ila 1 arasında bir değere sahip olması adsorpsiyonun uygulanabilir olduğunu gösterir (Kayacan, 2007).

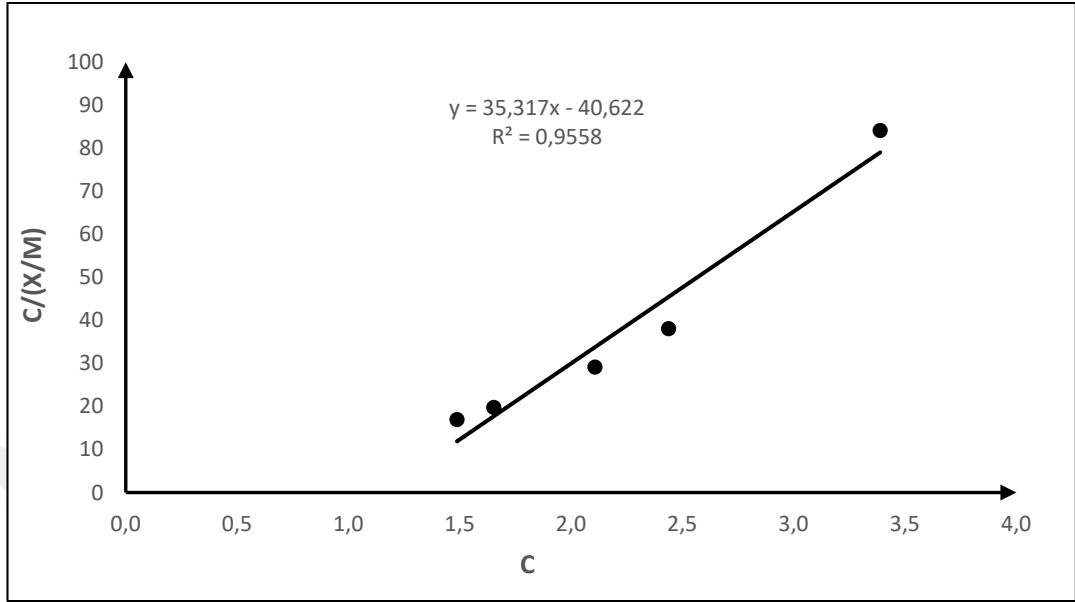
$$R_L = 1 / (1 + bC_0) \quad (\text{Eş 4.4})$$

$R_L > 1$	ise	Olumsuz
$R_L = 1$	ise	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	ise	Olumlu
$R_L = 0$	ise	Tersinmez

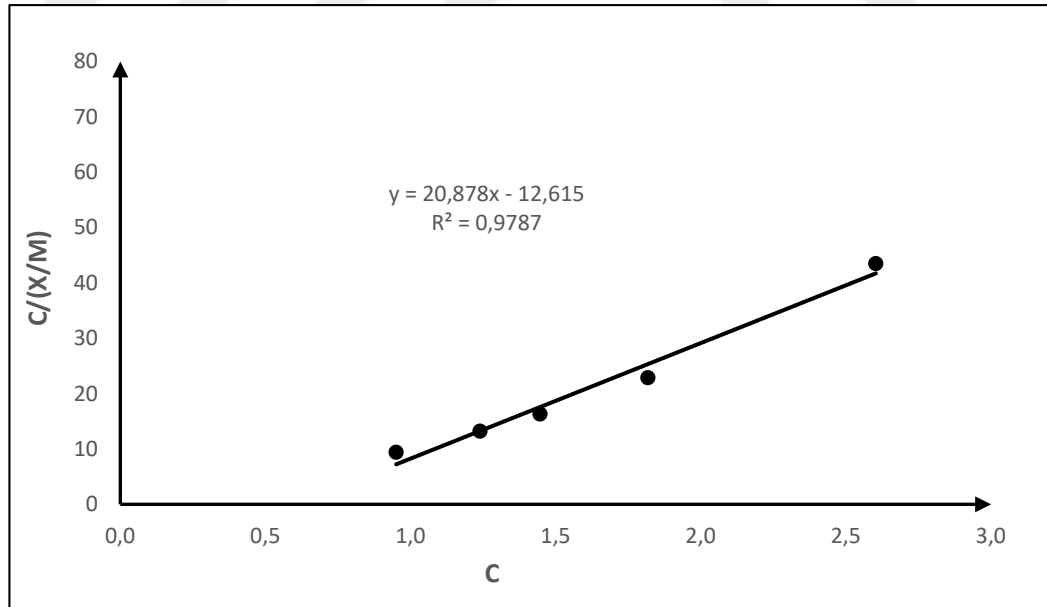
Çizelge 4.3'deki veriler değerlendirildiğinde, hem HKÇ için hemde OAKÇ için R_L ve R^2 değerlerinin kabul edilebilir seviyede olduğu ve gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür.

Ayrıca kullanılan adsorbanlar karşılaştırıldığında "a" adsorplama kapasitesi sabit değerindeki artışın enerji ile ilgili sabit olan "b" değerinde azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir.

4.3.1.2 Temas Süresi



Şekil 4.7. Değişen temas sürelerinde HKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorbsiyonu Langmuir izoterm grafiği (Eş.4.2) (çözelti derişimi: 5 mg/L, adsorban dozu: 4 g/100 ml, başlangıç pH: 6,5).



Şekil 4.8. Değişen temas sürelerinde OAKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorbsiyonu Langmuir izoterm grafiği (Eş.4.2) (çözelti derişimi: 5 mg/L, adsorban dozu: 4 g/100 ml, başlangıç pH: 6,5).

Çizelge4.4. Temas süresine bağlı Langmuir sabitleri ve R^2 değerleri (Eş.4.2)
(çözültü derişimi: 5 mg/L, adsorban dozu: 4 g/100 ml, pH: 6,5)

Adsorban Türü	Ham Kırmızı Çamur	Ozan Aktiviteli Kırmızı Çamur
Denklemler	$C/(X/M)=35,317xC-40,622$	$C/(X/M)=20,878xC-12,615$
a	0,028314	0,047897
b	-0,869435	-1,655024
R^2	0,9558	0,9787

HKÇ ve OAKÇ ile sulu çözültülerden İndigo Blue GLF boyar maddesi giderimi üzerine yapılan adsorpsiyon çalışmasında, en iyi giderim verimine 4 g/100 ml adsorban miktarında ulaşıldığı görülmüştür. Belirlenen adsorban dozu sabit olmak üzere, temas süresi değişkenine bağlı olarak elde edilen deneysel verilere Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliği (Eş. 4.2) uygulanmıştır.

Elde edilen verilerin Langmuir izotermine uygulanması için, hesaplanan Cdeğerlerine karşılık $C/(X/M)$ değerleri grafiğe aktarılmış, çizilen doğruların eğim ve kaymasından a ve b değerleri hesaplanmıştır. Eşitlikler kullanılarak oluşturulan grafiklerin denklemleriyle birlikte bu denklemlerden elde edilen a ve b Langmuir sabitleri Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

Çizelge 4.4'teki veriler değerlendirildiğinde, hem HKÇ için hemde OAKÇ için R^2 değerlerinin kabul edilebilir seviyede olduğu ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür.

Ayrıca kullanılan adsorbanlar karşılaştırıldığında “a” adsorplama kapasitesi sabit değerindeki artışın enerji ile ilgili sabit olan “b” değerinde azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir.

4.3.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Tekstil endüstrisi atıksularında sıklıkla karşılaşılan kirlilik parametrelerinden bir tanesi, tekstil boyalarının sebep olduğu renk kirliliğidir. Renk kirliliğine sebep olan kirleticilerin atıksulardan giderilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmada, hazırlanan sentetik İBTB çözeltisi, HKÇ ve OAKÇ ile adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon veriminin değerlendirilmesi aşamasında, adsorbent dozu ve temas süresinin adsorpsiyona olan etkisi gözlemlenmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen deney sonuçları Freundlich Adsorpsiyon İzotermine göre değerlendirilmiştir.

Freundlich adsorpsiyon izotermi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$q_e = X/M = K_F \cdot C^{1/n} \quad (4.5) \text{ (Şengül ve Küçükgül, 1990).}$$

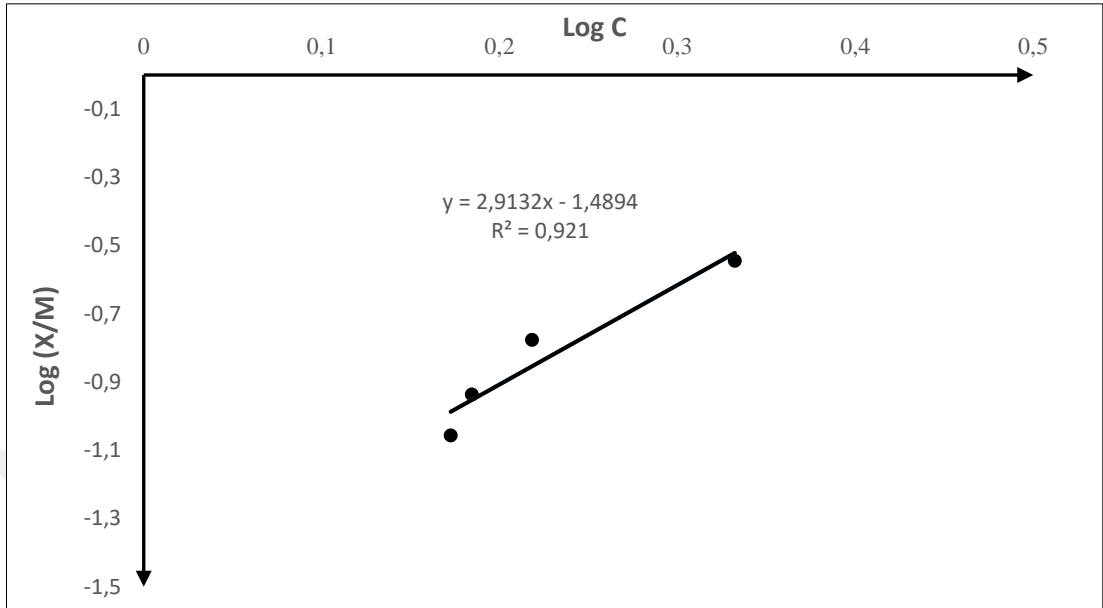
Freundlich bağıntısı lineerize edildiğinde;

$$\text{Log } (X / M) = \text{log } K_F + (1 / n) \text{ log } C \quad (4.6) \text{ (Şengül ve Küçükgül, 1990).}$$

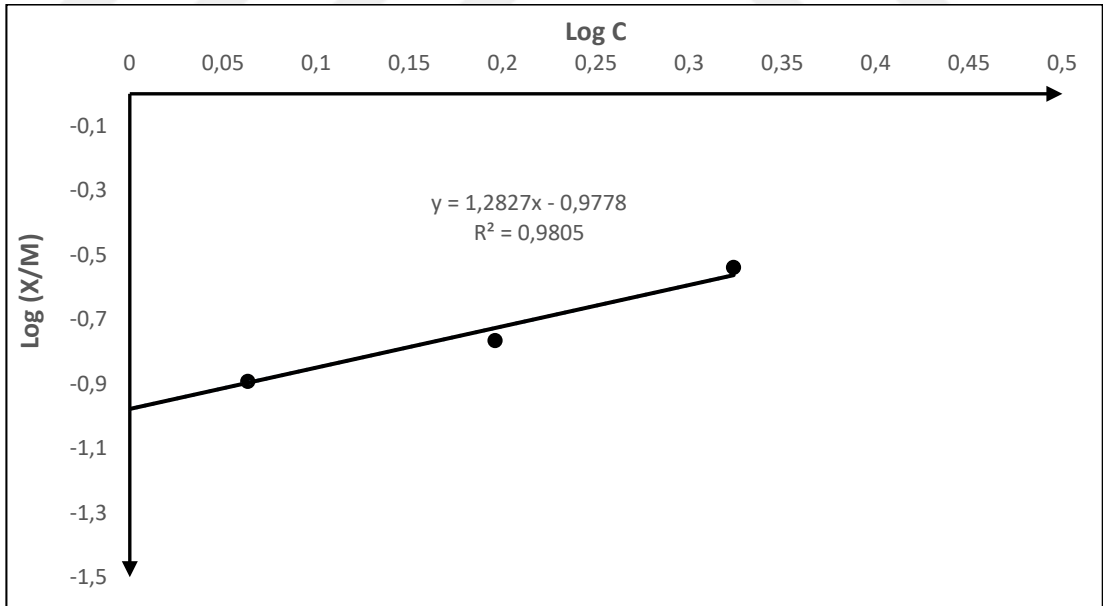
eşitliği elde edilir.

Şekil 1.8’de görülen grafik yardımı ile K_F ve n değerleri hesaplanabilir.

4.3.2.1 Adsorban Miktarı



Şekil 4.9. Değişen adsorban dozlarında HKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorbsiyonu Freundlich izoterm grafiği (Eş.4.6) (çözelti derişimi: 5 mg/L, temas süresi: 30 dk, pH: 6,5).



Şekil 4.10. Değişen adsorban dozlarında OAKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorbsiyonu Freundlich izoterm grafiği (Eş.4.6) (çözelti derişimi: 5 mg/L, temas süresi: 30 dk, pH: 6,5).

HKÇ ve OAKÇ ile sulu çözeltilerden İndigo Blue GLF boyar maddesi giderimi üzerine yapılan adsorpsiyon çalışmasında, her iki adsorban adına en iyi giderim verimine 30 dakikalık temas süresinde ulaşıldığı görülmüştür. Belirlenen temas süresi sabit olmak üzere, adsorban dozu değişkenine bağlı olarak elde edilen deneysel verilere Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliği (Eş. 4.6) uygulanmıştır.

Elde edilen verilerin Freundlich izotermine uygulanması için, hesaplanan Log C değerlerine karşılık Log (X/M) değerleri grafiğe aktarılmış, çizilen doğruların eğim ve kaymasından K_F ve n değerleri hesaplanmıştır. Eşitlikler kullanılarak oluşturulan grafiklerin denklemleriyle birlikte bu denklemlerden elde edilen K_F ve n Freundlich sabitleri Çizelge 4.5'te sunulmuştur.

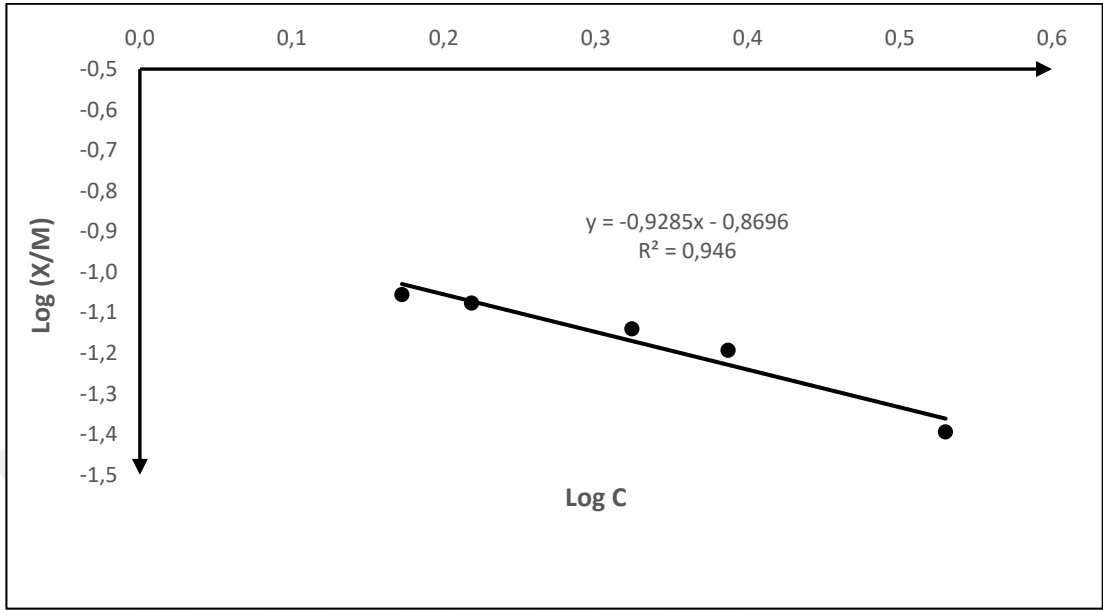
Chen ve diğerlerine göre, Freundlich eşitliğindeki n parametresi, adsorpsiyonun elverişliliği hakkında bilgi verir. Bu değer genel olarak 2–10 arasında iyi, 1-2 arasında orta derecede zor, 1'den daha küçük ise kötü tutma özelliklerini belirtir. Eğer n değeri 1'den az ise, kimyasal adsorpsiyon, tam tersi durumda ise fiziksel adsorpsiyon söz konusudur (Büker, 2014).

Çizelge 4.5 incelendiğinde, her iki adsorban (HKÇ ve OAKÇ) için uygulanan adsorban dozlarında Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinde yer alan enerji ile ilgili sabit n değerinin 1'den küçük olduğu ($n < 1$) görülmektedir. Bu nedenle sulu çözeltide yer alan boyar maddenin Ham Kırmızı Çamur ve Ozon Aktiviteli Kırmızı Çamur üzerine adsorpsiyonu çalışmaları sonucunda ulaşılan verilerin Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olmadığı anlaşılmıştır.

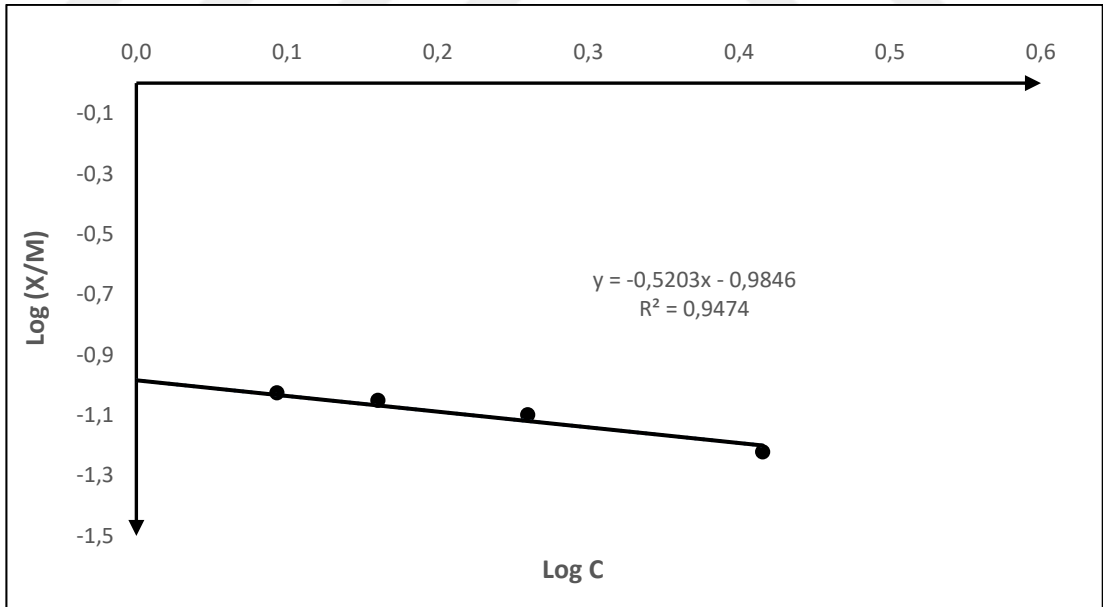
Çizelge 4.5. Adsorban dozuna bağlı Freundlich sabitleri ve R^2 değerleri (Eş.4.6) (çözelti derişimi: 5 mg/L, temas süresi: 30 dk, pH: 6,5)

Adsorban Türü	Ham Kırmızı Çamur	Ozan Aktiviteli Kırmızı Çamur
Denklemler	$\log(X/M)=2,9132 \times \log C - 1,4894$	$\log(X/M)=1,2827 \times \log C - 0,9778$
K_F	0,032404	0,105244
n	0,343265	0,779605
R^2	0,9210	0,9805

4.3.2.2 Temas Süresi



Şekil 4.11. Değişen temas sürelerinde HKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorbsiyonu Freundlich izoterm grafiği (Eş.4.6) (çözelti derişimi: 5 mg/L, adsorban dozu: 4 g/100 ml, pH: 6,5).



Şekil 4.12. Değişen temas sürelerinde OAKÇ ile gerçekleştirilen boyar madde adsorbsiyonu Freundlich izoterm grafiği (Eş.4.6) (çözelti derişimi: 5 mg/L, adsorban dozu: 4 g/100 ml, pH: 6,5).

HKÇ ve OAKÇ ile sulu çözeltilerden İndigo Blue GLF boyar maddesi giderimi üzerine yapılan adsorpsiyon çalışmasında, her iki adsorban adına en iyi giderim verimine 30 g/L adsorban miktarında ulaşıldığı görülmüştür. Belirlenen adsorban dozu sabit olmak üzere, temas süresi değişkenine bağlı olarak elde edilen deneysel verilere Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliği (Eş. 4.6) uygulanmıştır.

Elde edilen verilerin Freundlich izotermine uygulanması için, hesaplanan Log C değerlerine karşılık Log (X/M) değerleri grafiğe aktarılmış, çizilen doğruların eğim ve kaymasından K_F ve n değerleri hesaplanmıştır. Eşitlikler kullanılarak oluşturulan grafiklerin denklemleriyle birlikte bu denklemlerden elde edilen K_F ve n Freundlich sabitleri Çizelge 4.6'da sunulmuştur.

Çizelge 4.6 incelendiğinde, her iki adsorban (HKÇ ve OAKÇ) için uygulanan adsorban dozlarında Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinde yer alan enerji ile ilgili sabit n değerinin 1'den küçük olduğu ($n < 1$) görülmektedir. Bu nedenle sulu çözeltilerde yer alan boyar maddenin Ham Kırmızı Çamur ve Ozon Aktiviteli Kırmızı Çamur üzerine adsorpsiyonu çalışmaları sonucunda ulaşılan verilerin Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olmadığı anlaşılmıştır.

Çizelge 4.6. Temas süresine bağlı Freundlich sabitleri ve R^2 değerleri (Eş.4.6) (çözelti derişimi: 5 mg/L, adsorban dozu:4 g/100 ml, pH: 6,5)

Adsorban Türü	Ham Kırmızı Çamur	Ozan Aktiviteli Kırmızı Çamur
Denklemler	$\log(X/M)=-0,9285 \times \log C - 0,8696$	$\log(X/M)=-0,5203 \times \log C - 0,9846$
K_F	0,135020	0,103609
n	-1,077005	-1,921968
R^2	0,9460	0,9474

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler, doğal bir adsorban olan modifiye edilmiş kırmızı çamurun, İndigo Blue GLF boyar maddesinin uzaklaştırılmasında alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Büker (2014) yaptığı çalışmada gözlemediği gibi boyar maddelerin, modifiye edilmiş adsorbanlar kullanılarak sulu çözeltilerden giderilme oranı bir hayli yüksektir.

Deneysel veriler incelendiğinde, İndigo Blue GLF boyar maddesinin, modifiye edilmiş kırmızı çamur (OAKÇ) tarafından ham kırmızı çamura (HKÇ) kıyasla daha iyi adsorplandığı anlaşılmaktadır.

Adsorpsiyon işlemi bir yüzey olayıdır. Bundan dolayı adsorpsiyon verimi yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Ham kırmızı çamur, ozon ile modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesi arttırılmak istenmiştir. Modifikasyon sayesinde, adsorban malzemenin aktif yüzey alanı genişletilmiş ve çözelti içerisinde serbest halde dolaşan boyar madde moleküllerinin oluşturulan yeni alanlara adsorbe edilmesi amaçlanmıştır.

Adsorpsiyon işleminde adsorban dozunun optimum miktarda seçilmesi gerekmektedir. Adsorban dozunun yetersiz olduğu durumlarda adsorpsiyon istenilen seviyede gerçekleşmemekte, aksi durumda ise adsorpsiyonun maliyetli ve gereksiz olduğu görülmektedir. Kullanılan adsorban miktarının adsorpsiyona etkisini belirlemek için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda optimum adsorban miktarı, 3 g/100 ml olarak belirlenmiştir.

25 °C sıcaklık ve pH: 6,5 sabit olmak üzere HKÇ ve OAKÇ için ayrı ayrı 30 dakikalık temas süreleri uygulandığında, 5 mg/L'lik sentetik İBTB çözeltisinden boyar madde gideriminin her iki adsorbanda da adsorban dozu artışına paralel olarak arttığı görülmüştür. Aynı adsorban dozlarında HKÇ ve OAKÇ adsorpsiyon verimleri incelendiğinde 4 g/100 ml adsorban dozunda sırasıyla % 70,24 ve % 80,99 giderim verimleri elde edilmiştir.

Bu değerlerden de anlaşılacağı üzere ham kırmızı çamurun modifiye işlemeine tabi tutulması durumunda % 10,75'lik bir giderim verimi artışı sağlanmaktadır .

Adsorban madde miktarı arttırıldığında, çözeltisi içerisinde bulunan boyar madde moleküllerinin, birim adsorban üzerine adsorpsiyonunun (q_e) adsorban dozuyla ters orantılı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum; çözeltide bulunan boyar madde miktarının sabit kalmasına karşılık adsorban madde miktarının arttırılması ve birim adsorban başına düşen adsorbat miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır.

İBTB boyar maddesinin HKÇ ve OAKÇ üzerine adsorpsiyonu deneylerinde, farklı adsorban dozları ilave edilen İBTB çözeltilerine 1, 5, 10, 20 ve 30 dk'lık karıştırma süreleri uygulanmıştır. Temas süresi arttıkça boyar maddelerin adsorban üzerindeki miktarının da artış gösterdiği belirlenmiştir. Başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşen adsorpsiyon işlemi, adsorban üzerinde yer alan aktif merkezlerin zamanla dolmasından dolayı adsorpsiyon hızının azalmasıyla birlikte giderek yavaşlamaktadır. Deneysel veriler ışığında, en yüksek giderim veriminin elde edildiği 30 dakikalık temas süresi optimum değer olarak kabul edilmiştir. 4 g/100 ml adsorban ilavesinde 1 dakika sonunda HKÇ ve OAKÇ için adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 32,23 ve % 47,93 iken 30 dakika karıştırma işlemi uygulandığında bu değer HKÇ için % 70,24'e OAKÇ için ise % 80,99'a yükselmektedir.

Adsorpsiyon veriminin değerlendirilmesi aşamasında, adsorban dozu ve temas süresinin adsorpsiyona olan etkisi gözlemlenmiştir. alışmalar sonucunda elde edilen deney sonuçları Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzotermine göre değerlendirilmiştir. Yapılan değerlendirme neticesinde, her iki adsorbanın da Langmuir adsorpsiyon izotermine daha iyi uyum sağladığı görülmüştür.

Yapılan çalışmalara ek olarak, ozon aktiviteli kırmızı çamurun adsorban olarak kullanılması aşamasında optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla değişken pH, sıcaklık ve çözelti derişimlerinde adsorpsiyon deneyleri yapılması faydalı olacaktır. Ayrıca modifikasyonla elde edilen OAKÇ'un adsorpsiyon kabiliyetinin uygulamadaki gerçekliğininin görülebilmesi için İndigo Blue GLF boyar maddesi içeren gerçek bir tekstil atıksuyunda çalışılması gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Acar M (1997) Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi, Y. Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Alper MG (2003) Alüminyum Sürekli Döküm Yöntemi ile Üretilmiş 5052-5182 Alüminyum Alaşımlarının Şekillendirilebilirlik Kabiliyetlerinin Belirlenmesi, Y. Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aysan H (2014) Doğal Mineral (Şabazit) Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi İle Sudan Krom (IV) ve Nikel Giderimi, Y. Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bakhshaliyev S (2010) Tatlı Su Kaynaklarının Etkin Kullanımı ve Su Tüketiminin Belirlenmesi: Nahcivan Özerk Cumhuriyeti Örneği, Y. Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Büker N (2014) Alüm Çamuru Kullanılarak Reaktif Boyarmadde Giderimi, Y. Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Büyükkada M (2015) Adsorpsiyon, Ultrases ve Ultrases Destekli Adsorpsiyon Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Reaktif Kırmızı 195'in Soya Küspesi İle Renksizleştirilmesi, Y. Lisans Tezi, AİBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu.
- Çengelöglü Y (1991) Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı ÇED İzin Denetim Genel Müdürlüğü (2018) Çevresel Göstergeler 2016, 38-1, Ankara.
- Demir GK (2017) Bayer Prosesine Kireç Kullanımının Etkisinin Araştırılması ve Eti Alüminyum Tesislerinde Uygulamaları, Y. Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Deniz C (2010) Ağır Metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon / Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması, Y. Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Dinçyürek Ö (2006) Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması, Y. Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü (2017) Faaliyet Raporu, Ankara.
- Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Toprak Su Kaynakları, <http://www.dsi.gov.tr/toprak-ve-su-kaynaklari>, 17.08.2018.

- Ekici HS (2007) Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) Giderimi, Y. Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Eryılmaz M (2010) Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonlar ile Sulu Çözeltilerden Ağır Metal ve Boyar Madde Giderimi, Y. Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Forumtr, Kırmızı Çamur, <https://www.frmtr.com/kimya/1345185-kirmizi-camur.html>, 24.08.2018.
- Gleick PH, Palaniappan M, Morikawa M, Morrison J, Cooley H (2009) The World's Water 2008-2009: The Biennial Report On Freshwater Resources, Pacific Institute, California, USA.
- Günay D (2006) Alüminyum Sektörü Hakkında Bir Değerlendirme, Ekonomik ve Sosyal Araştırmalar Müdürlüğü, Ankara.
- Kara S (2003) Doğal Klinoptilolit İle Sulu Çözeltilerden Kurşun Giderimi, Y. Lisans Tezi, Gebze YTÜ Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Kahn L, Hulls J, Aschwanden P (2006) The Septic System Owner's Manual, Shelter Publications, Inc., Bolinas, USA, 179.
- Kavas T (1997) Seydişehir Kırmızı Çamuru ve Kırka Bor Atıkları Kullanılarak Kaliteli Yapı Malzemesi Üretim İmkanlarının Araştırılması, Y. Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Kayacan S (2007) Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Y.Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kocaer FO ve Alkan U (2002) Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt:7 Sayı:1, Bursa.
- Köse TE ve Akyıldız A (2016) Kırmızı Çamurun Çimento Bazlı Sodifikasyon/Stabilizasyonu: Ağır Metallerin Sızma Özellikleri, Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi, Tekirdağ.
- Levent M (2012) Kırmızı Çamur Katkılı Tuğla Üretiminin Araştırılması, Y. Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Muluk ÇB, Kurt B, Turak A, Türker A, Çalışkan MA, Balkız Ö, Gümrükçü S, Sarıgül G, Zeydanlı U (2013) Türkiye’de Suyun Durumu ve Su Yönetiminde Yeni Yaklaşımlar: Çevresel Perspektif. İş Dünyası ve Sürdürülebilir Kalkınma Derneği - Doğa Koruma Merkezi, Golden Medya Matbaacılık ve Ticaret A.Ş.

Muslu Y (1996) Atık Suların Arıtılması, Cilt-1, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.

Opalsu, Ozon Üretimi ve Uygulaması,
<http://www.opalsu.com.tr/ozon.php?ozon=ozonuretimi&menu=ozonmenu>, 20.12.2018

Özyay G (2012) Kabak Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Bomapleks Blue CR-L’nin Adsorbsiyonla Giderimi, Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Silverstein, J (2001) Colorado University, Civil, Environmental & Architectural Engineering Department, Colorado, USA, 4

Sol Haber, Macaristan’da Korkunç Çevre Felaketi,
<http://haber.sol.org.tr/dunya/macaristanda-korkunc-cevre-felaketi-34253>, 26.08.2018.

Şengül F ve Küçükgül EY (1990) Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, DEÜ Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, s: 211, İzmir.

TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası (2004), Alüminyum Raporu, Alüminyum Komisyonu, Ankara.

Toprak F (2010) Reaktif Red 198’in Fıstık Kabuğu ile Adsorpsiyonunda Optimum Deneysel Şartların Taguchi Metoduyla Belirlenmesi, Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Tözüm AS (2015) Sulardan Selenyum ve Doğal Organik Maddenin Çeşitli Doğal ve Endüstriyel Malzemeler Kullanılarak Giderilmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Ulurmak A (2014) Türkiye’de Su Yönetimi, Y. Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.

UNDESA (2009) World Population Prospects: The 2008 Revision, Highlights, Working Paper No. ESA/P/WP.210. New York, UN.

UNESCO, World Water Assessment ProgrammeThe United Nations World Water Development Report 4: Managing Water Under Uncertainty and Risk, <http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/pdf/WWDR4%20Volume%201-Managing%20Water%20under%20Uncertainty%20and%20Risk.pdf>, 26.08.2018.

Wordpress.com, Endüstriyel Atıksu Yönetimi ve Endüstriyel Atıksu Arıtımı,
https://xzenon34.files.wordpress.com/2012/03/6-cakmakci_ipek_ozkaya_ders_notu.pdf, 25.08.2018.

Yalvaç CM (2002) Mikrofiltrasyonla Uçucu Kül Kullanılarak
Atıksulardan Fosfat Giderimi, Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Yarenoğlu T (2017) İklim Değişimlerinin İzmir Su Kaynaklarına Etkisi, Y.
Lisans Tezi, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Yıldız S, Namal OÖ, Çekim M (2013) Atık Su Arıtma Teknolojilerindeki
Tarihsel Gelişimler, Selçuk Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi,1 : 55,
Konya.



7. EKLER



8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hüseyin AKBIYIK

Doğum Yeri ve Tarihi : Tosya, 01.12.1986

Lisans Üniversite : Abant İzzet Baysal Üniversitesi (2012)

Elektronik Posta : hsyn.akbyk@gmail.com

İletişim Adresi :

