

**DOĞAL KİL MİNARELİ BENTONİT İLE BOYAR MADDELERİN
ADSORPSİYONU**

Neslihan YILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
TEMMUZ – 2007

2007
SİVAS

**DOĞAL KİL MİNARELİ BENTONİT İLE BOYAR MADDELERİN
ADSORPSİYONU**

Neslihan YILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZOĞLU

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Yrd. Doç. Dr. H. Bayram ZENGİN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Şükrü ASLAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZOĞLU

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2007

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. H. Hüseyin BAŞIBÜYÜK

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. TEKSTİL ATIKSULARI	4
2.1. Tekstil Endüstrisinde Üretim Proses ve İşlemleri	4
2.1.1 Yünlü Tekstil Endüstrisi	4
2.1.2 Pamuklu Tekstil Endüstrisi	5
2.1.3 Sentetik Tekstil Endüstrisi	5
2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kirletici Parametreler	5
2.3. Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretim Atıksuların Özellikleri	6
2.4. Rengin Önemi	6
2.5. Renk Ölçüm Metodu	7
2.5.1. Görsel Karşılaştırma Metodları	7
2.5.2. Spektrofotometrik Metod	7
2.6. Tekstil Boyaları ve Özellikleri	8
2.6.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	8
2.6.1.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	8
2.6.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	9
2.6.1.3. Kimyasal Yapısına Göre Boyar Maddeler	11
3. RENK GİDERMEDE KULLANILAN YÖNTEMLER	13
3.1. Kimyasal Oksidasyon	13
3.2. Membran Ayırma Prosesleri	13
3.3. Koagülasyon ve Floakülasyon	14
3.4. Biyo-Reaktör	15
3.5. Elektrokoagülasyon	15
3.6. Anaerobik Yöntemle Renk Giderimi	16
3.7. Tekstil Atıksuların Adsorpsiyonla Arıtımı	16
4. ADSORPSİYON ve ADSORPSİYON MEKANİZMASI	18

4.1. Adsorpsiyon Teorisi.....	19
4.2. Adsorpsiyon Tipleri	21
4.2.1. Değişim Adsorpsiyon.....	21
4.2.2. Fiziksel Adsorpsiyon.....	21
4.2.3. Kimyasal Adsorpsiyon.....	22
4.2.4. Biyolojik Adsorpsiyon	22
4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	23
4.3.1. Adsorbentin Yüzey Alanı.....	23
4.3.2. Adsorbentin Partikül Boyutu	24
4.3.3. Adsorbe Olan Maddenin Molekül Büyüklüğü	24
4.3.4. Adsorbentin Çözünürlüğü	25
4.3.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	25
4.3.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı	25
4.3.7. Karıştırma Hızı	26
4.3.8. Temas Süresi.....	27
4.4. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi.....	27
4.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	28
4.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	31
4.4.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi.....	33
4.4.4. B.E.T Adsorpsiyon İzotermi.....	33
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği	34
4.5.1. Lagergren Amirik Kinetik Modeli	34
4.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli.....	34
4.5.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli	35
5. MATERYAL VE METOD.....	36
5.1. Materyal	36
5.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Adsorbentin Özellikleri	36
5.1.2. Kullanılan Tekstil Boyası.....	37
5.2. Metod.....	38
5.2.1. Adsorpsiyon Değerlerinin Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Yapılan Çalışmalar...	38
5.3. Analitik Metod	41
6. BULGULAR ve TARTIŞMALAR.....	43
6.1. Boya Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine pH'ın Etkisi.....	43
6.2. Boya Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi	52
6.3. Boya Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Boya Derişiminin Etkisi.....	60

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	71
8. KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****DOĞAL KİL MİNARELİ BENTONİT İLE BOYAR MADDELERİN
ADSORPSİYONU****Neslihan YILMAZ****Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı****Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZOĞLU**

Endüstrilerden kaynaklanan atıksular evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıkların doğaya yaptığı etkiler önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Bu nedenle enüstri tesisinin çıkış sularının doğal su ortamlarının kirlenmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Tekstil endüstrisi çok çeşitli prosesler içerdiğinden yüksek kirlilik yükü, atıksu miktarı ve çözünmüş boyarmaddeler içermektedir. Tekstil atıksuları, fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemlerle istenilen standartlara indirilebilir.

Tekstil endüstrisinde renk giderme yöntemlerinden biride adsorpsiyondur. Adsorpsiyonda yüksek verimi nedeniyle en çok kullanılan adsorbent maddesi de aktif karbondur. Aktif karbonun veriminin yüksek olmasına rağmen maliyetininde yüksek olması daha ucuz adsorbentlerin araştırılmasına neden olmuştur. Son yıllarda boyar maddelerin adsorpsiyonunda daha ekonomik malzemelerin kullanılması yaygın olarak ele alınmaktadır. Uçucu kül, tabii killer, kayısı çekirdeği, ceviz kabuğu, sepiyolit ve zeolit gibi malzemeler deneysel çalışmalarda adsorbent olarak kullanılmıştır. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır.

Bu çalışmada, Sulu çözeltiden bazik özellikteki Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL boyar maddelerinin düşük maliyetli toz bentonit kili kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle giderimi amaçlanmıştır. Çalışma sürecinde bentonit kili üzerine bazik boyaların adsorpsiyonunda pH'ın etkisi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve adsorbent dozunun etkisini belirlemek için kesikli adsorpsiyon sisteminde çalışılmıştır.

Adsorpsiyon kinetiğinde, farklı pH aralıklarında adsorpsiyon kapasitesinin çok farklılık göstermediği belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği üzerine boya konsantrasyonunun etkisi için 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/l, adsorbent miktarının etkisi için 0.05, 0.1, 0.5 ve 1 g/l arasındaki değerlerle çalışılmıştır. Deneyler 25 °C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Denge adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderimi sırasıyla 100 mg/l başlangıç boya derişiminde ilk 5 dk'lık temas süresinde Astrazon blue BG için 97.21mg/g (94.34), Astrazon Red 6B için 194.01 mg/g (%97.40), Astrazon Yellow 7GLL için 94.4 mg/g (%94.40)'dır

Deneysel verilere birinci ve ikinci mertebeye adsorpsiyon kinetikleri ve partikül içi difüzyon modeli kinetikleri uygulanmıştır. Deney sonuçlarının ikinci mertebeye kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, boyar madde giderimi, bentonit kili

SUMMARY

M.Sc. Thesis

ADSORPTION OF DYESTUFF WITH NATURAL CLAY MINERAL

The wastewater resulted from industries shows big differences according to the wastewater in houses in the conditions of resource, amount, and character. The effects the industrial wastewater made to the nature are important level, changer of natural balance, and sometimes non returned position. So output water of the industry establishment has to be purified to prevent not to dirty natural water places. So textile industry including dyestuff color removing process from wastewater has gained importance in the ecological way. Textile industry includes high dirtiness, wastewater amount, and dyestuff dissolved. Because textile industry consists of very different processes. Textile wastewater can be diminished the level wanted with the physical, biological and chemical methods.

One of the methods used for removal of clour from wastewater of textile industry is adsorption process. Adsorbent substance which is used the most because of high fertility in the adsorption is active carbon. Although the fertility of active carbon is high, being high of its cost causes to research cheaper adsorbents. Recently, using more economical substances in adsorption of dyestuff is common. Materials such as volatile ash, natural clay, apricot seed, walnut cover, sepiyolit and zeolit were used as adsorbent in the experimental studies. Being cheap and gainful of these made attractive using in dyestuff removal in the economical way.

In this study, It is aimed that removal of Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B and Astrazon Yellow 7GLL dyestuffs which have bazik features in watery solution will be provided with adsorption method by using bentonit which has cheap cost. It was studied in cut adsorption system to determine the effect of pH in adsorption of bazik dyes on betonit clay during the study and starting dyestuff concentration and the effect of adsorption dose.

In the adsorption kinetic, in different pH ranges, not showing many differences was determined. For the effect of dye concentration on adsorption kinetic 100, 200, 300, 400, and 500 mg/l, for the effect of adsorbant amount 0.05, 0.1, 0.5 and 1 g/l. The values between them were studied. The experiments were carried out at 25 °C and 100 rpm mixing speed. In order Balance adsorption capacity and percentage disappearing are 97.21 mg/g (94.34) for Astrazon blue BG, 194.01 mg/g (97.40) for Astrazon Red 6B, 94.4 (% 94.40) for Astrazon Yellow 7 GLL in order in 100 mg/l starting dye concentration during first 5 minutes touch.

First and second level adsorption kinetics and diffusion model kinetics in particul were applied to the experimental data. Matching experimental results to the second level kinetic model was determined.

Keywords: Adsorption, Dye removal, bentonit clay

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın bütün aşamasında bana her türlü desteği veren hocam Yrd. Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZOĞLU'na

Bilim adına yaptığımız bütün çalışmaları destekleyen, Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Ali YILMAZ'a

Tüm bölüm hocalarıma,

Bilgi ve tecrübesinden yaralandığım Yrd.Doç. Dr. Mehmet KOBYA'ya

Bütün öğrenim hayatım boyunca fedakarlıklarından, desteklerinden ve sabırlarından dolayı babam Mustafa YILMAZ ve annem Ayten YILMAZ'a en içten minnet ve şükran duygularıyla teşekkür ederim.

Neslihan YILMAZ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1.	Üçüncü Arıtma İşleminin Akım Şeması	18
Şekil 4.2.	Fizikokimyasal Arıtma İşlemi	19
Şekil 4.3.	Adsorbant İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek ve Film Difüzyonu	20
Şekil 4.4.	Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin Grafikselsel İfadesi.....	30
Şekil 4.5.	Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin Lineerize Şekli.....	30
Şekil 4.6.	Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin Grafikselsel İfadesi	32
Şekil 4.7.	Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin Lineerize Şekli	33
Şekil 5.1(a)	Kullanılan Boyaların Kimyasal Yapısı (a)Astrazon Blue BG	37
Şekil.5.1(b-c)	Kullanılan Boyaların Kimyasal Yapısı (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL	38
Şekil 5.2(a)	Astrazon Blue BG için Absorbans- Derişim Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi	41
Şekil 5.2(b)	Astrazon Red 6B için Absorbans- Derişim Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi	42
Şekil 5.2(c)	Astrazon Yellow 7GLL için Absorbans- Derişim Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi	42
Şekil 6.1	Birim Adsorbent Başına Adsorplanan Boya Derişimi Üzerine pH'ın Etkisi	43
Şekil 6.2(a-c)	Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL	44
Şekil 6.3(a-c)	Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi Birinci Dereceden Modele Göre Analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL.....	46
Şekil 6.4(a-c)	Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi İkinci Dereceden Modele Göre Analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL	47
Şekil 6.5(a-c)	Adsorpsiyon Üzerine pH'ın etkisi Partikül İçi Difüzyon Modele Göre Analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL	48
Şekil 6.6(a-b)	Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B	52
Şekil 6.6(c)	Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi (c) Astrazon yellow 7GLL	53
Şekil 6.7(a-c)	Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Birinci Dereceden Modele Göre Analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL	54

Şekil 6.8(a-c)	Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi İkinci Dereceden Modele Göre Analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL.....	55
Şekil 6.9(a-c)	Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Partikül İçi Difüzyon Modele Göre Analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL	56
Şekil 6.10(a-c)	Adsorpsiyon Üzerine Boya Derişimin Etkisi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL.....	61
Şekil 6.11(a-c)	Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişimi Etkisi Yalancı Birinci Derece Modele Göre Analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL...	63
Şekil 6.12(a-c)	Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişimi Etkisi Yalancı Birinci Derece Modele Göre Analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL...	64
Şekil 6.13(a-c)	Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişimi Etkisi Yalancı Birinci Derece Modele Göre Analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL...	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.	Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	22
Çizelge 5.1.	Bentonit Analiz Sonuçları	37
Çizelge 6.1	Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Sabitleri	49
Çizelge 6.2	Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Sabitleri	50
Çizelge 6.3	Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi Partikül İçi Difüzyon Model Kinetik Model Sabitleri	51
Çizelge 6.4	Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Sabitleri	57
Çizelge 6.5	Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Sabitleri	58
Çizelge 6.6	Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model Sabitleri	59
Çizelge 6.7	Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Sabitleri	66
Çizelge 6.8	Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Sabitleri	67
Çizelge 6.9	Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model Sabitleri	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

		Birim
a_f	Freundlich izotermi	[dm ³ /mg]
a_l	Langmuir izotermi	[dm ³ /mg]
C_e	Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu	[mg/l]
C_o	Başlangıç boyu konsantrasyonu	[mg/l]
EPA	Çevre koruma teşkilatı	[-]
KGAC	Granül aktif karbon	[-]
k	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti	[g/mg.dak]
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	[-]
q_e	Birim adsorbent başına adsorplama boya miktarı	[mg/g]
q_{max}	Adsorplanan maksimum boya konsantrasyonu	[mg/g]
T	Sıcaklık	[⁰ C, ⁰ K]
V	Çözelti hacmi	[mL]
ΔH^0	Adsorpsiyonunun entalpi değişimi	[j/mol]
ΔS^0	Adsorpsiyonunun entropi değişimi	[j/Kmol]
ΔG^0	Gibbs serbest enerji değişimi	[j/mol]

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünya nüfusunun sürekli olarak artması teknolojik gelişmelerle her gün yenilerinin eklenmesi, endüstriyel faaliyetlerin nitelik ve nicelik olarak artmasına yol açmaktadır. Endüstrilerin üretimlerini hızla arttırmaları bir yandan doğal kaynakların tükenmesine yol açarken diğer yandan su, hava ve toprak kirliliğine yol açmaktadır. Kullanılan sular, kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Bu nedenle çevre kirlenmesine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstri tesisinin çıkış sularının doğal su ortamlarını kirletmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir. Türkiyede en gelişmiş endüstri dalı tekstil'dir. Tekstil endüstrisinde yüksek su tüketimi dolayısıyla atıksu üretimi de fazladır. Bu atıksuların kirlilik kaynağı liflerde mevcut olan safsızlıklar, kullanılan kimyasal maddeler ve boyamada kullanılan boyar maddelerdir. Renkli tekstil atıksuları alıcı su ortamlarında birikerek suyun ışık geçirgenliğini azaltmakta ve estetik görünümünü bozmaktadır. Aynı zamanda bazı boyar maddelerin toksik maddeler içerdiği de bilinmektedir. Alıcı su kaynaklarına verilen bu boyar maddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde bulunması estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu sebeple boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır.

Atıksulardan renk giderimi için flokülasyon, koagülasyon, adsorpsiyon, kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon, UV-oksidasyon, membran prosesler gibi bir çok proses uygulanmıştır (Yoo ve diğ., 2000; Al-Degs, ve diğ., 2000). Çeşitli fiziksel ve kimyasal metodlar, yüksek oranda renk giderimi sağlamakla beraber renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi ve pahalı yöntem olmalarından dolayı dezavantajlıdır.

Adsorpsiyon, düşük derişimli veya kalıcı organiklerin uzaklaştırılmasında, renk ve koku gideriminde etkin bir metottur. Adsorpsiyon bir çözüldüden belirli maddeleri uzaklaştırmak amacıyla bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren adsorbent adı verilen maddelerin kullanılması işlemidir. Bir yüzey veya ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve derişimini artırması olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon teknikleri, fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan geçerli bir yöntem olmakla birlikte yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi boya/sorbent etkileşimi, adsorbantın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok kimyasal işlemlerin araştırılmasını kapsamaktadır (Al-Degs, ve diğ., 2000).

Adsorpsiyon, uygulanan renk giderim metotları içerisinde en verimli olanı gibi görünmektedir. Bu yöntemde en çok kullanılan adsorbent tipi toz aktif karbondur. Ancak toz aktif karbon giderilen renk miktarının kullanılan adsorbant miktarına oranı göz önüne alındığında pahalı bir madde ve kullanımı sınırlıdır (Chern ve diğ., 1998; Al-Degs ve diğ., 2000). Bu da, daha ucuz adsorbent maddeler için araştırmalar yapılmasına sebep olmuştur. Son yıllarda boyar maddelerin adsorpsiyonunda daha ekonomik malzemelerin kullanılması

yaygınlaşmakta ve bu amaçla uçucu kül, kömür, tahta kırıntısı, meyve atıkları, curuf, kayısı çekirdeği, ceviz kabuğu bentonit kili, mısır koçanı, fıstık kabukları, pirinç kabukları, pamuk artıkları ve diğer tarımsal atıklardan elde edilen malzemeler denenmiş ve renk gideriminde değişik ölçülerde başarılı olunmuştur (Chern ve diğ., 1998; Al-Degs ve diğ., 2000; Yoo ve diğ., 2000; Can ve Yıldız, 2005; Aksu ve Tezer, 2005; Yener ve diğ., 2006).

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

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

Bu çalışmanın amacı üç tür bazik boyar madde kullanılarak Türkiye’de yaygın olarak bulunan ve doğal bir malzeme olan Bentonit ile renk giderimi üzerine adsorpsiyon mekanizmasını ve bunun tekstil atıksularında ve uygulanabilirliğini incelemektir. Bu anlamda çalışmada, adsorpsiyon mekanizması irdelenmiş olup, bentonit kili ile Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL gibi bazik boyar maddelerinin giderimi amaçlanmıştır. İyonlaşma kapasitesi oldukça yüksek olan Sodyum Bentoniti aktifleştirilmeden doğal haliyle öğütülüp kurutulduktan sonra adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Çalışma sürecinde adsorpsiyon kinetiği üzerine adsorbent miktarı (m_s), boya derişimi (C_0) ve pH gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği üzerine yapılan çalışmalar kesikli sistemde yürütülmüştür.

Deneysel çalışmalardaki ön denemelerde artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon miktarında belirgin bir artış gözlenmediğinden sıcaklık bir parametre olarak ele alınmamış ve tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır.

2. TEKSTİL ATIKSULARI

2.1. Tekstil Endüstrisinde Üretim Proses ve İşlemleri

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

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

Tekstil endüstrisinde su, daha çok yıkama ve durulama işlemlerinde kullanılır. Kullanılan suyun miktarı elyaf çeşidine, boya ve diğer kimyasal maddelere, proseslerde kullanılan teknolojiye ve proses seçimine göre değişiklik göstermektedir. Pamuk ve sentetik elyaflarda başlangıçta yıkama yapılmazken, yünde kirlilik fazla olduğu için ön yıkama yapılması şarttır. Bu yünlü tekstil endüstrisini diğerlerinden ayıran önemli bir farktır (Gezergen Asma, 1998; Uygun, 2003).

Yapılan çalışmalarda boyaaların memelilere ve sucul organizmalara zehirlilik etkisi saptanmıştır. Bu boyaaların % 2' lik kısmının balıklarda LC_{50} ' nin $<1 \text{ mg/dm}^3$ ve % 96' sını da 10 mg/dm^3 üstünde olduğu belirlenmiştir. Su içerisinde reaktif boya derişimi 0.005 mg/dm^3 olduğunda boya gözle teşhis edilebilir ve bundan dolayı estetik alanlarda boya derişimlerinin artışına izin verilmez. Bu kabulle alıcı ortamlara renk boşaltma zehirleyicilik faktöründen başka estetik nedenlerden dolayı uygulanır (O'Neill ve diğ., 1999).

2.1.1. Yünlü Tekstil Endüstrisi

Pamuklu tekstil ile aynı aşamalarda gerçekleştirilen yünlü tekstil işlemlerinde ilk ve en önemli fark yünün (yaprak, yapağı) yıkanmasıdır. Çok kirli yağlı atıksu oluşturan bu işlem ayrı bir alt kategori oluşturur. İlk aşamada yün taraklama gibi işlemlerden geçirilir. Kamgarn veya strayhgarn iplik olarak sentetik madde katkıları yapılarak bobinlere sarılır ve dokunur. Terbiye işlemleri arasında karbonizasyon, dinkleme, yıkama, boyama ve apre işlemleri yapılır. Boyamada başlıca asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra sıcak su veya kimyasal maddeler ile fisaj yapılır. Apre işlemleri, keçeleşmezlik işlemi ve pamuklu kumaşlara uygulanan diğer işlemi kapsar (Uygun, 2003) .

2.1.2. Pamuklu Tekstil Endüstrisi

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

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

2.1.3. Sentetik Tekstil Endüstrisi

Doğal polimerlerden elde edilen selüloz esaslı sentetik elyaflar içinde, yapay ipek ve viskon önemlidir. Selüloz ve protein kullanılarak üretilen elyaf tam olarak sentetik elyaf olarak kabul edilemez. Başlangıç maddesi olarak selüloz içeren odun ve bitkiler kullanılır. Üretim yöntemlerinde selülozun değişik çözücülerle çözünmesi ve kullanılan kimyasal yöntemlerde farklılıkları vardır (Gezergen Asma, 1998).

Sentetik polimerlerden elde edilen kimyasal elyafın en önemlileri, polietilen, polipropilen, poliklorür, poliamid, poliester elyaflardır.(Tunç Özgürses, 2003 ; Uygun, 2003 ;Gezergen Asma, 1998).

2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kirletici Parametreler

Tekstil atıksuları yüksek Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ)' na sahip, askıda katı maddelerin fazla olduğu yoğun renkli atıksulardır. Tekstil atıksularında temel kirletici parametreler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç grupta toplanabilir (Arıcı, 2000).

1- Fiziksel Parametreler

Çözünmemiş bileşikler, sıcaklık koku, renk, radyoaktivite, köpük, korozyon, çözülmüş oksijen

2- Kimyasal Parametreler

Organik ve inorganik bileşikler, Asidite ve alkalilik, pH, Toplam organik karbon, Kimyasal oksijen ihtiyacı, klor iyonu, klor ihtiyacı, sertlik (Kalsiyum ve Magnezyum), toplam çözülmüş tuzlar, fenol, yağ ve hidrokarbonlar, Spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag)

3- Biyolojik parametreler

Biyolojik oksijen ihtiyacı, patojenik bakteriler, kimyasal zehirlilik

2.3. Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretim Atıksularının Özellikleri

Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının en önemli kirlilik parametreleri; KOİ, yüksek pH, sıcaklık, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler, yağ-gres, sülfürler, Askıda Katı Madde (AKM) ve alkalinitedir. Ortalama büyüklükte bir pamuklu tekstil tesisi için, nişastalı atıklar toplam atıksu hacminin %16' sını, BOİ' nin %53' ünü, toplam katıların %36' sını ve alkalinitenin ise %6' sını teşkil etmektedir. Kostik soda; toplam atıksu hacminin %19' unu, BOİ' nin %37' sini, toplam katıların %43' ünü ve toplam alkalinitenin ise %60' ını oluşturmaktadır. Yıkama, ağartma, boyama ve apre atıkları; kompozit atık hacminin %65' ini, BOİ' nin %10' unu, toplam katı maddenin %2' sini ve toplam alkalinitenin ise %34' ünü oluşturmaktadır (Takımcı, 1996).

Yün atıksularında, saman, diken, pıtrık, toprak, kum, alkali maddeler, organik asitler, yağ, H₂S, boyalar, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Yapak yıkama atıkları; kum ve toprak, pıtrık, yün gresi ve organik asitler içerir. Bu atıklar kahverengi ve bulanıktır. Gres emülsiyonları ve diğer organik bileşikleri içerir. Çıkış suyundaki gres miktarı 25 g/L gibi yüksek değerlerde olabilir. Kuvvetli alkalidirler, yüksek miktarda

organik bileşik ve AKM içerirler. Diğer proseslerden gelen atıklar; boya, solventleri, asitleri içerirler. Bileşimleri ve derişimleri, kullanılan kimyasal maddelere ve hammaddenin saflığına bağlıdır. Boya atıklarında krom, meta kromel asit ve sülfür boya bulunabilir. Yünlü tekstil atıklarının genel özellikleri ise; yüksek asidite, çeşitli organik maddeler, boyalar, aktif yıkama maddeleri, tuzlar ve yüksek derişimde yağlar içermeleridir (Takımcı, 1996).

2.4. Rengin Önemi

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

Gerçekte suyun doğal rengini eksi (-) yüklü kolloidal partiküller oluşturur. Bundan dolayı, üç değerlikli bir metal iyonuna sahip tuzların ortama eklenmesi Al ve Fe gibi ile yapılan koagülasyon, bu rengin giderilmesini sağlar. Yüzeysel suları oldukça renkli görünümü olabilir. Bunun nedeni, renkli askıda katı maddelerdir. Drenaj alanı kırmızı toprak olan akarsular, bu havzadan geçişleri sırasında oldukça renkli olurlar (Akgün, 1999).

Yüzeysel suları, renk derecesi yüksek atıkların deşarjları ile de renklenebilir. Bu tür atıklar arasında en dikkate değer olanları tekstil endüstrilerinin boya üniteleri ve kağıt endüstrilerinin kağıt hamuru ünitelerinden gelen renkli atıklardır. Boya endüstrisi atıkları çok çeşitli olabilir. Kağıt hamuru ünitelerinden çıkanlar ise içinde lignin türevleri ve çok miktarda çözünmüş madde içeren atıklardır. Lignin türevleri çok renk verici ve biyolojik faaliyetlere dayanıklıdır. Bu maddelerin çoğu doğal su çevrimi içinde parçalanır (Akgün, 1999).

2.5. Renk Ölçüm Metodları

2.5.1. Görsel Karşılaştırma Metodu

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

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

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

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

2.5.2. Spektrofotometrik Metod

Bir madde görüldüğü rengin komplementer rengindeki dalgaboyunu absorplar. Spektrofotometre yardımıyla absorplanma miktarı tespit edilir ve renklilik miktarı hassas bir şekilde belirlenir. Bu metod içme sularına, yüzeysel sulara, evsel ve endüstriyel atıklara uygulanabilir (Akgün, 1999).

1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre doğal sular ve açık renkli endüstriyel atık suların rengi optik bir cihaz yardımıyla ölçülmektedir. Burada söz konusu olan, numunenin 0.45µm membran filtreden süzülmesinden sonra ölçülen “gerçek renk”tir (Demir,2002; Akgün, 1999).

Bir su numunesinin renginin şiddeti, en yüksek absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir ve ekstinksiyonun bir spektrofotometre yardımıyla ölçülmesiyle de niceleyici olarak belirlenir. Genel olarak sarı-kahverengi renge çalan suların çoğu ve evsel atık su arıtma tesislerinin çıkış suları kesin ve belirli ekstinksiyon maksimumları göstermezler. Bu tip suların renklerini belirleyebilmek için belirli dalga boylarında ölçümler yapılır (Akgün, 1999). Endüstriyel atık suların rengini yukarıda verilen uluslararası norma göre belirleyebilmek için görünür ışık spektrumu içinde yer alan üç dalga boyu seçilmiştir (Demir,2002; Akgün, 1999).

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

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

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

$\lambda=436 \text{ nm}$ (Hg 436 nm)'de ölçüm zorunludur. $\lambda(2)$ ve $\lambda(3)$ dalga boylarında ise belirlenen değerlerde çok az sapmalar olabilir. Karakterizasyonun daha iyi olması için ekstinksiyon maksimumuna yakın değerlerde de ölçüm yapılması faydalı olabilir (Demir,2002; Akgün, 1999).

2.6. Tekstil Boyaları ve Özellikleri

Boyarmaddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisi de renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Bütün renkli organik bileşikler rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino (-NH₂), yer değiştiren amino (-NHR, -NR₂), hidroksil (-OH), metoksil (-OCH₃), sülfonik (-SO₃H) ve karboksil (-COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün elyafa karşı affiniyete sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlar. Kromofor grupları; nitro (R.NO₂), nitrozo (N₂O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilenik çifte bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S-) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur (Özcan, 1978; Arıcı, 2000).

2.6.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlük özelliklerine göre, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma şekilleri arasında çok az ilişki vardır. Kimyasal yapı bakımından büyük bir grubu oluşturan azo boyarmaddeleri, boyama özelliklerine göre yapılan sınıflamada her grupta yer alır (Gezergen Asma, 1998; Akgün,1999).

2.6.1. 1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

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

Suda Çözünen Anyonik Boyar Maddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3$), kısmen de karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir (Gezergen Asma, 1998).

Suda Çözünen Katyonik Boyar Maddeler: Moleküldeki çözünlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-\text{NH}_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır (Gezergen Asma, 1998).

Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler: Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranırlar (Gezergen Asma, 1998).

2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

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

3. Substratta Çözünen Boyar Maddeler

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

Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler: Bu sınıfa giren boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözümlenir. Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler spray veya lak halinde uygulanabilirler. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar (Gezergen Asma, 1998).

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

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

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

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

2.6.1.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Sınıflandırmaya dâhil edilen bazı boyar maddelerin özellikleri aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

Direkt Boyarmaddeler: Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksili asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Bu nedenle $[\text{B.M.SO}_3]\text{Na}^+$ genel formülüyle gösterilebilirler. Pek çok azo boyar maddeleri yapı bakımından bu gruba girer. Selülozik elyafı doğrudan doğruya bağlanabilirler. Bunlara substantif boyarmaddeler de denir. Protein elyafı boyasalar da, özel durumlar dışında bu amaçla kullanılmazlar (Gezergen Asma, 1998). Direkt boyar maddeleri ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında, bazen de, kâğıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar. Boyama sırasında sıcaklık yüksek olduğu gibi, boya banyolarına sodyum klorit veya sülfat eklenir (Akgün,1999) .

Küpe boyarmaddeleri: Bu boyar maddeler karbonil grubu içerdiğinden suda çözünmezler. Sadece indirgemeyle suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılır. Sodyum hidroksit (NaOH), sodyum hidrosülfid (NaHSO_3) ve sodyum sülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilir bileşiklerine dönüşürler (Gezergen Asma, 1998). Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünemez hale getirilirler. Oksidasyon için hava kullanılır. Daha çok selülozik, kısmende protein ve elyafın boyamasında kullanılır. Işığa, yıkamaya ve sürtünmeye karşı dayanıklıdır (Akgün, 1999).

Kükürt Boyarmaddeleri: Bu gurubun üyeleri kükürt içeren karmaşık yapıya sahip organik bileşiklerdir. Amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta tepkime sonucu elde edilir. Selülozik elyafın boyanmasına yararlar. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirdikten sonra yüksek sıcaklıkta ($100\text{ }^\circ\text{C}$) ta kullanılırlar (Gezergen Asma, 1998; Akgün, 1999).

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

Asit Boyarmaddeler: Bunlar da direkt boyarmaddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksili asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. İstisnaları olmakla beraber, çoğunun selülozik elyafa karşı afinitesi yoktur. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasına yararlar. Moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_3\text{H}$) veya karbonik asit ($-\text{COOH}$) grubu içerirler. Asit boyar maddeler genellikle protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Öncelikle yün, ipek, poliamid (nylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asit boyar maddeler, $60-80\text{ }^\circ\text{C}$ de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır (Gezergen Asma, 1998).

Bazik Boyarmaddeler: Bunlar organik bazların genellikle hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Yani renkli kısım katyon halinde olup $[\text{B.M.NH}_3]^+\text{Cl}^-$ genel formülüyle gösterilebilirler. Bu nedenle bunlara son zamanlarda **katyonik boyarmaddeler** denilmeye başlanmıştır. Eskiden yün ve pamuk boyamak için kullanılan bu boyarmaddeler, bu gün poliakrilonitril elyaf boyanmasında büyük önem kazanmıştır (Gezergen Asma, 1998).

Mordan Boyarmaddeleri: Bazik veya asidik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleştirilir, daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere tepkimeye sokulur. Mordan olarak bu grup doğal ve sentetik bir çok boyarmaddeyi içerir. Sentetik olanlar genellikle antrasenden türetilmiştir. Tekstil materyale karşı direkt afintiye sahip değildirler. Değişik şekilde mordanlama gerçekleştirilebilir. Selülozik ve protein elyafı bir metal tuzuyla mordanlandıktan sonra boyayabilirler. Mordan olarak genellikle Cr, bazende Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Mordan olarak genellikle krom, bazen de Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Değişik şekillerde mordanlama gerçekleştirilebilir. Boyamadan önce mordanlama yapıldığında, krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir, daha

sonra da krom indirgemek için potasyum hidrojen tartarat kullanılır. Boyama ve klorlama işlemi aynı anda aynı banyo içinde yapıldığı zaman ise pH 6 civarına getirilerek, amonyum sülfat ve potasyum kromat eklenir. En çok kullanılan ve hızlı olan, yün boyandıktan sonra krom katılarak yapılan boyamadır (Gezergen Asma, 1998).

Metal-Kompleks Boyarmaddeler: Metal kompleksleri şeklinde imal edilen yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf boyarmaddeleridir. Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir (Gezergen Asma, 1998).

Dispers Boyarmaddeler: Hidrofob özelliğe sahip primer sekonder asetat ve sentetik elyafın boyanmasında dispers boyarmaddeler kullanılır. Bunlar, sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde uygulanır (Gezergen Asma, 1998; Akgün, 1999).

2.6.1.3. Kimyasal Yapısına Göre Boyar Maddeler

Kimyasal yapılarına göre boyalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri

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

3. RENK GİDERMEDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Tekstil atık sularından renk giderilmesi amacıyla, çeşitli adrosbsiyon, oksidasyon, filtrasyon, biyolojik, kimyasal ve foto-kimyasal metotlar kullanılmaktadır.

3.1. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal ortamdaki kimyasal türler arasında elektron transferine dayanır. Bu proseslerde amaç boyar maddelerle oluşan toksik bileşiklerin oksitlenerek biyolojik olarak parçalanabilir şekle dönüştürülmesidir. Bu amaçla oksidant olarak ozon (O_3), klor (Cl_2), hidrojen peroksit (H_2O_2), potasyum permanganat ($KMnO_4$) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır.

Kimyasal oksidasyonun amacı içme ve atıksularda bulunması istenmeyen Mn^{+2} , Fe^{+2} , S^{-2} , SO_3^{-2} gibi maddeleri, fenoller, humik asitler, toksik maddeler, koku, tat ve renk meydana getiren maddeler, bakteri ve algler gibi organik maddeleri aksi tesiri olmayan türlere dönüştürmektedir. Sıcaklık, pH, reaktanlar, ürün konsantrasyonları, kataliz varlığı gibi değişken oksidasyonun derecesini etkileyen temel faktörlerdir. Su ve atık su arıtımında çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız hale dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanır (Gezergen Asma, 1998).

Kimyasal oksidasyonun kullanım alanları arasında, demir, mangan giderilmesi, dezenfeksiyon, organik bileşiklerin giderilmesi, alg kontrolü, Tat ve koku giderilmesi, siyanür giderilmesi, Sülfür giderilmesi, Amonyak giderilmesi, Krom giderilmesi ve Korozyon kontrolü olarak sayılabilir (Gezergen Asma, 1998).

Yapılan bir araştırmada, Ozonun biyolojik artabilirliğini arttırmak amacıyla, aromatik bileşenlerde ozonlama ile % 60-70 KOİ artırılabilir ($BOİ/KOİ= 0.4$) ürünler oluşturduğunu belirlenmiştir (Gilbert, 1987).

Yapılan diğer bir çalışmada, Acid Red 337 ile hazırlanan sentetik boya ve Acid Red 151' in kullanıldığı boya atıksuyundan fenton prosesi ile renk ve KOİ giderme çalışması yapılmıştır. Çalışmalar sonunda sentetik numune için renk giderme verimi %96, KOİ giderme verimi 290 mg/l' den 55 mg/l düşürülerek %81 olarak gerçekleşmiştir. Atıksuda ise renk giderme verimi %91, KOİ giderme verimi 2380 mg/l' den 650 mg/l düşürülerek %73 olarak gerçekleşmiştir (Külünk, 2000).

3.2. Membran Ayırma Prosesleri

Kimyasal maddelerin geri kazanılması için bir ayırma prosesi olan membran proseslerinin kullanılması son yıllarda önem kazanmıştır.

Membran ayırma prosesleri son yıllarda oldukça geliştirilmiş ve bu sistemlerin;

- Termal ayırma sistemlerine göre daha az enerjiye ihtiyaç göstermeleri
- Proses suyunun geri devrettirilmesi
- Sıvıdaki değerleri maddelerin geri kazanılabilmesi
- Diğer sürekli proseslere uyum sağlaması
- Geniş pH ve sıcaklık değerlerinde çalışabilmesi gibi özelliklere sahip olmalarından

dolayı daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Gezergen Asma,1998).

Başlıca membran sistemleri; ters osmoz, ultrafiltrasyon, elektrodiyalizdir. Bu teknolojiler 1980' lerde vat, indigo boyar maddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmaya başlanmıştır. Geri kazanım açısından membran proseslerinin kullanımı ileriki yıllarda artacak gibi görünmektedir. Membran sistemlerinin en önemli problemi membranlarda biriken maddelerin uzaklaştırılmasıdır (Gezergen Asma, 1998).

Ultrafiltrasyon prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı ile yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler, mikroorganizmalar ve askıda maddeler atıksudan ayrılmaktadır. Ayrılan bu maddelerin gözenek çapı 0.001-0.10 µm arasındadır. Membranlar düşük enerji ve basınçta, pH 1-13 aralığında kullanılabilir. Bu prosesler de % 95' e varan verimler elde edilebilmektedir (Kural, 2000).

Yapılan bir araştırmada, gözenek çapı 0.001-0.10 µm membranlar düşük enerji ve basınçta, pH 1-13 aralığında kullanılarak % 95' e varan verimler elde edilmiştir (Kural, 2000).

Yapılan diğer bir araştırmada, mikrofiltrasyon (gözenek çapı yaklaşık 0.1-1 µm) veya ultrafiltrasyon (0.01-0.1 µm) membranlarıyla vakum ile çekilip hemen hemen tüm protozoa ve bakteri (5-6 log giderim) ve 1-2 log virüs giderimi sağlanmıştır. Membran bioreaktörlerde çıkış suyu kalitesinin konvansiyonel aktif çamur sistemlerinden çok daha iyi olduğu gözlenmiştir.. Membranlardan elde edilen çıkış suyu değerleri BOI< 2.0 mg/l; AKM< 2.0 mg/l; NH₃-N< 1.0 mg/l (nitrifiye eden membranlarda); toplam fosfor < 0.1 mg/l (anaerobik zon eklenmesi ile) ; toplam azot < 3-10 mg/l (anoksik zon eklenmesi ile; denitrifikasyon) ; bulanıklık < 0.5 NTU olarak rapor edilmiştir (Kitis ve diğ., 2003).

3.3. Koagülasyon-Flokülasyon

Koagülasyon-Flokülasyon işlemi suya kimyasal madde ilavesiyle suda bulunan askıda ve çözünmüş maddelerin oluşturduğu fiziksel etkenlerle sudan uzaklaştırılmasını amaçlar. Çözünmüş maddelerin çözünmeyen türlere dönüştürülmedikçe kimyasal çöktürme ile giderilme verimleri sınırlıdır

Koagülasyon-Flokülasyon, su arıtımında bulanıklık giderilmesinde, endüstriyel atık su arıtımında; askıda madde, organik madde, metal iyonu giderilmesinde ve tekstil endüstrisinde atık suyun renklenmesine neden olan boyarmaddelerin çöktürülerek uzaklaştırılmasında kullanılır (Uygun, 2003). Bunun yanında koagülasyonla renk giderilmesinde bazı dezavantajlar da söz konusudur (Şencan, 2001; Uygun, 2003).

- Sadece dispers haldeki boyalar için yüksek renk giderme verimi elde edilebilmesi, çözünür haldeki boyalar içinse, etkili bir şekilde renk giderilmesi
- %70 üzerinde renk giderimi için aşırı dozda koagülant kullanılması
- Aşırı koagülant kullanımından dolayı büyük miktarda çamur oluşumu
- Kimyasal madde tüketimi dolayısıyla işletme maliyetinin yüksek olması,
- Sülfat miktarı fazla olan atık sularda kullanıldığında sülfat miktarının artması gibi (Gezergen Asma,1998).

Yapılan bir araştırmada, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, gibi koagülant maddelerin 250-600 mg/l' lik dozlarında KOİ ve Bulanıklık giderim verimlerini araştırılmıştır. Arıtılabilirlik alışmaları sonucunda $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ kullanılması halinde %75, %64 ve %60 oranlarında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bulanıklık giderim verimi açısından 300mg/l'lik $Al_2(SO_4)_3$ kullanılması halinde maksimum giderim %90 civarında tespit edilmiştir (Akal Solmaz, 2002).

Yapılan başka bir araştırmada, Pamuklu ve sentetik kumaş üretimi yapan bir tekstil fabrikası atıksuyu $FeCl_3.6H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$, $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ koagülantları ve koagülasyona yardımcı olması için anyonik polielektrolitlerin kullanıldığı kimyasal çöktürme işlemi ile arıtmaya çalışılmıştır. 650 mg/L KOİ, 128 NTU (Nefelometrik Bulanıklık Birimi-Nephelometric Turbidity Unit) türbiditeye sahip olan atıksudan çalışmalar sonunda %70 KOİ, %99 bulanıklık giderimi gerçekleşmiştir (Gezergen Asma, 1998).

3.4. Biyo-Foto reaktör

Biyolojik aktif çamur ve TiO_2/UV Fotokatalik sistemlerin birleşiminden oluşan Biyo-Foto reaktör sisteminde, biyolojik reaktörde temel olarak biyokimyasal oksijen ihtiyacı giderilmektedir. TiO_2 ile duyarlı hale getirilmiş fotokatalitik reaktörlerde ise ileri renk ve KOİ giderimi meydana gelmektedir (Gezergen Asma, 1998).

3.5. Elektro-Koagülasyon

Laboratuar çalışmalarında tekstil atık sularının renginin giderilmesinde kullanılan elektro-Koagülasyon sistemi, elektrik akımının verildiği, demir, aliminyum, nikel gibi anot ve katottan oluşan elektrot plakalarının bulunduğu kapalı bir boru sisteminden ibarettir (Uygun, 2003).

Kullanılan demir elektrotuna elektrik akımı verildiği zaman elektrot çözünmeyen demir hidroksil üretir. Atık su akımı bu sistemden geçirildiği zaman boya maddeleri yumaklaşır ve ökeler (Tunç Özgürses, 2003). Renk giderilmesinde kimyasal indirgenme, elektro flotasyon gibi fiziksel ve kimyasal tepkimeler etkili olmaktadır. Sistemin verimi kullanılan boya tipine, elektrik akımına elektrot tipine sıcaklığa, pH değerine ve tepkime süresine bağlı olarak değişebilmektedir (Uygun, 2003).

Yapılan araştırmada, boyama ve apre imalatı atıksularından demir elektrotlar ile elektrokoagülasyonu üzerine atıksu iletkenliği, pH, enerji tüketimi ve polielektrolit miktarı etkileri araştırılmıştır. Boyama ve apre imalathanelerinden toplanan atıksuların çoğunda iletkenlik optimum işletme aralığı içinde olduğundan dolayı iletkenliğin ayarlanmasına gerek olmadığı, atıksu pH'ı 5-10 arasında arıtma verimini etkilemediği görülmüştür. 40 mg/L' lik polialüminyum klorür' ün (PAC) arıtma verimini önemli derecede arttırdığı ve enerji tüketimini % 30 azalttığı tespit edilmiştir. 92.5 A/m² akım yoğunluğunda % 51 civarında KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir (Lin ve Peng, 1994).

3.6. Anaerobik Yöntemle Renk Giderimi

Son zamanlarda, tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Burada anaerobik sistem birinci aşamada azo boyar maddelerin sahip olduğu çift azo bağının parçalanması ve ortaya çıkan parçalanma ürünlerinin ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmesinden ibarettir. Aerobik biofilm sistemler ise tekstil atıksularının arıtımındaki en uygun sistemlerdir (Takımcı, 1996).

Anaerobik arıtma yöntemleri üzerine yapılan laboratuvar şartlarında ise renk giderimi için iyi sonuçlar alınmasına rağmen, bir takım problemler mevcuttur. Gerçek bir tekstil atıksuyunda sülfat ve nitrat gibi iyonların bulunması sistemin verimini azaltabilmektedir. Ayrıca anaerobik arıtımda oluşan H_2S gazı diğer önemli bir problemdir. Tekstil atıksularının anaerobik arıtımında azo boyar maddelerin parçalanması sonucu aromatik aminlerin oluşumu ancak anaerobik bir ortamda gerçekleşmektedir (Başbüyük ve diğ., 1998). Tekstil boyama atık sularının anaerobik arıtılmasında karşılaşılan diğer bir problem de biri boyarmaddelerin belirli konsantrasyonlarda mikroorganizmalar üzerinde inhibasyon etkisi yapmalarıdır (Gezergen Asma,1998).

Yapılan araştırmada, pamuklu kumaş boyama tekstil atıksuyunun anaerobik ortamda akışkan yataklı anaerobik reaktör (AYAR) ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Reaktör dolgu malzemesi olarak ponza taşı kullanılmıştır. Tekstil atıksuyunun anaerobik arıtılabilirliği çalışmaları sonucuna göre, tekstil atıksuyuna dışarıdan karbon kaynağı olarak yaklaşık 2g/l glikoz eklenmesi durumunda renk arıtımında en yüksek verime ulaşılmıştır. Bu durumda anaerobik arıtımda KOİ, BOİ ve renk arıtımı sırasıyla yaklaşık %80, %94 ve %59 olarak belirlenmiştir (Şen ve Demirer, 2002)

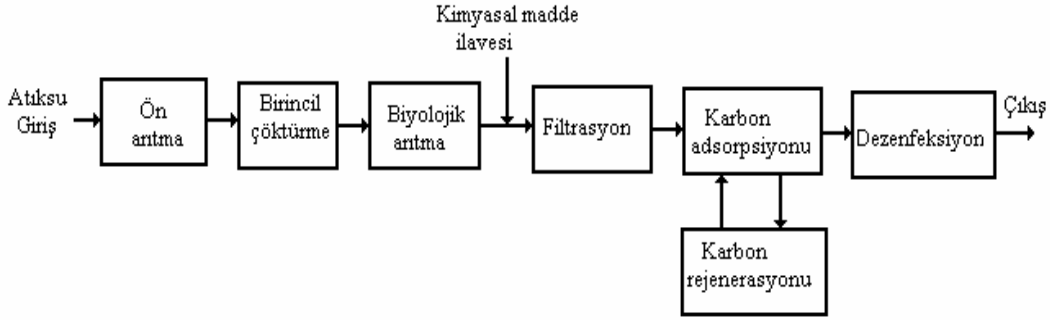
3.7. Tekstil Atıksularının Adsorpsiyon ile Arıtımı

Adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal veya değişim adsorpsiyonu şeklinde olabilir. Adsorpsiyonun verimi yüzey alanına, pH' a, sıcaklığa, adsorbentın yapısına ve karışım özelliğine göre değişir. Adsorpsiyon işleminde en yaygın kullanılan adsorbent aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için uygun olduğu ancak direk boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirtilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve rejenarasyonunun zor olması yeni adsorbent maddelerinin denenmesini gündeme getirmiştir. Bu amaçla silika, kil, şekerkamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi bir takım ucuz ve doğal adsorbentler kullanılmıştır (Başbüyük ve diğ., 1998).

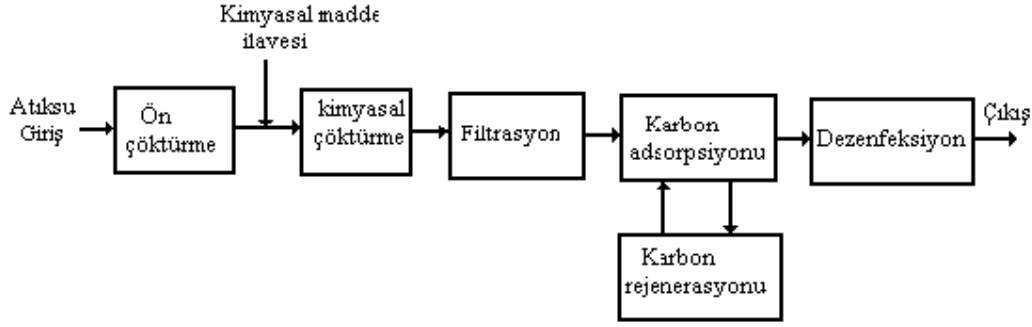
4. ADSORPSİYON ve ADSORPSİYON MEKANİZMASI

Kentsel atık suların arıtımında adsorpsiyon uygulamaları; üçüncül arıtma ve fizikokimyasal arıtım şeklinde iki kategoride ele alınır. Üçüncü arıtma adsorpsiyon; biyolojik arıtım proses çıkışlarında kalıntı organik maddelerin gideriminde kullanılır. Fiziko-kimyasal arıtım proseslerinde ise; ham atıksu karbon adsorpsiyonundan önce sadece fiziksel ve kimyasal yöntemle arıtılmaktadır. Tek başına adsorpsiyon biyolojik arıtmadan ziyade, çözünmüş organik kirleticilerin gideriminden sorumludur (Clark ve Lykins,1989). Üçüncül ve fiziko-kimyasal arıtım sistemlerinde adsorpsiyon uygulamasına ait akış diyagramları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Adsorpsiyon, bir yüzey veya yüzey arakesiti üzerinde kirletici maddenin birikimi ve derişiminin artması olayıdır. Su ve atıksu arıtımında adsorpsiyon bir sıvı ile bir katı arasında gerçekleşmektedir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan veya adsorbat, yüzeyinde tutan maddeye de adsorban veya adsorbent denir. Su ve atıksu arıtımında en yaygın kullanılan adsorbent aktif karbondur. Arıtım proseslerinde granül aktif karbon (GAC) veya toz aktif karbon (P AC) şeklinde kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak olan maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Su sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük, adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sistemin de çözüciden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı-sıvı fazdaki maddelerin konsantrasyonları arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki konsantrasyonları arasındaki adsorpsiyon verimi açısından önem taşır (Akgün, 1999).



Şekil 4.1. Üçüncü Arıtma İşleminin Akım Şeması (EPA, 1993)



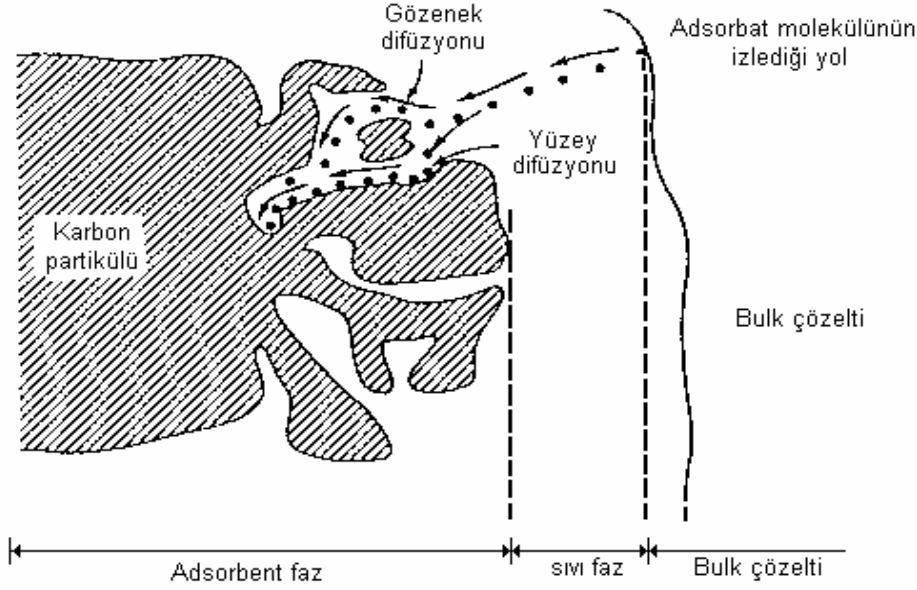
Şekil 4.2. Fizikokimyasal Arıtma İşlemi Akım Şeması (EPA, 1993)

4.1. Adsorpsiyonun Teorisi

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Suda içinde bulunan polar olmayan çözülmüş moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorbent yüzeyi ıslanır (Clark ve Lykins 1989).

Kirletici maddelerin, adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözüldüğü adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, çözüldüğü içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya film difüzyonu denir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir (Şekil 3.3). Eğer adsorpsiyon hızı artırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorbent-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış olunur. Ancak karıştırma işlemi, adsorbentin gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmamaktadır (Clark ve Lykins 1989).

Adsorbatın bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi adsorpsiyon arasındaki ilişkinin önemini ortaya koyar. Yüzey tepkimeleri faz veya yüzey sınır enerjisi olarak ortaya çıkar ve adsorpsiyonda değişime neden olacak şekilde etkilidir. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır. Adsorpsiyon kimyasal etkileşim sonucu yüksek sıcaklıklarda oluşur, bağlar arası enerji ve bağların kuvveti yüksektir. Kimyasal adsorpsiyonda parçacıklar bağlar vasıtasıyla yerleşirler, fiziksel adsorpsiyonda ise bağ oluşumu olmaz, çekim kuvveti etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır (Clark ve Lykins 1989; Kobyay2004; Kobyay ve diğ., 2005).



Şekil 4.3. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek ve Film Difüzyonu

(Clark ve Lykins 1989; Kobya, 2004).

Moleküllerin adsorpsiyonu film difüzyonla da taşınabilir. Adsorbent, adsorbenti çevreleyen suyun durağan sınır tabakası boyunca (hidrodinamik sınır tabakası) su geçişi esnasında moleküler difüzyonla taşınacaktır. Kirlenici moleküllerin adsorbent gözenegine geçişi ise; adsorbant hidrodinamik sınır tabakasından geçtikten sonra adsorpsiyona elverişli adsorbant gözeneklerine geçer. Çözelti boyunca moleküler difüzyonla partiküller arası geçiş olur (gözenek difüzyonu) veya adsorpsiyon olduktan sonra adsorbe edici yüzey alanı boyunca yüzey difüzyonu olur (Şencan, 2001; Kobya, 2004).

Adsorpsiyonda; geçiş mekanizması tamamlandıktan sonra adsorbent ve adsorbat arasında adsorpsiyon bağı oluşur. Bu adım fiziksel adsorpsiyonda son derece hızlıdır. Eğer adsorpsiyon, molekülün yapısını değiştirecek bir kimyasal tepkimeyle beraber geliyorsa, kimyasal tepkimenin hızı difüzyon hızından küçük olacağından, giderim hızını kimyasal tepkime kontrol edecektir (Kobya, 2004).

Adsorpsiyon kinetiklerinde taşınımı, dolayısıyla giderim oranını kontrol edecek olan adım en yavaş adımdır (Kobya,2004). Türbülans akımda giderim hızı çoğu zaman film difüzyonu ve por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. İlk aşamada film difüzyonu hızı sınırlamakta olup, adsorbentin gözenekleri içerisinde birikmektedir. Sonuçta gözenek difüzyonu hızı kontrol edecektir. (Şencan, 2001; Kobya, 2004).

4.2. Adsorpsiyonun Tipleri

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani kadar hidrofilik ise, sulu çözültiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik suyu sevmeyen bir madde sulu çözültiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir.

Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katı ya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbanta doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur (Tsezos ve Veolesky, 1981).

4.2.1. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu; adsorpsiyonun birinci tipi iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbant yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Şencan, 2001).

4.2.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon ise, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atık sularındaki bir çok kirleticilerin ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşımlarına sebep olan kuvvetin Van der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir.

Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbant yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi -40 kJ/mol 'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorblanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıktığı taktirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır (Şencan, 2001).

4.2.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağlıdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi $10-50 \text{ kcal/mol}$ 'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C 'in üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler, Çevre Mühendisliği'nde çok önemli değildir (Gül,2001). Kimyasal adsorpsiyon "aktiflenmiş adsorpsiyon" olarak da adlandırılmaktadır (Tsezos ve Volesky, 1981;Şencan, 2001).

Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal adsorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküler kalınlıktadır (Tsezos ve Volesky, 1981). Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür (Çizelge 4.1). Çünkü kimyasal hızla gelişmektedir.

Çizelge 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Tsezos ve Volesky, 1981).

<i>Parametre</i>	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
<i>Adsorplayıcı</i>	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
<i>Adsorplanan</i>	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, Sıvılar, Çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözünmüş katılar
<i>Sıcaklık</i>	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
<i>Adsorpsiyon ısıtı</i>	Düşük	Yüksek
<i>Hız</i>	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
<i>Desorpsiyon</i>	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
<i>Bağ kuvvetleri</i>	Moleküller arasında	Moleküller içinde
<i>Entalpi etkisi</i>	Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
<i>Önem</i>	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif

4.2.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Biyosorpsiyon terimi, aerobik veya anaerobik metabolizma yoluyla oksidasyondan ziyade esasen hücre duvarında gerçekleşen, metabolizmadan bağımsız belirli sayıda prosesi (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi, kompleksleşme, ve mikroçökeltme) ifade eder. Biyosorpsiyonun başlıca tercih sebepleri arasında yüksek selektivite ve verim, uygun fiyat ve iyi giderme verimi sayılabilir. Biyosorpsiyon genellikle atıksulardan ağır metal arıtımında kullanılmasına rağmen kirlenmiş doğal sular ve endüstriyel atıklardan organiklerin giderimi konusunda da gelecek vadeden bir teknolojidir. Hem canlı hem de ölü biyokütle (ısı ile öldürülmüş, kurutulmuş, asit ve/veya kimyasal olarak muamele görmüş) tehlikeli organiklerin gideriminde kullanılabilir (Aksu, 2005). Hem canlı hem de ölü organizmaların biyosorptif proseslerde kullanılabileceğine ilişkin yürütülen çalışmalardan birçok araştırmacı bahsetmiştir (Zafar ve diğ., 2007; Wu ve Yu, 2006; Chen ve diğ., 2005).

Su arıtımında, biyosorpsiyonda ölü mikrobiyal hücrelerin kullanımı daha avantajlıdır çünkü ölü organizmalar toksik atıklardan etkilenmezler, sürekli bir besin maddesi temini gerektirmezler ve rejenere edilip birçok kez tekrar kullanılabilirler. Ölü hücreler herhangi bir kokma veya çürüme oluşmadan oda sıcaklığında depolanabilir ve uzun süreler kullanılabilirler. İşletimleri kolay ve rejenarasyonları basittir. İnaktive edilmiş biyokütle tarafından bağlanma mekanizması kirleticini kimyasal özelliklerine (tür, büyüklük, iyonik yük), biyokütle türü, hazırlanışı ve spesifik yüzey özellikleri ve çevre koşullarına bağlı pH, sıcaklık, iyonik güç, çözeltideki yarışan organik veya inorganik ligandların varlığıdır (Aksu, 2005).

Bununla beraber, biyosorbent olarak sadece ölü ve canlı mikroorganizmalar kullanılmamaktadır. Bol miktarda bulunan hammaddeler veya diğer endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar biyosorbent olarak kullanılabilirler ve iyon değiştirici reçinelerin performansı ile karşılaştırılabilecek düzeylerde performans gösterebilirler (Aksu, 2005). Ağaç kabuğu, lignin ve yer fıstığı kabuğu gibi cansız biyosorbentlerin yanı sıra mantar, bakteri, maya, yosun, sucul bitkiler ve alg gibi canlı biyoküteller de biyosorbent olarak kullanılmıştır (Mohanty ve diğ., 2006).

4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

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

4.3.1. Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısım olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentin sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür (Şengül ve Küçükgül, 1997; Melcalf ve Eddy; 2003).

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

4.3.2. Adsorbentin Partikül Boyutu

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

4.3.3. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Molekülünün Büyüklüğü

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

Birçok atık su farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından meydana gelmektedir. Bu

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

4.3.4. Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorpsiyon en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir (Şencan, 2001). Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık sularındaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural polar bir madde daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorbant tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinden daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen bir çok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler (Gül, 2001).

4.3.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

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

4.3.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Birçok tepkimede genellikle sıcaklık arttığında tepkime hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir (Şencan,2001). Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir (Gül,2001).

Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu

yönünde ilerler. ΔH° değeri negatif ve ΔS° değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatifse reaksiyon istemsizdir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi (ΔH°), reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin tamamının standart hallerinde buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorplıyorsa, ΔH° pozitifdir. ΔH° pozitif ise reaksiyon endotermiktir. ΔH° negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Prosesin standart molar ve Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir. Bir reaksiyonun itici gücü Gibbs serbest enerji ile ΔG° ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir (Wang ve diğ., 2005; Wang ve Li, 2005).

$$\Delta G^\circ = RT \ln(K) \quad (4.1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ) \quad (4.2)$$

Negatif ΔG° değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ($K>1$), ye adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum ortaya çıkar ise reaksiyon endotermiktir.

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

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (4.3)$$

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

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H^\circ_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (4.4)$$

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

4.3.7. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu yada por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Şencan,2001).

4.3.8. Temas Süresi

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

4.4. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

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

Adsorpsiyon izotermi Çevre Mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak su ve atık sularda kirleticilerin için adsorpsiyon davranışının tanımlamak da kullanılmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbent birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı ile su ve atık suda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbent verilen atık suyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbent adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorblayıcı içindeki adsorbent ömrünü tahmin etmede kullanılır (Gül, 2001).

İzoterm, çeşitli miktarlardaki karbonun veya farklı konsantrasyonlardaki atık suyun sabit miktardaki su numunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir (Aksu ve Tezer, 2005). Adsorblayıcının en önemli özelliklerinden birisi birikebilecek yani adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e (birim adsorbant üzerinde biriken (madde miktarı) ile C_e (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genel olarak adsorbantın birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı derişimle artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir. Küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir. Çevre mühendisliğinde farklı tipde izotermi mevcut olup, su ve atık su arıtımında en fazla kullanılan izotermi aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (Aksu ve Tezer, 2005, Wang ve diğ., 2005).

- Langmuir izotermi
- Freundlich izotermi
- Temkin izotermi
- B.E.T(Brunaver, Emmett, Teller) izotermi

4.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorbent üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı şeklinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbent örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır (Langmuir, 1916; Koby, 2004; Ho ve diğ., 2005; Allen ve diğ., 2004; Jumasiah ve diğ., 2005).

Adsorbent toplam yüzeyi S , herhangi bir andaki moleküller tarafından örtülen yüzey kesri θ ile

gösterildiğinde serbest yüzey $(1 - \Theta)$ S olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı derişim ile orantılıdır. Buradan, moleküllerin adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon hızı, serbest yüzey kesri ve adsorplanan madde konsantrasyonuna bağlıdır. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşittir (Langmuir, 1916). Eğer, C_e , adsorplanan madde konsantrasyonu k_a adsorpsiyon ve k_d desorpsiyon oranı sabiti olarak ifade edilecek olursa, dt zamanında;

$$k_a C_e (1 - \Theta) S dt = k_d \Theta S dt \quad (4.5)$$

$$q_e = a_L \Theta = \left(\frac{K_L a_L C_e}{1 + K_L + C_e} \right) \quad (4.6)$$

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

$$q_e = \left(\frac{K_L a_L C_e}{1 + K_L + C_e} \right) \quad (4.7)$$

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

$$\left(\frac{C_e}{q_e} \right) = \frac{1}{K_L a_L} + \frac{1}{K_L} (C_e) \quad (4.8)$$

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

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W_d} \quad (4.9)$$

C_o : Adsorplanan maddenin veya kirleticinin başlangıç konsantrasyonu, (mg) w_d : çözeltildeki adsorbentin miktarı, (g), C_e : Dengede adsorplanmadan çözeltilde kalan çözünen (mg/l), V: kullanılan çözeltil miktarı ve K_L : adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili bir sabit veya (1/mg) değeridir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminde C_e 'nin değerinin çok küçük olması durumunda izoterm eşitliğinde paydadaki ifadede $1 \gg K_L C_e$ olduğundan; bu terim ihmal edilebilir. Langmuir izoterm eşitliği: $q_e = a_L K_L C_e$ olacaktır. Bu eşitlik Henry Kanununu ifade eden bir eşitliktir. Lagmuir adsorpsiyon eşitliğinde C_e 'nin çok büyük olması halinde ($K_L C \gg 1$) ise, $q_e = a_L$ olacaktır (Langmuir, 1916).

Langmuir adsorpsiyon izotermi ampiriktir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q = \frac{x}{M} = \frac{q_m \cdot C}{K+C}$$

(4.10)

Burada;

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

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

$$x = V(C_0 - C)$$

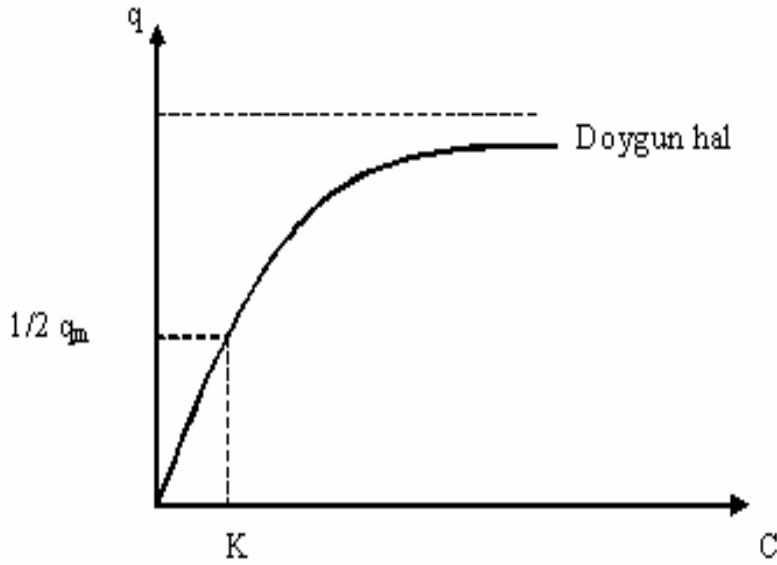
M: Reçine miktarı (gr)

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

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

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

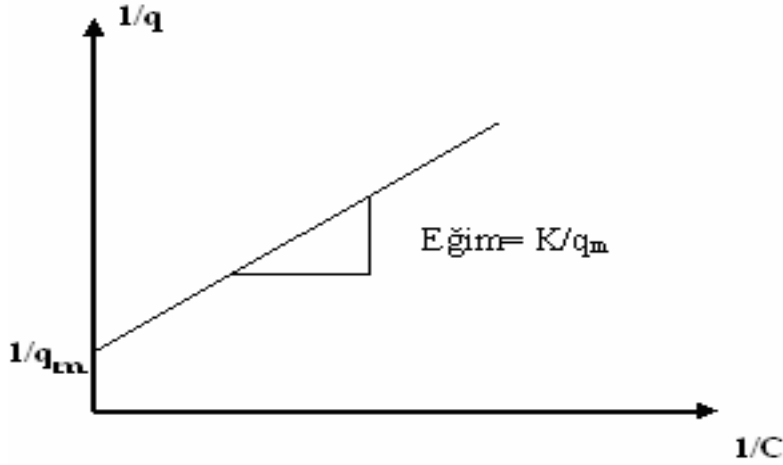
K: Doygunluk sabiti (Langmuir sabiti)(mg/l)



Şekil 4.4. Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi (İleri, 2000).

Yukarıdaki formül lineerize edildiğinde;

$$1/q = 1/q_m + K/q_m \cdot 1/C \quad (4.11)$$



Şekil 4.5. Langmuir adsorpsiyon izotermine lineerize şekli (İleri, 2000).

Yukarıdaki grafikten q_m ve K bulunur.

4.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

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

$$q_e = K_F(C_e)^{a_F} \quad (4.11)$$

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

$$K_F \propto RTb(e^{AH/RT}) \quad (4.12)$$

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

$$\log(q_e) = \log(K_F) + a_F \log(C_e) \quad (4.13)$$

K_F sabiti adsorbantın adsorbe edilen madde için kapasitesidir. a_F ise adsorpsiyonun kuvvetidir. Sabit C_e ve a_F değerleri için K_F 'nin büyümesi ile q_e kapasitesi artar. K_F ve C_e sabit olduğundan a_F 'in küçülmesi ile adsorpsiyon bağı kuvvetlenir. a_F değeri çok küçüldüğünde kapasite C_e 'den bağımsız olmaya yönelir ve izoterm yatay hale gelir. Sonuçta q_e değeri sabitleşir, izoterm tersinir olmayan hale gelir. a_F değeri büyükse, adsorpsiyon bağı zayıftır, q_e değeri C_e deki küçük değişimlerden etkilenir (Freundlich, 1906).

Freundlich eşitliği ampirik olmasına rağmen daha sonra geliştirilmiştir. Doğrunun eğimi a_F olacaktır.

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

Langmuir eşitliği adsorpsiyon verilerini Freundlich eşitliği kadar doğru tanımlayamaz. Çünkü deneysel olarak belirlenen a_L ve K_L değerleri tüm derişimlerde sabit değildir. Adsorbe edici yüzey heterojen olmasına rağmen model geliştirilirken homojen kabul edilmiş ve adsorbe olan moleküller arası etkileşim ihmal edilmiştir. Endüstriyel atıksular için genellikle Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmaktadır. (Kobyay, 2004; Ho ve diğ., 2005; Allen ve diğ., 2004; Jumasiyah ve diğ., 2005).

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

Freundlich izotermine genel ifadesi aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$q = K.C^{1/n} \quad (4.14)$$

Burada;

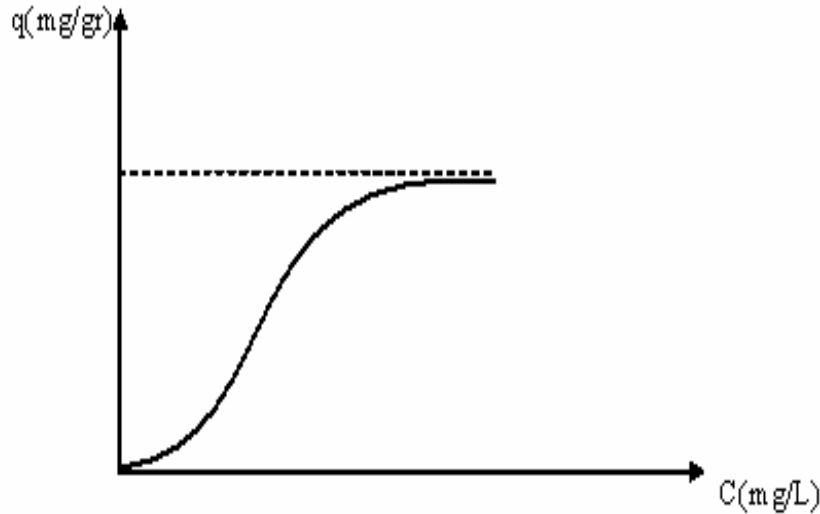
q : Denge halindeyken iyonun katı faz konsantrasyonu(mg /gr reçine)

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

K, n : Freundlich sabitleri

K : Kapasite faktörü(sabiti)

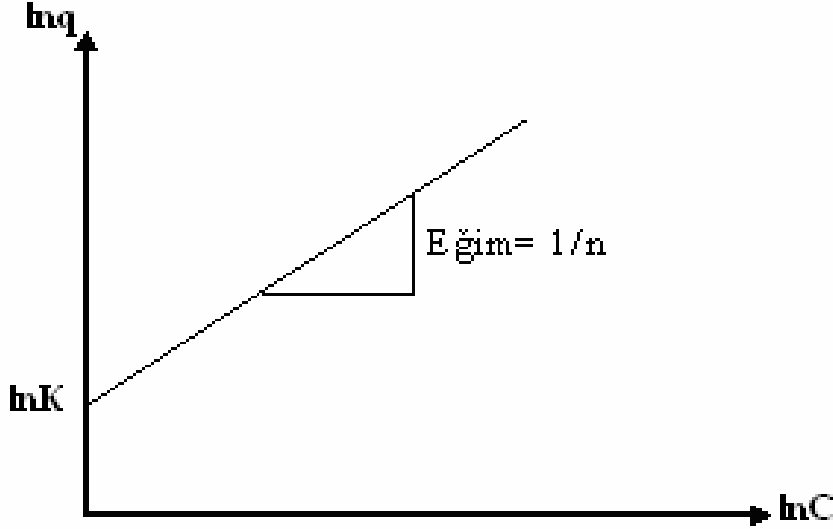
n : Afinite katsayısı



Şekil 4.6. Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi (İleri, 2000).

Eğer lineerize forma getirilirse; aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln q = \ln K + 1/n \cdot \ln C \quad (4.15)$$



Şekil 4.7. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (İleri, 2000).

4.4.3. Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermelerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermdir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir (Şencan, 2001).

$$q_e = (RT/b) \ln(a_T C_e) \quad (4.16)$$

$$(4.10) \text{ eşitliği lineerleştirilir } (RT/b) = B \text{ şeklinde tanımlanırsa} \quad (4.17)$$

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (4.18)$$

Bu eşitlikte R: gaz sabiti (J/mol K), T: sıcaklık (K) ve a_T : Toth sabiti (dm^3/g)'dir. Deneysel adsorpsiyon verileri (4.18) eşitliğe göre analiz edilirse, diğer bir ifade ile q_e , $\ln(C_e)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir.

4.4.4. B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) İzotermi

BET(Brunauer, Emmet, Teller) eşitliği, bir katı yüzeyinden geçen sıvının tek bir tabaka oluşturması için gerekli hacmi V_m 'nin ölçülmesine dayanılarak geliştirilmiş bir eşitliktir(Şencan, 2001).

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1)X}{V_m} \quad (4.19)$$

Bu eşitlikte;

X: V hacmindeki (standart şartlarda m³) bir gazın P/P₀'daki nispi basıncı

P: adsorbentin konulduğu kab sıcaklığındaki gazın basıncı

P₀: adsorbentin konulduğu kab sıcaklığındaki gazın doygunluk buhar basıncı

Vm: sistem sıcaklığında adsorbent üzerinde tek bir tabaka oluşturmak için gerekli gaz hacmi

C: sabit'dir.

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik verilerin analizinde kullanılan en yaygın kinetik modelleri aşağıdaki şekilde ifade edilebilir. Çok yaygın olarak kullanılan ve literatürde yer alan Lagergren amprik kinetik modeli (yalancı birinci dereceden kinetik model) , yalancı ikinci dereceden kinetik model ve Elovich kinetik modeline(partikül içi difüzyon) göre analiz edilmiştir. Kullanılacak amprik kinetik yaklaşım modelleri aşağıda açıklanmıştır

4.5.1. Lagergren Amprik Kinetik Modeli

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren amprik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir . Genel Lagergren eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad} (q_e - q_t) \quad (4.20)$$

Bu eşitlikte, K_{ad}, birinci dereceden hız sabiti veya Lagergren kinetik model hız sabitidir (l dak⁻¹), q_e: dengede adsorplanan adsorbat miktarı veya adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g), q_t: ise t anında adsorplanan adsorbat derişimidir (mg/g). (4.20) eşitliği sınır tabaka şartlarında (t = 0' dan t = t' ye ve q_t = 0' dan q_t = q_t' ye değişiyorsa) integre edilirse (4.21) eşitliği elde edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_{ad}}{2.303} t \quad (4.21)$$

Bu eşitlikte $\log(q_e - q_t)$ -t(zaman) grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi bize K_{ad} katsayısının değerini verecektir (Yener ve diğ., 2005; Wang ve Li, 2005; Orfao ve diğ., 2005).

4.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki eşitlikle tanımlanır(Ho ve Mckay,1999)

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (4.22)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k t \quad (4.23)$$

Ve bu eşitlik ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci dereceden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir.

$$\left(\frac{t}{q_t} \right) = \frac{1}{k q_e} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (4.24)$$

Bu eşitlikte; k yalancı ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg dak). q_e : dengede adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g), q_t : ise t anında adsorplanan adsorbat derişimidir (mg/g). Bu eşitliğe göre (t/q_t) -t grafiğe geçirilirse k hesaplanır (Yener ve diğ., 2005; Wang ve Li, 2005; Orfao ve diğ., 2005).

4.5.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyonu por yapısıyla meydana gelen difüzyon varsayımdır. Partikül içi difüzyon parametresi k_{id} , tanımlanan katı faz derişim gradyanı üzerine q_t , tepkime süresinin kareköküne karşı bu madelde kullanılmıştır ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Tsai ve diğ., 2005; Ho ve Mckay, 1999; Yue ve diğ., 2007).

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + A \quad (4.25)$$

q_t : t anında adsorplanan adsorbat derişimi (mg/g)

k_{id} : partikül içi difüzyon katsayısı (dak⁻¹)

A: adsorpsiyon miktarını veren bir sabit

5. MATERYAL ve METOD

Çalışmada adsorbent olarak bentonit kili kullanılmış ve Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL boyar maddesinin adsorpsiyonla giderimi ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

Deneysel çalışmada adsorpsiyon kinetiği üzerine başlangıç boyar madde derişimi (C_0), adsorbent miktarı (m_s) ve pH'ın etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği üzerine pH'ın etkisi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu (C_0) ve adsorbent miktarı (m_s) nın etkisi çalışmada elde edilen veriler adsorpsiyon kinetik modellerine göre, yalancı I . derece den kinetik model , yalancı II . dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modeline göre analiz edilmiş, kinetik sabitler hesaplanmıştır.

5.1. Materyal

5.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Adsorbentin Özellikleri

Adsorbent olarak kullanılan kaytan bentonit kili, Çankırı, Ankara yolu Ballica mevkisinden temin edilmiştir.

Bentonit kili kullanılmadan önce krozeeye alınarak, 24 saat süre ile 100 °C sıcaklıkta kurutulmuş, daha sonra tekstil boyar maddelerin adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Sodyum (Na) Bentonit kilinin kimyasal yapısı Çizelge 5.1' de sunulmuştur.

Bir kil çeşidi olan Bentonit'in kimyasal formülü $(Na,Ca)(Al,Mg)_6(Si_4O_{10})_3(OH)_6.nH_2O$ olup, bu formülün yüzde olarak ağırlığı üretilen Bentonitteki Montmorillonit miktarını göstermektedir. Rengi beyaz, gri, yeşil, sarı, pembe, mor ve kırmızı olabilir. Yoğunluğu $2,6\text{gr/cm}^3$ olup, iyonlaşma kapasitesi oldukça yüksektir. Kimyasal özelliklerine göre başlıca üç (3) gruba ayrılır (Türkmenoğlu ve Aker, 1990).

Sodyum Bentonit: Su ile temas halinde 5-10 kata kadar şişebilen, ağırlıklı olarak sondaj sanayi, döküm sanayi ve inşaat sanayinin kullandığı bentonit türüdür.

Kalsiyum Bentonit: Su ile teması halinde 2-3 katı kadar şişer ve kendi kumu ile gıda sektöründe berraklaşma amacı ile kullanılır.

Sodyum-Kalsiyum(Ara Tip)Bentonit: Kimyasal aktifleşmeler sonucu Sodyum Bentonit olarak kullanılır

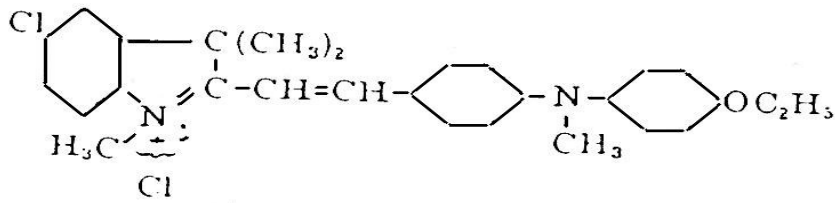
Çizelge 5.1. Bentonit kilinin kimyasal yapısı (Türkmenoğlu ve Aker, 1990).

Analiz	%
SiO ₂	55-63,50
Al ₂ O ₃	15.87-19.50
Fe ₂ O ₃	4.50-5.20
MgO	0.44-2.30
CaO	3.50-4.0
Na ₂ O	3.0-3.50
K ₂ O	1.0-1.4
SO ₃	0.59-0.75
TiO ₂	0.84-0.90
H ₂ O	6.74-8.48

5.1.2. Kullanılan Tekstil Boyası

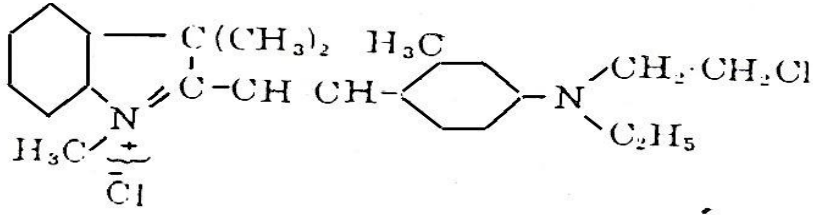
Adsorpsiyon deneylerinde, Dystar'ın Türkiye temsilcisinden temin edilen bazik boyalar Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL kullanılmıştır. Bu üç boyanın kimyasal yapısı Şekil 5.1(a-c)'de gösterilmiştir.

Stok boya çözeltisi olarak 2000 mg/l'lik çözelti kullanılmıştır. Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL çözeltileri bu stoktan seyreltilerek hazırlanmıştır.

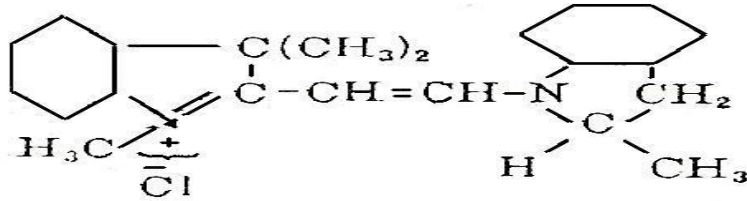


(a)

Şekil 5.1. Kullanılan Boyaların Kimyasal Yapısı (a) Astrazon Blue BG



(b)



(c)

Şekil 5.1 (devamı) (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL

5.2. Metod

5.2.1. Adsorpsiyon Deneylerinin Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Yapılan Çalışmalar

Adsorpsiyon kinetiği üzerine yapılan çalışmalar kesikli olarak çalkalama hız kontrollü ısıtmalı ve tipi çalkalayıcılı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği üzerine pH'ın etkisinin incelendiği birinci aşamada pH'ları 2-8 aralığında değişen 100 mg/l'lik Astrazon Blue BG, Astrazon Yellow 7GLL, Astrazon Red 6B boya çözeltileri, 250 ml'lik şilifli erlenlere 100 ml olacak şekilde hazırlanmış ve 0,3 gr bentonit ilave edilerek 25 °C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği üzerine boya derişiminin (C_0 , mg/l) etkisinin incelendiği ikinci aşamada, 250 ml'lik şilifli erlenlere Astrazon Blue BG ve Astrazon Yellow 7GLL boyaları için 0,1 gr, Astrazon Red 6B için 0,05 gr bentonit ve 100- 500 mg/l arasında değişen boya çözeltilerinden 100 ml ilave edilerek 25 °C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği üzerine adsorbent miktarı (m_s , g/l)nın etkisinin incelendiği üçüncü aşamada ise, 250 ml'lik şilifli erlenlere 0,005-0,1 gr arasında değişen miktarlarda adsorbent ilave edilmiş ve 100 mg/l boya çözeltilerinden 100 ml eklenerek 25 °C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Belli zaman aralıklarda alınan şilifli erlenlerdeki içerik santrifürlendikten sonra filtre kağıdından süzölmüş ve Pharmacia LKB. Novaspec II marka UV-Spektrofotometrede boya derişimleri ölçölmüştür. Birim adsorbent başına adsorplanan boya derişimi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m_s} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte ; C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t anındaki boya derişimlerini (mg/l), V ilave edilen boya çözeltilisinin hacmi (l) ve m_s ise ilave edilen adsorbent miktarını (g) ifade etmektedir. Bu eşitlikten birim adsorbent başına adsorplanan boya derişimi q_t (mg/g) olarak hesaplanmıştır. Bu ifadeye adsorpsiyon kapasitesi veya adsorpsiyon yoğunluğu da denilmektedir

Adsorpsiyon kinetiği üzerine yapılan her bir çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki kinetik modellerine göre analiz edilerek kinetik sabitleri hesaplanmıştır.

Yalancı birinci dereceden kinetik model ;

Adsorpsiyon çalışmasında elde edilen sonuçların birçok çalışmada yalancı birinci derece kinetik şeklinde ifade edilebileceği belirlenmiştir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5.2)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte k_1 birinci dereceden hız sabiti veya Lagergren hız sabitidir(dak⁻¹), q_e : dengede adsorplanan adsorbat miktarı veya adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g), q_t : t anında adsorplanan adsorbat derişimidir (mg/g). (5.2) eşitliği sınır tabaka şartlarında ($t = 0'$ dan $t = t'$ ye ve $q_t = 0'$ dan $q_t = q_t'$ ye değişiyorsa) integre edilirse (5.3) eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte $\log(q_e - q_t) - t$ (zaman) grafiğe geçilirse lineer doğrunun eğimi bize K_1 katsayısının değerini verecektir (Yener ve diğ., 2006; Demirbaş ve Kobya, 2002; Wu ve diğ., 2001; Senthilkumaar ve diğ., 2005; Orfo ve diğ., 2005; Kumar, 2005; Wang ve Li, 2005; Akbal, 2005).

Yalancı ikinci dereceden kinetik model;

Adsorpsiyon kinetiğinden elde edilen sonuçların son yıllarda geliştirilen yalancı ikinci derece kinetik ifade ile daha iyi tanımlanacağı belirtilmiştir (Tsai ve diğ.,2005; Wu ve Wang,2001).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5.4)$$

(5.4) genel eşitliği ($t = 0'$ da $q_e = 0$ ve $t = t'$ da $q_t = q_t'$) integre edilir ve düzenlenirse;

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (5.5)$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5.6)$$

$$q_t = \frac{t}{1/(k_2 q_e^2) + t/q_e} \quad (5.7)$$

Sonuç olarak düzenlenen eşitlik (5.8) şeklini alır.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.8)$$

Bu eşitlikte başlangıç adsorpsiyon hızı ise eşitlik (5.9) şeklinde yazılabilir.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5.9)$$

Buna göre eşitlik yeniden düzenlenir ise aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q_t = \frac{t}{1/h + 1/q_e} \quad (5.10)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.11)$$

(5.11) eşitliğine göre (t/q_t) değerleri t verilerine göre grafiğe geçirilir ise elde edilen doğrunun eğiminden q_e ve y-eksenini kestiği noktadan ise k_2 hesaplanır ve bu eşitliklerde q_t ve q_e sırasıyla t ve denge anındaki adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g)' dir. t ise zaman (dakika), k_2 yalancı ikinci derece adsorpsiyonun hız sabiti (g/mg dak.) ve h ise başlangıç adsorpsiyon hızı olup (mg/g dak.)' olarak ifade edilmiştir (Wu ve Wang, 2001).

Partikül içi difüzyon model ;

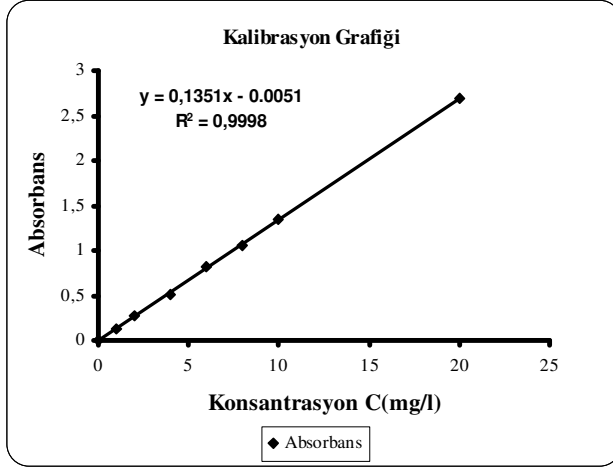
Partikül içi difüzyonu por yapısıyla meydana gelen difüzyon varsayımdır. Partikül içi difüzyon parametresi k_{id} , tanımlanan katı faz derişim gradyanı üzerine q_t , tepkime süresinin kareköküne karşı bu madelde kullanılmıştır (Tsai ve diğ., 2005; Ho ve Mckay, 1999; Yue ve diğ., 2007).

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + A \quad (5.12)$$

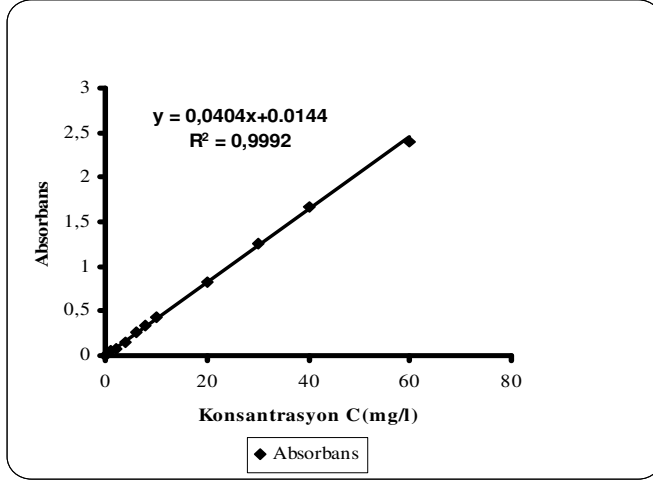
q_t : t anında adsorplanan adsorbat derişimi (mg/g), k_{id} : partikül içi difüzyon katsayısı (dak^{-1}) ve A : adsorpsiyon miktarını veren bir sabittir (Tsai ve diğ., 2005; Wu ve Wang, 2001).

5.3. Analitik Metod

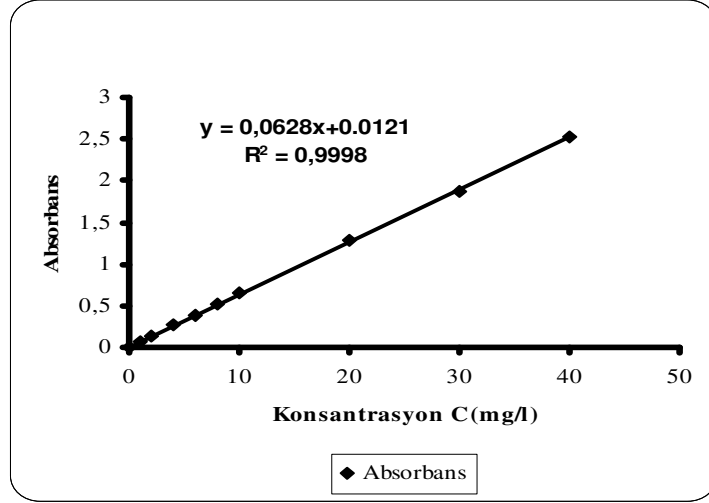
Çalışmalarda, farklı derişimlerde boya çözeltisi damıtık su kullanılarak hazırlanmıştır. Perkin Elmer UV-spektrofotometrede Astrazon Blue BG 654 nm'de, Astrazon Yellow 7GLL 435 nm'de ve Astrazon Red 6B 544 nm'de boyaların maksimum dalga boyları tespit edilmiştir. Farklı pH larda boya çözeltilerinin maksimum dalga boylarında bir derişim olmadığı görülmüştür. Maksimum dalga boyunda her bir boya için kalibrasyon eğrileri hazırlanmış olup Şekil 5.2(a-c)'de verilmiştir.



Şekil 5.2. (a) Astrazon Blue BG için Absorbans-Derişim Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi (λ max = 654)



Şekil 5.2 (b)Astrazon Red 6B için Absorbans-Derişim Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi (λ max = 554)



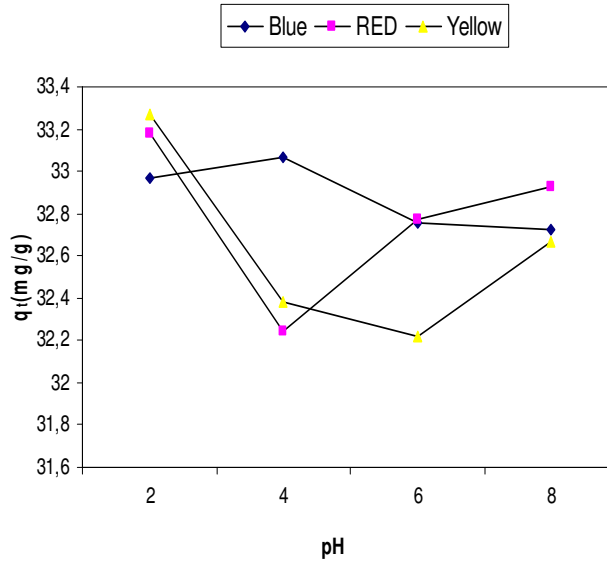
Şekil 5.2(c) Astrazon Yellow 7GLL için Absorbans-Derişim Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi (λ max = 435)

6. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

6.1. Boya Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine pH'ın Etkisi

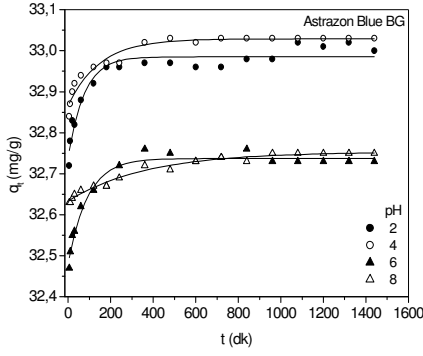
250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 0,3 gr ilave edilerek. Daha sonra derişimi 100mg/l olan Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL'den 100 ml konularak 25 °C' de 100 rpm karıştırma hızında işleme tabi tutulmuştur. pH'ın etkisi (pH= 2,4,6 ve 8) her bir boya için ayrı ayrı araştırılmıştır.

Elde edilen veriler çalışmanın materyal metod kısmında ifade edilen eşitlikler kullanılarak birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boya derişimleri (q_t) hesaplanmıştır. Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL için pH- q_t ve q_t -t grafikleri sırasıyla Şekil 6.1 ve Şekil 6.2(a-c)'de gösterilmiştir.

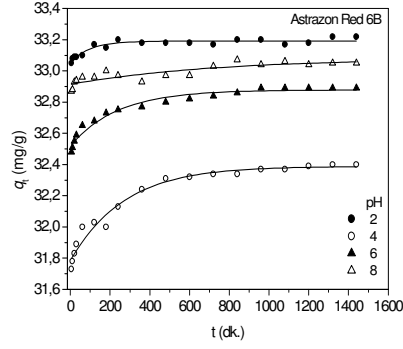


Şekil 6.1. Birim Adsorbent Başına Adsorplanan Boya Derişimi Üzerine pH'ın Etkisi

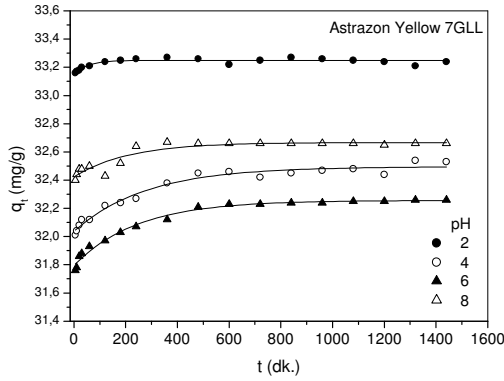
Şekil 6.1' de birim adsorbent başına adsorplanan boya derişimi üzerine pH'ın etkisinde farklı pH'lardaki birim adsorbent başına adsorplanan boya derişimi (q_t) önemli bir değişiklik göstermemiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.2(a-c). Adsorpsiyon Üzerine pH'ın etkisi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL

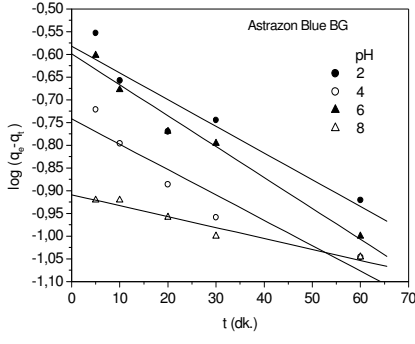
Şekiller incelendiğinde bütün boyalar için adsorpsiyon kapasitesi (q_t) değerleri, düşük pH'larda ve yüksek pH'larda çok büyük bir farklılık göstermemektedir. Şekil 6.2a'da birim bentonit ağırlığı başına adsorplanan Astrazon Blue BG derişimi üzerine temas süresi ve pH değişimi etkisi verilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_t), pH 2-4 aralığında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterirken, pH 6-8 aralığında daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Yine de çok yüksek derişim farkı göstermemektedir. Astrazon Blue BG ile bentonit arasındaki sistemin yaklaşık 360 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Bu denge anındaki, pH 2-4-6-8'de adsorpsiyon kapasiteleri q_t değerleri sırasıyla 32.97, 33.02, 32.76, 32.72 mg/g'dır. Adsorplanan boya derişiminin 360 dakikalık etkileşme süresi sonunda sırasıyla %98.92, %99.07, %98.27, %98.16 oranlarında adsorplandığı görülmüştür.

Şekil 6.2b'de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (q_t), pH 2'de görülmüştür. Astrazon Red 6B ile bentonit arasındaki sistemin yaklaşık 360 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Bu denge anındaki, pH 2-4-6-8'de

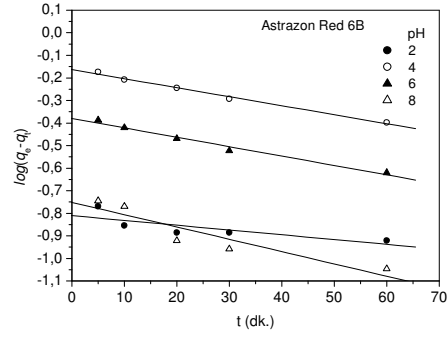
adsorpsiyon kapasiteleri q_t değerleri sırasıyla 33.18, 32.24, 32.77, 32.93 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Adsorplanan boya derişiminin 360 dakikalık etkileşme sũresi sonunda sırasıyla %99.56, %96.71, %98.31, %98.80 oranlarında adsorplandığı gũrũlmũřtir.

şekil 6.2c'de en yũksek adsorpsiyon kapasitesi (q_t), pH 2' de gũrũlmũřtir. Astrazon Yellow 7GLL ile bentonit arasındaki sistemin yaklaşık 360 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Bu denge anındaki, pH 2-4-6-8 'de adsorpsiyon kapasiteleri q_t değerleri sırasıyla 33.27, 32.38, 32.22, 32.67 mg/g olduğu gũrũlmũřtir. Adsorplanan boya derişiminin 360 dakikalık etkileşme sũresi sonunda sırasıyla %99.81, %97.15, %96.65, %98.70 oranında adsorpladığı gũrũlmũřtir.

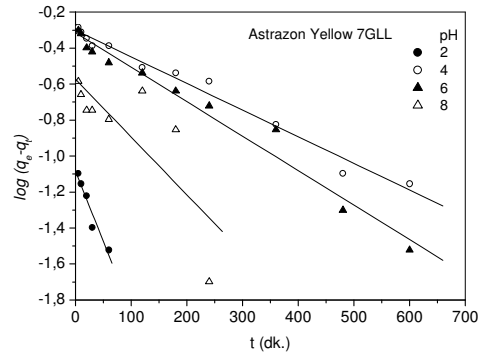
Elde edilen veriler çalışmanın materyal ve metod kısmında açıklanan kinetik modellere gũre analiz edilmiştir. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikũl içi difũzyon modellerine gũre elde edilen şekiller sırasıyla şekil 6.3(a-c), şekil 6.4(a-c), şekil 6.5(a-c)' de gũsterilmiřtir. Bu modellerle ilgili kinetik sabitler ise sırasıyla izelge 6.1,6..2 ve 6.3 'de verilmiştir.



(a)

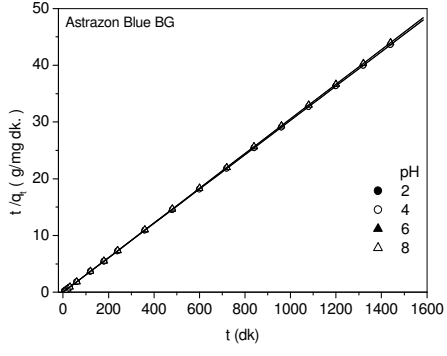


(b)

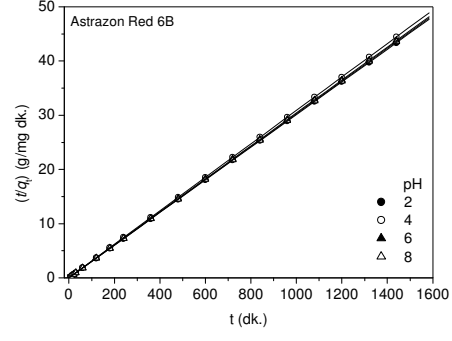


(c)

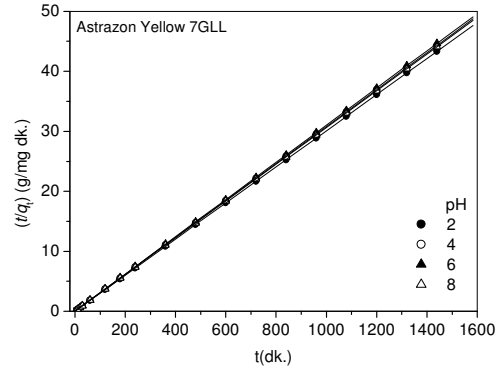
Şekil 6. 3(a-c). Adsorpsiyon Üzerine pH' ın Etkisi Yalancı Birinci Dereceden Modele Göre analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL



(a)

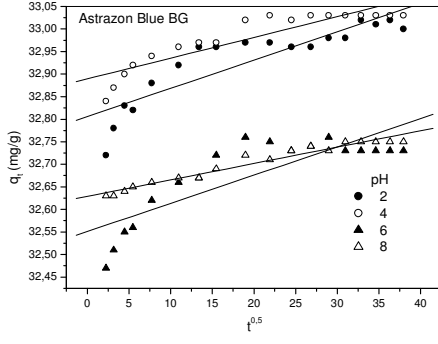


(b)

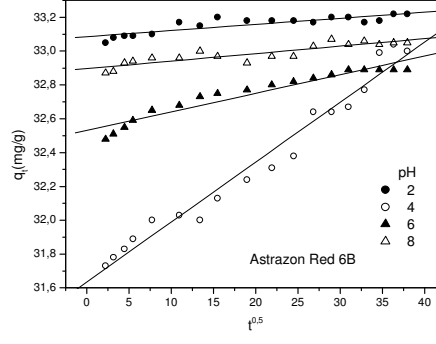


(c)

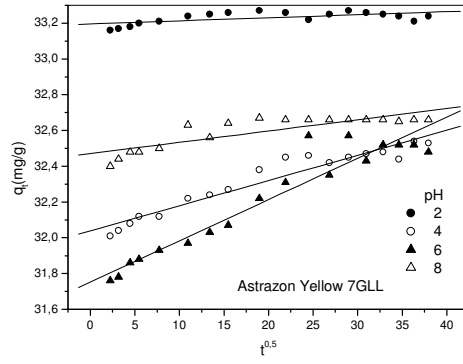
Şekil 6. 4(a-c). Adsorpsiyon Üzerine pH' ın Etkisi Yalancı İkinci Derece Modele Göre analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. 5(a-c). Adsorpsiyon Üzerine pH' ın Etkisi Partikül İçi Difüzyon Modele Göre analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL

Çizelge 6.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Sabitleri

pH		2	4	6	8
Parametre					
Astrazon Blue BG	$k_1 \times 10^{-3}$	2.558	2.423	2.953	1.046
	q_{emodel}	0.262	0.181	0.252	0.123
	q_{deneysel}	32.97	33.02	32.76	32.72
	r^2	0.938	0.947	0.987	0.975
Astrazon Red 6B	$k_1 \times 10^{-3}$	4.88	9.189	9.603	12.55
	q_e	0.155	0.686	0.417	0.177
	q_{deneysel}	33.18	32.24	32.77	32.97
	r^2	0.800	0.997	0.990	0.927
Astrazon Yellow 7GLL	$k_1 \times 10^{-3}$	18.1	3.41	4.42	7.39
	q_e	0.083	0.50	0.485	0.267
	q_{deneysel}	33.27	32.38	32.22	32.67
	r^2	0.966	0.999	0.987	0.790

Çizelge 6.2. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Sabitleri

pH		2	4	6	8
Parametre					
Astrazon Blue BG	k_1	0.091	0.179	0.042	0.118
	q_e	33.014	33.036	32.733	32.754
	$q_{deneyse}$	32.97	33.02	32.76	32.72
	r^2	0.999	0.999	0.999	0.999
Astrazon Red 6B	k_1	0.141	0.027	0.044	0.074
	q_e	33.2	32.414	32.894	33.057
	$q_{deneyse}$	33.18	32.24	32.77	32.97
	r^2	0.999	0.999	0.999	0.999
Astrazon Yellow 7GLL	k_1	0.315	0.032	0.040	0.124
	q_e	33.233	32.52	32.268	32.669
	$q_{deneyse}$	33.27	32.38	32.22	32.67
	r^2	0.999	0.999	0.999	0.999

Çizelge 6.3. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model Sabitleri

pH		2	4	6	8
Parametre					
Astrazon Blue BG	k_1	0.006	0.004	0.006	0.003
	q_e	32.805	32.889	32.551	32.629
	$q_{deneysel}$	32.97	33.02	32.76	32.72
	r^2	0.882	0.903	0.833	0.977
Astrazon Red 6B	k_1	0.003	0.035	0.011	0.004
	q_e	33.085	31.634	32.531	32.896
	$q_{deneysel}$	33.18	32.24	32.77	32.97
	r^2	0.861	0.985	0.962	0.890
Astrazon Yellow 7GLL	k_1	0.002	0.014	0.023	0.006
	q_e	33.196	32.039	31.751	32.471
	$q_{deneysel}$	33.27	32.38	32.22	32.67
	r^2	0.61	0.963	0.957	0.846

Çizelge 6.1, Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3'de elde edilen veriler değerlendirildiğinde yalancı ikinci derece adsorpsiyon modelinin diğer iki modelden daha iyi olduğunu görmekteyiz ($r^2 > 0.99$). Yalancı ikinci derece kinetik model hem partikül içi hemde partikül dışı difüzyon olayını kapsadığı için boya ile adsorbent arasındaki kinetiğide daha iyi açıklamaktadır yani korelasyon değerlerinin yüksek olması bu sonucu desteklemektedir.

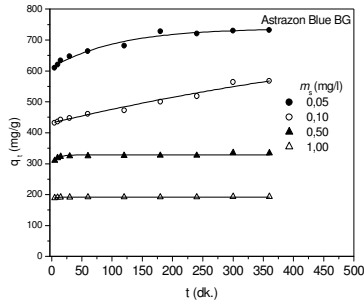
Şekil 5.1 (a-c)' de kimyasal formülü verilen boya suda çözünmektedir. Diğer taraftan pozitif yüklü kısmı taşıyan boya molekülleri su içerisinde bulunmaktadır. Boyanın yapısındaki azo grupların çözünmesi mümkün değildir. Bu grupların bozunması kimyasal veya kısmen biyolojik oksidasyonlarla mümkündür. Bundan dolayıdır ki su içerisinde çözünen Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL bazik boyanın çözünmeyen kısmı kullanılan adsorbentler üzerindeki negatif yüklü gruplar tarafından etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Birçok bazik boya, katyonik boya olarak da adlandırılmaktadır. Boya molekülünün katyonik grupları ile adsorbentlerin üzerindeki katyonik gruplar tarafından bağlanmaktadır. Ayrıca adsorbentlerin mikroporlarına nüfuz eden boya moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu da söz konusudur.

6.2. Boya Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi

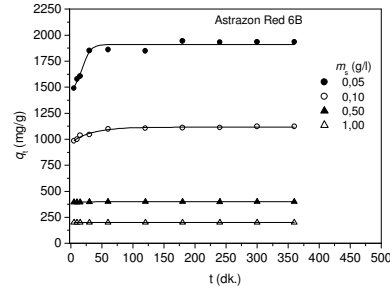
250 ml şilifli erlenlere adsorbentten 0.005, 0.01, 0.05 ve 0.1 gr ilave edilmiştir. Daha sonra başlangıç boya derişimi 200mg/l olan Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL boya çözeltilerinden 100 ml konularak 25°C' de 100 rpm karıştırma hızında işleme tabi tutulmuştur.. Çalışmanın

materyal ve metod kısmında daha önce açıklandığı gibi santrifürüjle muamele edilip sonrada filtre edilen numunelerden adsorplanan boya derişimi hesaplanmıştır.

Elde edilen veriler çalışmanın materyal metod kısmında ifade edilen eşitlikler kullanılarak birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boya derişimleri (q_t) hesaplanmıştır. Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL için q_t - t grafikleri sırasıyla Şekil 6.6a, Şekil 6.6b ve Şekil 6.6c'de gösterilmiştir.

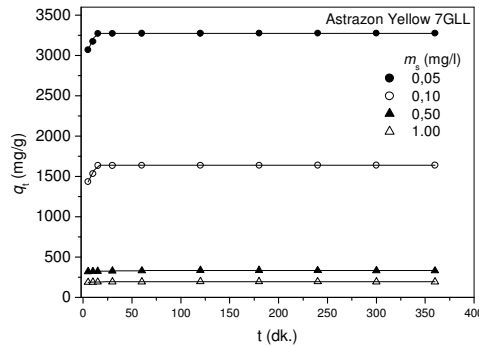


(a)



(b)

Şekil 6.6(a-b). Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent miktarının Etkisi (a) Astrazon Blue BG
(b) Astrazon Red 6B



(c)

Şekil 6.6(c). Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent miktarının Etkisi (c) Astrazon Yellow 7GLL

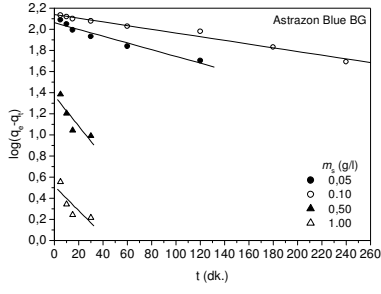
Şekil 6.6a'da birim bentonit ağırlığı başına adsorplanan Astrazon Blue BG derişimi üzerine temas süresi ve adsorbent madde miktarının etkisi verilmiştir. Şekil 6.6a'da görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi (q_t) Astrazon Blue BG ile bentonit arasındaki sistemde adsorbentin 0.05 ve 0.1 g/l miktarında yaklaşık 180 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Adsorbentin 0.5 ve 1 g/l miktarında dengeye gelme süresinin yaklaşık 30 dakika

olduğu ve bu denge anındaki, adsorpsiyon kapasiteleri q_t değerleri sırasıyla 728.00 mg/g (% 18.2), 499.70 mg/g (%24.99), 324.96 mg/g (%81.1), 191.66 mg/g (% 95.69) bulunmuştur.

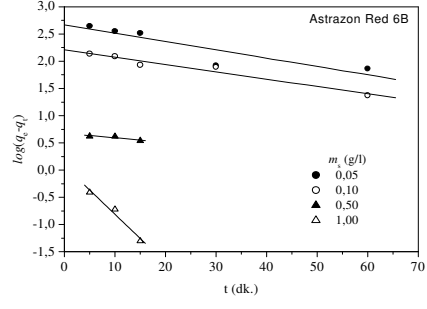
Şekil 6.6b’de birim bentonit ağırlığı başına adsorplanan Astrazon Red 6B derişimi üzerine temas süresi ve adsorbent madde miktarının etkisi verilmiştir. Şekil 6.6b’de görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi (q_t) Astrazon Red 6B ile bentonit arasındaki sistemde adsorbentın 0.05 ve 0.1 g/l miktarında yaklaşık 60 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Adsorbentın 0.5 ve 1 g/l miktarında dengeye gelme süresinin yaklaşık 5 dakika olduğu görülmüştür. Bu denge anındaki, adsorpsiyon kapasiteleri q_t değerleri sırasıyla 1860.8 mg/g (% 46.52) , 1098.7 mg/g (%54.94) , 394.98 mg/g (%99.54) , 199.03 mg/g (%99.38)’ dir.

Şekil 6.6c’de birim bentonit ağırlığı başına adsorplanan Astrazon Yellow 7GLL derişimi üzerine temas süresi ve adsorbent madde miktarının etkisi verilmiştir. Şekil 6.6c’de görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi (q_t) Astrazon Yellow 7GLL ile bentonit arasındaki sistemde adsorbentın 0.05 ve 0.1 g/l miktarında yaklaşık 30 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Adsorbentın 0.5 ve 1 g/l miktarında dengeye gelme süresinin yaklaşık 5 dakika olduğu görülmüştür. Bu denge anındaki, adsorpsiyon kapasiteleri q_t değerleri sırasıyla 3273.6 mg/g (% 81.84) , 1635.7 mg/g (% 81.79) , 322.62 mg/g (%80.9) , 189.09 mg/g (%93.39)’ dir.

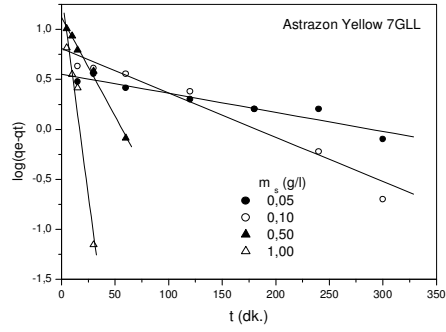
Elde edilen veriler çalışmanın materyal ve metod kısmında açıklanan kinetik modellere göre analiz edilmiştir. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modellerine göre elde edilen şekiller sırasıyla Şekil 6.7(a-c), Şekil 6.8(a-c), Şekil 6.9(a-c)’ de gösterilmiştir. Bu şekillerle ilgili kinetik sabitler ise sırasıyla Çizelge 6.4, Çizelge 6.5, Çizelge 6.6’ da verilmiştir.



(a)

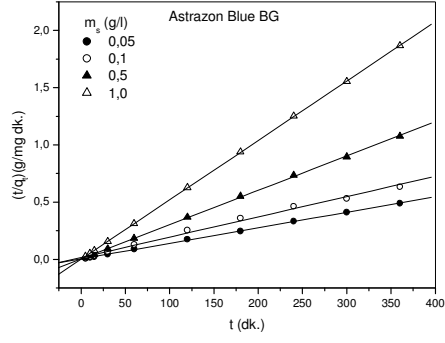


(b)

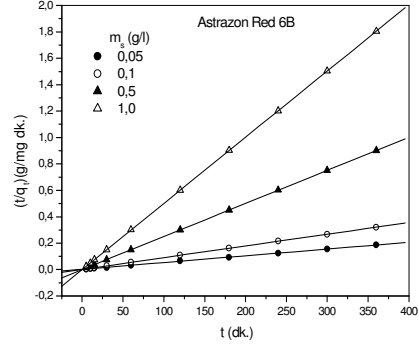


(c)

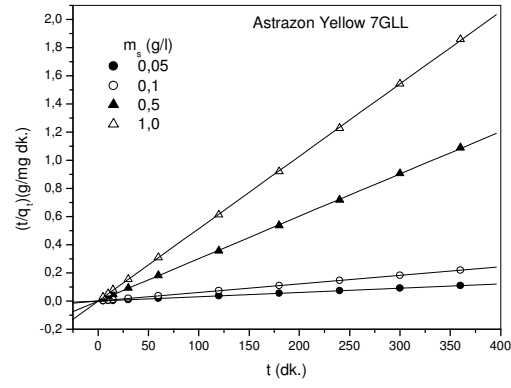
Şekil 6. 7(a-c). Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Yalancı Birinci Dereceden Modele Göre analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6 (c) Astrazon Yellow 7GLL



(a)

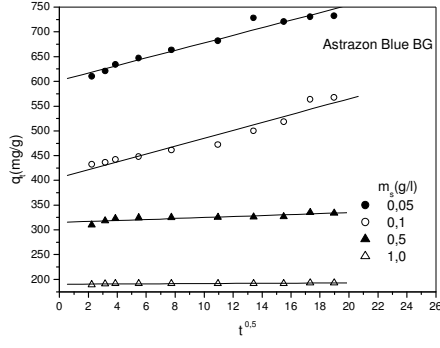


(b)

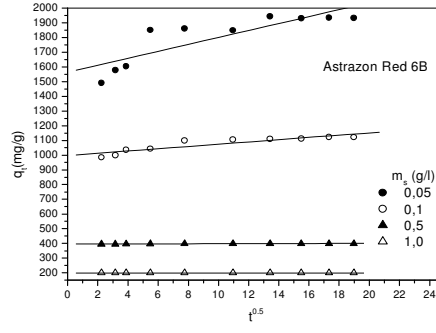


(c)

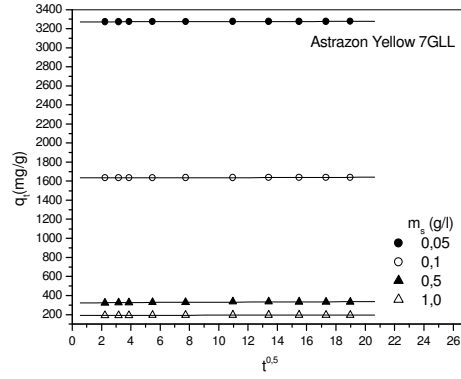
Şekil 6.8(a-c). Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Yalancı İkinci Derece Modele Göre analizi
 (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.9(a-c). Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Partikül İçi Difüzyon Modeli Göre analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL

Çizelge 6.4. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Adsorbent Miktarının Etkisi Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Sabitleri

m_s (g/l)		0.05	0.1	0.5	1
Parametre					
Astrazon Blue BG	k_1	0.007	0.004	0.033	0.027
	q_e	0.008	0.007	0.043	0.308
	$Q_{deneyisel}$	728.00	499.7	324.96	191.66
	r^2	0.974	0.989	0.869	0.809
Astrazon Red 6B	k_1	0.035	0.030	0.019	0.0205
	q_e	0.002	0.006	0.209	0.809
	$Q_{deneyisel}$	1860.8	1098.7	394.98	199.03
	r^2	0.900	0.981	0.980	0.985
Astrazon Yellow 7GLL	k_1	0.004	0.010	0.046	0.186
	q_e	0.280	0.156	0.076	0.043
	$Q_{deneyisel}$	3272.6	1635.7	322.62	189.09
	r^2	0.955	0.967	0.997	0.979

Çizelge 6.5. Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Sabitleri

m_s (g/l)		0.05	0.1	0.5	1
Parametre					
Astrazon Blue BG	k_1	3×10^{-4}	1×10^{-4}	2×10^{-3}	1×10^{-2}
	q_e	735.294	564.972	333.333	192.678
	$q_{deneyse}$	728.00	499.7	324.96	191.66
	r^2	0.999	0.997	0.916	0.999
Astrazon Red 6B	k_1	1×10^{-4}	5×10^{-4}	0.025	0.308
	q_e	1949.318	1126.126	398.406	199.601
	$q_{deneyse}$	1860.8	1098.7	394.98	199.03
	r^2	0.999	0.999	0.999	0.999
Astrazon Yellow 7GLL	k_1	9×10^{-3}	7×10^{-3}	0.022	0.038
	q_e	3276.539	1639.344	332.226	194.553
	$q_{deneyse}$	3272.6	1635.7	322.62	189.09
	r^2	0.999	0.999	0.999	0.999

Çizelge 6.6. Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model Sabitleri

m_s (g/l)		0.05	0.1	0.5	1
Parametre					
Astrazon Blue BG	k_1	7.618	7.974	0.992	0.139
	q_e	601.608	405.38	315.025	190.152
	$q_{deneyse}$	728.00	499.7	324.96	191.66
	r^2	0.978	0.97	0.86	0.834
Astrazon Red 6B	k_1	23.642	7.679	0.247	0.772
	q_e	1564.296	997.866	395.203	199.164
	$q_{deneyse}$	1860.8	1098.7	394.98	199.03
	r^2	0.853	0.906	0.838	0.772
Astrazon Yellow 7GLL	k_1	0.279	0.995	0.771	0.289
	q_e	3271.817	1634.113	323.414	190.455
	$q_{deneyse}$	3272.6	1635.7	322.62	189.09
	r^2	0.914	0.995	0.770	0.744

Bentonit kili ile Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL' nin adsorpsiyonu üzerine adsorbent miktarının etkisi için elde edilen deneysel sonuçlarda kinetik model eşitliklerine göre değerlendirilmesinde; sonuçların en iyi ikinci derece kinetik modeline göre uygunluk gösterdiği görülmüştür. Elde edilen r^2 değerlerinin diğer model eşitliklerinden elde edilen r^2 değerlerine göre yüksek olduğu tespit edilmiştir ($r^2 > 0.99$). Çizelge 6.4, Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'da verilen kinetik model sabitlerinin yanı sıra her bir boya için hem deneysel ($q_{deneyse}$) ve hem de kullanılan kinetik modellerden bulunan (q_e) adsorplanan Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL miktarları verilmiştir. Model ve deneysel veriler bu açıdan değerlendirildiğinde yalnızca ikinci derece modeldeki q_e ve $q_{deneyse}$ değerlerinin birbirine yakın olduğunu görmekteyiz. Bu durum modelin elde edilen verileri yani kullanılan adsorbent ile Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL adsorpsiyonunu diğer modellerden daha iyi açıkladığını göstermiştir.

Adsorpsiyon kinetik modellerinden yalnızca ikinci derece model diğer modellerden daha iyi olduğu desteklemesi sonucu adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden adsorbent miktarı (m_s) kinetik sabit değerleri ile ilişkilendirilebilir.

Yalancı ikinci derece modelden elde edilen kinetik sabit değerleri (q_e , k_2 ve h) adsorbent miktarı (m_s) ile basit bir ampirik model ile ifade edilebilir. Bu durum genel bir ampirik eşitlik ile q_e , ve k_2 'nin sırasıyla (6.1), (6.2) ve (6.3) eşitliklerindeki şekilde tanımlanır (Allen ve diğ., 2004; Ho ve diğ., 2005; Ho ve McKay, 2000; Ho ve McKay 1999).

$$q_e = A_{q_e} (m_s)^{B_{q_e}} \quad (6.1)$$

$$k_2 = A_{k_2} (m_s)^{B_{k_2}} \quad (6.2)$$

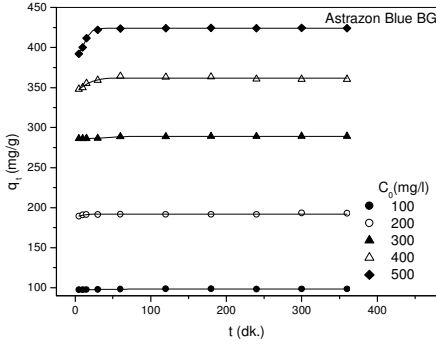
$$h = \frac{C_0}{A_h C_0 + B_h} \quad (6.3)$$

Adsorpsiyon kinetiği üzerine Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL derişmi adsorbent dozaj etkileri incelenmiş olup, her iki parametrenin de Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL adsorpsiyonu üzerine etkili olduğu görülmüştür. q_e , k_2 'nin C_0 arasındaki ilişkiler her bir boya için oldukça yüksektir ($r^2 \geq 0.999$)

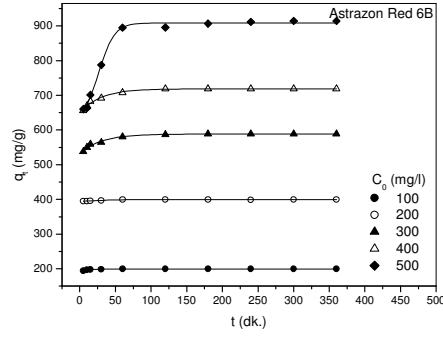
6.3. Boya Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Boya Derişiminin Etkisi

250 ml şilifli erlenlere derişimi 100mg/l olan Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL'den 100 ml konularak, Astrazon Blue BG ve Astrazon Yellow 7GLL boyar maddelere adsorbentten 0.1 gr, Astrazon Red 6B 0.05 gr ilave edilmiştir. Daha sonra 25C' de 100 rpm karıştırma hızında işleme tabi tutulmuş ve boya derişiminin etkisi ($C_0 = 100, 200, 300, 400$ ve 500 mg/l) her bir boya için ayrı ayrı araştırılmıştır.

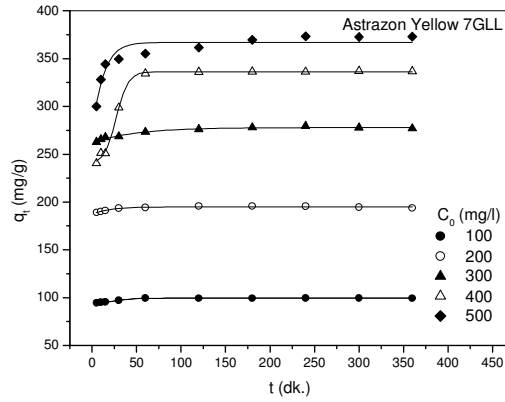
Elde edilen veriler çalışmanın materyal metod kısmında ifade edilen eşitlikler kullanılarak birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boya derişimleri (qt) hesaplanmıştır. Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL için qt - t grafikleri sırasıyla Şekil 6.10a, Şekil 6.10b ve Şekil 6.10c'de gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)

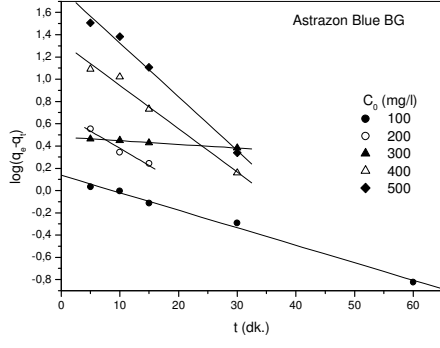
Şekil 6.10(a-c). Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL

Şekil 6.10a'da birim bentonit ağırlığı başına adsorplanan Astrazon Blue BG derişimi üzerine temas süresi ve başlangıç boya derişimi etkisi verilmiştir. Şekil 6.10a'da görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi (q_t) Astrazon Blue BG ile bentonit arasındaki sistemde boya derişiminin 100, 200 ve 300 mg/l miktarında yaklaşık 5 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Başlangıç boya derişiminin 400 ve 500 mg/l miktarında dengeye gelme süresinin yaklaşık 30 dakika olduğu ve bu denge anındaki, adsorpsiyon kapasiteleri q_t değerleri sırasıyla 97.21 (% 94.34), 189.43 (% 94.61), 286.21 (% 87.21), 359.07 (% 89.77), 422.14 (% 84.43) mg/g olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.10b'de birim bentonit ağırlığı başına adsorplanan Astrazon Red 6B derişimi üzerine temas süresi ve başlangıç boya derişimi etkisi verilmiştir. Şekil 6.10b'de görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi (q_t) Astrazon Red 6B ile bentonit arasındaki sistemde boya derişiminin 100, 200 ve 300 mg/l miktarında yaklaşık 5 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Başlangıç boya derişiminin 400 ve 500 mg/l miktarında dengeye gelme süresinin yaklaşık

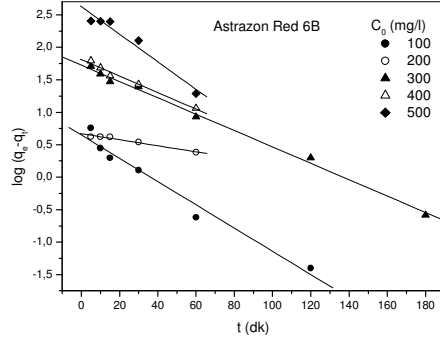
60 dakika olduğu görülmüştür. Bu denge anındaki, adsorpsiyon kapasiteleri qt değerleri sırasıyla 194.01 (% 97.40), 394.98(% 98.63), 551.11(% 89.1), 707.20(% 86.47), 895.22(% 88.73) mg/g olarak tespit edilmiştir.

Şekil 6.10c’de birim bentonit ağırlığı başına adsorplanan Astrazon Yellow 7GLL derişimi üzerine temas süresi ve başlangıç boya derişimi etkisi verilmiştir. Şekil 6.10c’de görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi (qt) Astrazon Yellow 7GLL ile bentonit arasındaki sistemde boya derişiminin 100, 200 ve 300 mg/l miktarında yaklaşık 5 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Başlangıç boya derişiminin 400 ve 500 mg/l miktarında dengeye gelme süresinin yaklaşık 60 dakika olduğu ve bu denge anındaki, adsorpsiyon kapasiteleri qt değerleri sırasıyla 94.4 (% 94.4), 189.09 (% 93.9), 262.68 (% 88.31), 334.43(% 54.44), 355.26(% 69.94) mg/g olarak bulunmuştur.

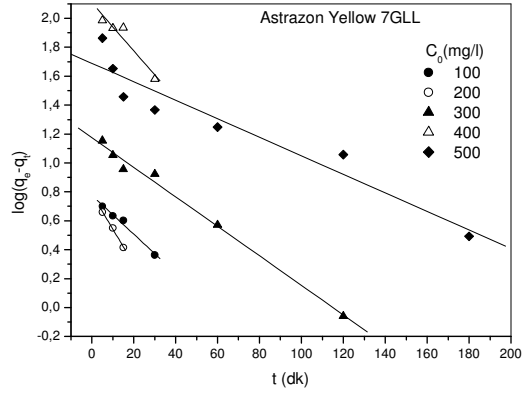
Elde edilen veriler çalışmanın materyal ve metod kısmında açıklanan kinetik modellere göre analiz edilmiştir. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modellerine göre elde edilen şekiller sırasıyla Şekil 6.11(a-c), Şekil 6.12(a-c), Şekil 6.13(a-c)’ de gösterilmiştir. Bu şekillerle ilgili kinetik sabitler ise sırasıyla Çizelge 6.7, Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9’da verilmiştir.



(a)

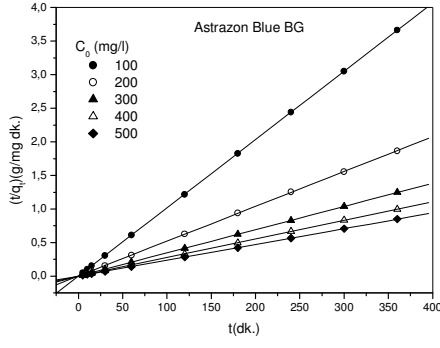


(b)

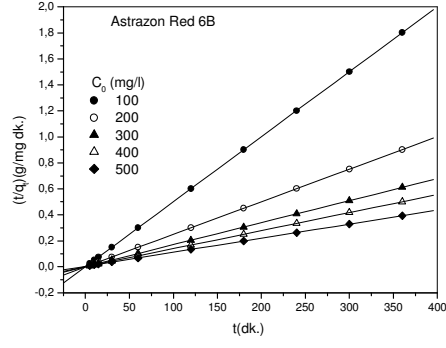


(c)

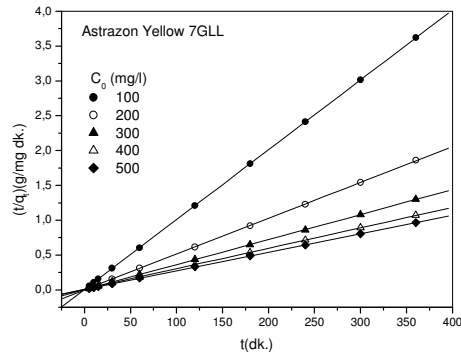
Şekil 6.11(a-c). Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi Yalancı Birinci Dereceden Modele Göre analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL



(a)

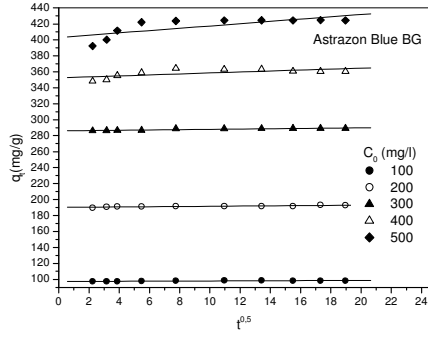


(b)

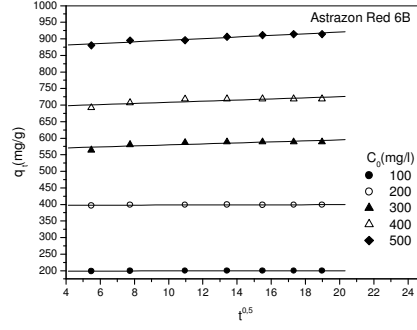


(c)

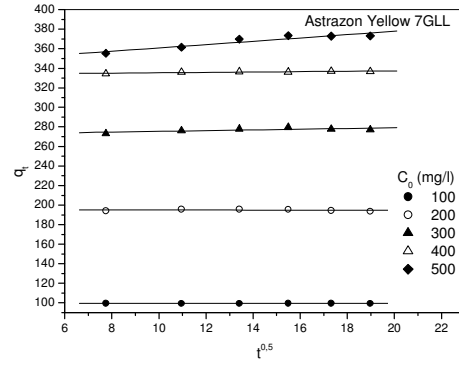
Şekil 6.12(a-c). Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi Yalancı İkinci Dereceden Modele Göre analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. 13(a-c). Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi Partikül İçi Difüzyon Modele Göre analizi (a) Astrazon Blue BG (b) Astrazon Red 6B (c) Astrazon Yellow 7GLL

Çizelge 6.7. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model Sabitleri

C ₀ (mg/l)		100	200	300	400	500
Parametre						
Astrazon Blue BG	k ₁	0.031	0.056	0.024	0.038	0.015
	q _e	5.97	6.100	14.932	16.078	48.81
	q _{deneysel}	97.21	189.43	286.21	359.07	422.14
	r ²	0.992	0.998	0.996	0.959	0.956
Astrazon Red 6B	k ₁	0.041	0.011	0.029	0.029	0.049
	q _e	4.442	4.664	53.432	64.708	425.383
	q _{deneysel}	194.01	394.98	538.11	691.76	787.4
	r ²	0.985	0.987	0.997	0.991	0.979
Astrazon Yellow 7GLL	k ₁	0.036	0.072	0.007	0.089	0.111
	q _e	1.371	4.905	3.025	21.631	64.332
	q _{deneysel}	94.4	93.9	88.31	54.44	69.94
	r ²	0.997	0.979	0.998	0.992	0.995

Çizelge 6.8. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model Sabitleri

mg/l		C ₀	100	200	300	400	500
Parametre							
Astrazon Blue BG	k ₁	0.386	0.013	0.025	0.024	0.007	
	q _e	98.328	192.678	289.017	361.011	425.532	
	q _{deneyisel}	97.21	189.43	286.21	359.07	422.14	
	r ²	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	
Astrazon Red 6B	k ₁	0.034	0.025	0.002	0.001	0.0002	
	q _e	200	398.406	591.716	719.424	925.926	
	q _{deneyisel}	194.01	394.98	538.11	691.76	787.4	
	r ²	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	
Astrazon Yellow 7GLL	k ₁	0.025	0.039	0.006	0.0009	0.001	
	q _e	99.602	194.553	278.551	340.136	374.532	
	q _{deneyisel}	94.4	93.9	88.31	54.44	69.94	
	r ²	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	

Çizelge 6.9. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model Sabitleri

mg/l	C ₀	100	200	300	400	500
Parametre						
Astrazon Blue BG	k ₁	0.067	0.1391	0.194	0.596	1.437
	q _e	97.335	190.152	286.021	352.553	403.028
	q _{deneyse1}	97.21	189.43	286.21	359.07	422.14
	r ²	0.812	0.834	0.910	0.666	0.748
Astrazon Red 6B	k ₁	0.075	0.103	1.506	1.708	2.461
	q _e	198.556	397.360	564.518	691.312	871.141
	q _{deneyse1}	194.01	394.98	538.11	691.76	787.4
	r ²	0.769	0.562	0.823	0.823	0.963
Astrazon Yellow 7GLL	k ₁	0.002	0.0518	0.365	0.195	1.694
	q _e	99.477	195.605	271.773	333.389	343.942
	q _{deneyse1}	94.4	93.9	88.31	54.44	69.94
	r ²	0.219	0.232	0.718	0.895	0.938

Çizelge 6.7, Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9'da elde edilen veriler değerlendirildiğinde yalancı ikinci derece adsorpsiyon modelinin diğer iki modelden daha iyi olduğunu görmekteyiz ($r^2 > 0.99$). Yalancı ikinci derece kinetik model hem partikül içi hemde partikül dışı difüzyon olayını kapsadığı için boya ile adsorbent arasındaki kinetiğide daha iyi açıklamaktadır yani korelasyon değerlerinin yüksek olması bu sonucu desteklemektedir. Yalancı ikinci derece kinetik model hem partikül içi (internal) hemde partikül dışı (external) difüzyon olayını kapsadığı için boya ile adsorbent arasındaki kinetiği de daha iyi açıklamaktadır. Diğer bir deyişle korelasyon değerlerinin yüksek olması bu sonucu desteklemektedir. Partikül içi difüzyon modeli ise sadece partikül içi difüzyonu dikkate aldığından önemlidir. Bu model adsorbent-boya molekülleri arasındaki etkileşimi; özellikle adsorpsiyonun başlangıç anında gerçekleşen adsorpsiyonu içermemektedir. Çünkü adsorbentin dış yüzeyinde öncelikle adsorpsiyon gerçekleşir. Zamanla adsorbentin mikroporlarına doğru boya moleküllerinin nüfuz ettiği ve belli bir süre sonra hem iç ve hemde dış adsorpsiyonun tamamlandığı ve sistemin dengeye geldiği söylenebilir. Şekil 6.10 (a-c) bu durumu desteklemektedir.

5.1 (a-c)' de kimyasal formülü verilen boya suda çözünmektedir. Diğer taraftan pozitif yüklü kısmı taşıyan boya molekülleri su içerisinde bulunmaktadır. Boyanın yapısındaki azo gruplarının çözünmesi mümkün değildir (Koby, 2004; Koby ve diğ., 2005). Bu grupların bozunması kimyasal veya kısmen biyolojik oksidasyonlar ile mümkündür. Bundan dolayıdır ki su içerisinde çözünen Astrazon Blue BG , Astrazon Red 6B

ve Astrazon Yellow 7GLL bazik boyanın çözünmeyen kısmı, kullanılan adsorbentler üzerindeki negatif yüklü gruplar tarafından etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Boya molekülünün katyonik grupları ile (çözünen Astrazon Blue BG , Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL' de olduğu gibi birçok bazik boya katyonik boya olarak da bilinmektedir) adsorbentlerin üzerindeki katyonik gruplar tarafından bağlanmaktadır. Ayrıca adsorbentlerin mikroporlarına nüfuz eden boya moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu da sözkonusudur. Büyük bir olasılıkla bentonitin makro ve mikro porlar ve adsorpsiyonda etkili olan karboksilik, hidroksil ve sülfonik gibi fonksiyonel gruplar önemli etki yapmaktadır (Koby, 2004).

Esas olarak; kil ve zeolit gibi adsorbentler alkali ve toprak alkali katyonların hidrate aluminasilikatların mevcut olduğu üç boyutlu bir kristal yapıya sahiptir. Bundan dolayıdır ki iyi bir iyon değiştirme özelliği tetrahedron yapıdaki üç boyutlu SiO_4^- yapıdaki bileşik; Si atomuna dört tane oksijen atomu bağlanmaktadır. Kullanılan diğer adsorbentler (sepiyolit ve uçucu kül) sodyum alümina silikat ağırlıklı bir bileşime sahip olup, yüzey alanı düşüktür. Ancak bu minerallerin oluşturduğu yüzeylerde boya moleküllerini adsorplamak için mevcut olan silanol grupları yani silisyumun (Si) ile oksijen arasındaki bağlarla oluşan bileşikler tarafından gerçekleştirilir (Khraisheh ve diğ., 2005). Bu gruplar özellikle bazik boyalarının adsorpsiyonunda etkili olmaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasının detaylı bir şekilde açıklamak için Fourier Transform InfraRed (FTIR) ve Scanning Electron Microscopy (SEM) analizleri ile durumun incelenmesi gerekir (Yener ve diğ., 2006). Bu çalışmada bahsedilen analizler yapılmamıştır.

Elde edilen deneysel sonuçlarda kinetik model eşitliklerine göre değerlendirilmesinde; sonuçların en iyi ikinci derece kinetik modeline göre uygunluk gösterdiği görülmüştür. Elde edilen r^2 değerlerinin diğer model eşitliklerinden elde edilen r^2 değerlerine göre yüksek olduğu tespit edilmiştir ($r^2 \geq 0.99$). Çizelge 6.7, Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9' da verilen kinetik model sabitlerinin yanı sıra her bir adsorbent için hem deneysel ($q_{e\text{deneysel}}$) ve hem de kullanılan kinetik modellerden bulunan ($q_{e\text{model}}$) adsorplanan Astrazon Blue BG , Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL miktarları verilmiştir. Model ve deneysel veriler bu açıdan değerlendirildiğinde yalnızca ikinci derece modeldeki $q_{e\text{model}}$ ve $q_{e\text{deneysel}}$ değerlerinin birbirine yakın olduğunu görmekteyiz. Bu durum modelin elde edilen verileri yani kullanılan adsorbent ile Astrazon Blue BG , Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL adsorpsiyonunu diğer modellerden daha iyi açıkladığını göstermiştir.

Adsorpsiyon kinetik modellerinden yalnızca ikinci derece model diğer modellerden daha iyi olduğu teyit edilmesi sonucu adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden başlangıç boya derişimi kinetik sabit değerleri ile ilişkilendirilebilir. Yalnızca ikinci derece modelden elde edilen kinetik sabit değerleri (q_e ve k_2 ,) başlangıç boya derişimi (C_0) ile basit bir ampirik model ile ifade edilebilir. Bu durum genel bir ampirik eşitlik ile q_e , k_2 ve h için sırasıyla (6.4), (6.5) ve (6.6) eşitliklerindeki şekilde tanımlanır (Allen ve diğ., 2004; Ho ve McKay, 2000; Ho ve McKay 1999).

$$q_e = \frac{C_0}{A_{q_e} C_0 + B_{q_e}} \quad (6.4)$$

$$k_2 = \frac{C_0}{A_{k_2} C_0 + B_{k_2}} \quad (6.5)$$

$$h = \frac{C_0}{A_h C_0 + B_h} \quad (6.6)$$

Adsorpsiyon kinetiği üzerine Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL başlangıç boya derişimi incelenmiş olup, her iki parametrenin de Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL adsorpsiyonu üzerine etkili olduğu grlmştir. q_e , k_2 ' nin C_0 arasındaki ilişkiler her bir boya için oldukça yüksektir ($r^2 \geq 0.999$)

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Bentonit kilinin Astrazon Blue BG , Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL tekstil boya ile adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş olup kinetik modelleri ile açıklanmıştır.

Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6, Astrazon Yellow 7GLL B boyar maddelerinin yaklaşık 360 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. pH 2-4-6-8 için dengeye ulaşma süresi sonunda adsorpsiyon kapasitelerinin (qt) oldukça yüksek olduğu ve buna paralel olarak da giderim verimlerinin yaklaşık her bir boya için %96- %99 değerleri arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği üzerine adsorbent miktarının etkisinde katı derişimi arttıkça adsorplama kapasitesinin azaldığı ve belli bir orandan sonrada sabit kaldığı görülmektedir. Daha fazla katı derişimi veya adsorbent ilavesi, sadece çok az miktarda reaktifin adsorbe olmasına bu durum adsorpsiyon yoğunluğunun düşmesine neden olmaktadır. Bu noktaya kadar ortama verilen boya derişiminin büyük bir miktarı adsorbent yüzeyine adsorplanmaktadır. Bu noktadan itibaren boya çözeltisine adsorbent ilavesinin adsorpsiyona fazla bir etkisinin olmamasını göstermektedir. Diğer bir taraftan adsorbent miktarının etkisi temas süresinin azalmasına neden olduğu

Düşük derişimlerde boya giderim yüzdesi daha yüksektir. Düşük derişimlerde görülen yüksek adsorpsiyon verimi düşük boyar madde derişimlerinde boya moleküllerinin aktivitelerinin arttığı ve bu şartlarda boya moleküllerinin daha serbest hareket etmeleri şeklinde açıklanabilir. Yüksek derişimlerde boyar madde moleküllerinin serbest hareket edememeleri nedeniyle adsorbans yüzeyine taşınmalarının zorlaşmasından kaynaklanmaktadır..

Yapılan deneysel çalışmalar ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde Astrazon Blue BG Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL tekstil boyar maddeleri ile yapılan adsorpsiyon sonuçlarının ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

Tekstil atıksularından boyar madde ve buna bağlı olarak rengin giderilmesinde adsorpsiyon son yıllarda üzerinde sıkça çalışılan konu olmuştur. Ancak adsorbent olarak seçilen maddelerin maliyeti araştırmacıları alternatif adsorbentler bulmaya itmiştir. Çalışmada kullanılan bentonit kilinin boyar maddelerin gideriminde diğer pahalı adsorbentlere göre ekonomik olması nedeniyle iyi bir alternatif olabileceği anlaşılmıştır. Çalışmada kullanılan doğal kil minerali bentonitin bazik boyaların gideriminde yüksek giderim oranlarının sağlanması nedeniyle adsorbent olarak kullanılan bazik boyaların tekstil atıksularının giderimi için iyi bir meteryal olduğunu göstermektedir.

ÖNERİLER

- Uçucu kül, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı ve diğer tarımsal atıklardan elde edilen malzemelerde boya gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır. Bu adsorbanların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır. Bu nedenle farklı tipteki boyar madde ve yardımcı kimyasallardan oluşan karışımların, farklı karbon kaynaklarının ve farklı reaktör konfigürasyonlarının denendiği laboratuvar çalışmalarıyla proses verimliliği araştırılmalıdır. Ayrıca kullanılan adsorbent meteryallerinin yüzey özelliklerinin değiştirme ve adsorpsiyon kapasitesini artırma yönündeki çalışmaların yapılması gerekmektedir.
- Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken dispers, direk, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda özellikle de aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Yapılacak araştırmalar ucuz materyallerin araştırılmasına yoğunlaştırılmalıdır.
- Bu anlamda daha farklı adsorbentlerin, farklı boya türlerinin denendiği ve gerçek atıksular kullanılarak deneylerin yapılması, adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlamak için birçok proses parametresi detaylı incelenmeli, maliyet analizi yapılmalı, adsorpsiyon kolon çalışmalarının seyri izlenmelidir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının detaylı bir şekilde açıklamak için Fourier Transform InfraRed (FTIR) ve Scanning Electron Microscopy (SEM) analizleri ile durumun incelenmesi gerekir.
- Boya konsantrasyon etkisinin araştırılmasında yüksek konsantrasyon miktarları araştırılarak bentonit miktarının ve pH' ın etkisi yönündeki çalışmaların yapılması gerekmektedir.

8. KAYNAKLAR

- Akal Solmaz, S.K., Kestioğlu K., Yonar T., Gökdemir, E., (2002), “Tekstil Endüstrisi Atıksularının Fiziko-Kimyasal Arıtılabilirliğinin Araştırması”, 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 18-20 Eylül, İstanbul.
- Akbal, F., (2005) “Adsorption of Basic Dyes From Aqueous Solution Onto Pumice Powder”, Journal of Colloid and Interface Science, vol., 286, ss.455-458.
- Akgün, T., (1999), “Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksularının Renklerin Giderilmesi” , Yük. Lis. Tezi, İ.Ü. Çevre Müh Anabilim Dalı, İstanbul
- Aksu, Z., (2005), “Application of Biosorption For The Removal of Organic Pollutants: a review” Process Biochemistry 40, p: 997–1026.
- Aksu, Z., Tezer, S., (2005) “Biosorpsiyon of Reactive Dyes on The Green Alga *Chlorella Vulgaris*”, Process Biochemistry, vol.,40, ss.1347-1361.
- Al-Degs, Y., Khrausheh, M. A. M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., (2000), “Effect Of Carbon Surface Chemistry On The Removal Of Reactive Dyes From Textile Effluent”, Water Research, vol.,34, no.3, ss. 927-935.
- Allen, S.J. Mckay G., Porter J.F., (2004), “Adsorption Isotherm Models For Basic Dye Adsorption By Peat In Single And Binary Component Systems”, Journal of Colloid and Interface Science, 280(2), ss.322-333.
- Arıcı, Y., (2000), “Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi”, Yük. Lis. Tezi, İTÜ Çevre Müh. Anabilim Dalı, İstanbul.
- Başbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., (1998), Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler , Kayseri Atıksu Sempozyumu, Kayseri.
- Bayrak, E.H., (2006), Adsorpsiyon ile Renk ve Ağır Metal Giderimi ve Biyolojik Yöntemler, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Çevre Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Semineri, Sivas
- Can, Y.M., Yıldız, E., (2005), “Phosphate Removal From Water By Fly Ash: Factorial Experimental Design”, Journal of Hazardous Materials., 6-12.
- Chen, X.C., Wang, Y.P., Lin, Q., Shi, J.Y., Wu, W.X., Chen, Y.X., (2005), “Biosorption of copper(II) and Zinc(II) From Aqueous Solution by *Pseudomonas putida* CZ1” Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 46, p: 101–107.
- Clark R. M. and Lykins, Jr.B.W., (1998), “Granul activated carbon desing operation and cost”., second edition, Lewis Publo., Michigan, pp. 31-256, 1989.
- Demir G., (2002), Azo Boyarmaddeleri İçeren Tekstil Atıksuların Beyaz Çürükçül Funguslarla (*Phanerochaete chrysosporium*) Renk Giderimi , İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. s.,118.
- EPA, (1993), “Electro-pure Alternating Current Electrocoagulation”, Emerging Technol. Summary, EPA , 540, 93, 504, 5.
- Freundlich, H.M.F., (1906), “Über Die Adsorption in Lösungen”. Z. Phys. Chem. (Leipzig) 57A, 385-470.

- Gezergen Asma, S., (1998), "Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma", Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze/ Kocaeli.
- Gezergen Asma, S., (1998), "Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma", Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze/ Kocaeli.
- Gilbert, E., (1987), "Biodegradability of Ozonation Product as a Function of COD and DOC Elimination by example of Substituted aromatics Substances" *Wat., Res.*, 1273-1278.
- Gül, T., (2001), "Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma", Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze,Kocaeli.
- Ho Y.S., Mckay G., (1999), "A Kinetic Study Of Dye Sorption By Biosorbent Waste Product Pith", *Resources Conservation and Recycling*, 25, 171-193.
- Ho Y.S., Mckay G., (2000), "The Kinetics Of Sorption Of Divalent Metal İons Onto Sphagnum Moss Peat", *Water Research*, 34(3), 753-742.
- Ho, Y-S., Chiu W-T., Wang C-C., (2005), "Regression Analysis For The Sorption İsotherms Of Basic Dyes On Sugarcane Dust", *Bioresource Technology*, 96(11), 1285-1291
- İleri, R., (2000), "Çevre Biyoteknolojisi" Değişim Yayınları, s. 661, Adapazarı.
- Jumasiah, A. Chuah, T.G. Gimbon, J. Choong T.S.Y. ve Azni I., (2005), "Adsorption Of Basic Dye Onto Palm Kernel Shell Activated Carbon: Sorption Equilibrium And Kinetics Studies, Desalination", 186(1-3), 57-64.
- Khraisheh M.A.M., Al-Ghouti M.A., Allen S.J., Ahmad M.N., (2005), "Effect Of OH And Silanol Groups İn The Removal Of Dyes From Aqueous Solution Using Diatomite", *Water Research*, 39(5), 922-932.
- Kitis, M., Köseoğlu, H., Gül, N., Ekinci, F.Y., (2003), "Atıksu Arıtımı ve Geri Kazanımından Membran Bioreaktörleri", Çevre Bilim ve Teknoloji Küreselleşmenin Yansımaları V Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, TMMOB Çevre Mühendisliği Odası, 1-4 Ekim s.463-463
- Koby M., Demirbas, E., Senturk E., Ince M., (2005), "Adsorption Of Heavy Metal İons From Aqueous Solutions By Activated Carbon Prepared From Apricot Stone", *Bioresource Technology*, 96(13), 1518-1521.
- Koby M.,(2004), "Removal Of Cr(VI) From Aqueous Solutions By Adsorption Onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic And Equilibrium Studies", *Bioresource Technology*, 91(3), 317-321.
- Külünk, A., (2000), "Tekstil Endüstrisinde Asit Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi", Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul.
- Kumar K.V., Sivanesan, S., (2005), "Isotherm Parameters For Basic Dyes Onto Activated Carbon: Comparasion Of Linear And Non-Linear Metod", *J. Harard. Mater*", *Journal of Hazardous Materials*.
- Kural, E., (2000), "Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları İle Geri Kazanımı ve Renk Giderimi", Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul.

- Lagergren, S., (1898), Zur Theorie der sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Vetensk. Handl. 24(4), 1-39.
- Langmuir, I., (1916), The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J.y American Chem. Soc, 38, p:2221–2232, 1916.
- Langmuir, I., (1916), The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J.y American Chem. Soc, 38, p:2221–2232, 1916.
- Lin S.H. ve Peng C.F., (1994), “Treatment of textile wastewater by electrochemical method”, Water Res., 28, 277-282.
- Melcalff and Eddy, (2003), “Wastewater Encgineering” McGraw Hill, New Yorg.
- Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C., Biswas, M.N., (2006), “Biosorption of Cr(VI) From Aqueous Solutions by *Eichhornia Crassipe*” Chemical Engineering Journal, 117, p: 71–77.
- O’Neill, C., Hawkes, S.R., Hawkes, D.L., wilcox, S.J., (1999), “Anaerobic Treatment Of A Simulated Textile Effluent”, J. Chem. Technol. Biotechnol., 74(10), 993-999,
- Orfao, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira., J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R., (2005), “Adsorption of a reactive dye on chemically Modified Activated Carbons – İnfluence of pH”, Journal of Colloid and İnterface Science, ss.1-10.
- Özcan, Y., (1978), “Tekstil Elyaf Boyama Tekniği”, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Şencan, S., (2001), “Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi”, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 176.
- Şengül, F. ve Küçükğül, E.Y., (1997), Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal temel İşlemler ve Süreçler, 4. Baskı, D.E.Ü Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P.R., Subburam, C.V, (2005), “Adsorption of Dissolved Reactive Red Dye From Aqueous Phase Onto Activated Carbon Prepared From Agricultural Waste”, Bioresource Technology.
- Shu, H. Y., Huang, C.R.,(1995). Ultraviolet Enhanced Oxidation for Color Removal of Azo Dye Wastewater . American Dyestuff Reporter, 30-35
- Takımcı, F., (1996), “Azo Boyası İçeren Tekstil Atıksuyunun Anaerobik Olarak Arıtılması ve Renk Giderimi”, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul.
- Taşdemir, M., (2006), “Astrazon Blue FGRL’ nin Sulu Çözeltilerden Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Adsorpsiyonu”, Cumhuriyet Unv., Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Sivas, s.73.
- Tsai W.T., Chang Y.M., Lai C.W., Lo C.C., (2005), “Adsorption Of Basic Dyes İn Aqueous Solution By Clay Adsorbent From Regenerated Bleaching Earth”, Applied Clay Science, 29, 149-154.
- Tsezos, M., ve Volesky, B., (1981). “Biosorption of Uranium and Thorium; Biotech and Bioeng” 23,583-604,

- Tunç Özgürses, M., (2003)., “Elektrokoagülasyon ile Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Arıtımı” Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, ss.1/9.
- Türkmenoğlu, G.A., Aker, S., (1990) “Origin of Sediment Bentonite Deposits of Çankırı Basın, Turkey”, Sci., GeoL., Mem., 88 ss.63-73, Strasbourg.
- Uygun, R., (2003)., “Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokogülasyon ile Arıtımı” Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, ss. 1-107.
- Wang, S., Li, H., (2005), “Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon”, Journal of Colloid and Interface Science vol.,295, ss.71-78.
- Wang, S., Zhu, Z., H., (2005), “Sonochemical Treatment Of Fly Ash for Dye Removal From Wastewater”, Journal of Hazardous Materials, vol., 126, ss.91-95.
- Wu, J, Yu, H.Q., (2006), “Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, Kinetics and thermodynamics” Journal of Hazardous Materials B, 137, p: 498–508.
- Wu, J. And Wang, T. (2001), “Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor Water Research”, 35(4), 1093-1099.
- Yener J., Kopac T., Dogu G., Dogu T.,(2006), “Adsorption Of Basic Yellow 28 From Aqueous Solutions With Clinoptilolite And Amberlite”, Journal of Colloid and Interface Science, 294(2), 255-264
- Yoo, E.S., Libra, J. ve Adrian, L. (2000) “Mechanism of Decolorization of Azo Dyes in Anaerobic Mixed Culture” J. Of Env. Eng. 127(9), 844-849.
- Yue, Y. Q., Li, Q., Gao, B., Y., Wang, Y., (2007), “Kinetics of adsorption of Disperse Dyes by Polyepichlorohydrin-Dimethylamine Cationic Polymer/Bentonite”, Separation and Purification Technology, vol., 54, ss., 279-290.
- Zafar, S., Aqil, F., Ahmad, I., (2007), “Metal Tolerance and Biosorption Potential of Lamentous Fungi Isolated From Metal Contaminated Agricultural Soil” Bioresource Technology, 98, p: 2557–2561.

ÖZGEÇMİŞ

Kahramanmaraş ili 1981 yılında doğan Neslihan Yılmaz, ilk, orta ve lise eğitimini Kahramanmaraş'ta tamamladı. Üniversite öğrenimine 2000 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde başladı. 2004 yılı haziran ayında lisansını tamamladıktan sonra 2004 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimine başladı.

2007 yılında Tekstil sektöründe çevre mühendisi olarak çalışmaya başladı.