

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL ATIK SU ARITMA TESİSLERİNDE ORGANİK BOYAR MADDE
YÜKLÜ ADSORBANLARIN GERİ KAZANIMINI SAĞLAYACAK HAVUZ
DİZAYNI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Taner AKKAYA**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

Ocak 2014

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL ATIK SU ARITMA TESİSLERİNDE ORGANİK BOYAR MADDE
YÜKLÜ ADSORBANLARIN GERİ KAZANIMINI SAĞLAYACAK HAVUZ
DİZAYNI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Taner AKKAYA

115107007

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Jülide HIZAL YÜCESOY

Ocak 2014

YALOVA ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 115107007 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, **Taner AKKAYA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TEKSTİL ATIK SU ARITMA TESİSLERİNDE ORGANİK BOYAR MADDE YÜKLÜ ADSORBANLARIN GERİ KAZANIMINI SAĞLAYACAK HAVUZ DİZAYNI**” başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

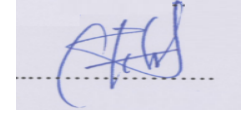
Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Jülide HIZAL YÜCESOY**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Jülide HIZAL YÜCESOY**
Yalova Üniversitesi



Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Ümit ÜNVER
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : **31 Ocak 2014**

Savunma Tarihi : **12 Şubat 2014**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca fikirlerini benimle paylaşan, yardımlarını ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr.Jülide HIZAL YÜCESOY ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yardımlarından ve desteklerinden dolayı Arş.Gör.Pelin BARAN' a ve Arş.Gör.Şeyda KARADİREK' e çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2014

Taner AKKAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	V
İÇİNDEKİLER	VII
KISALTMALAR	IX
SEMBOLLER	XI
ÇİZELGE LİSTESİ	XIII
ŞEKİL LİSTESİ	XV
ÖZET	XVII
SUMMARY	XIX
1.GİRİŞ	1
2.TEORİK BİLGİ	3
2.1 Boyar Maddeler ve Sınıflandırılmaları	3
2.2 Atık Suların Arıtılmasında Kullanılan Yöntemler	4
2.3 Adsorpsiyon Prosesiyle Atık Suların Arıtılması	6
2.4 Doğal Bir Adsorban Olarak Kil Mineralleri	8
2.5 Kil Minerali-Su Etkileşimi	10
2.6 Elektriksel Çift Tabaka ve Modelleri	11
2.7 Kil Yüzeyine Kütle Transferi	15
2.8 Adsorpsiyon Kinetiği	15
2.9 Yüklü Adsorbanların Bertaraf Edilmesi (Solidifikasyon/Stabilizasyon Prosesi)	17
2.10 Atık Su Arıtımında Kullanılan Adsorpsiyon Havuz Uygulamaları	17
2.11 Su Kalitesi Parametreleri	18
3.MATERYAL VE METOD	21
3.1 Adsorbanın Hazırlanması ve Özellikleri	21
3.2 Temas Süresinin Tayini	22
3.3 Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi	22
3.4 pH Etkisinin Belirlenmesi	22
3.5 Desorpsiyon Denemeleri	23
3.6 Boyar Madde Çözeltisi Giriş Debişinin Belirlenmesi	23
3.7 Havuz Boyutlarının ve Havuzda Kullanılacak Adsorban Miktarının Belirlenmesi	24
3.8 Prototip Denemeleri	24
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1 Temas Süresinin Tayini ve Kinetik Özellikleri	27
4.2 Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi	30
4.3 pH Etkisinin Belirlenmesi	31
4.4 Desorpsiyon Denemelerinin Sonuçları	32
4.5 Boyar Madde Çözeltisi Giriş Debişinin Belirlenmesi	32
4.6 Havuz Boyutlarının Ve Havuzda Kullanılacak Adsorban Miktarının Belirlenmesi	33

4.7 Prototip Denemelerinin Sonuçları.....	34
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	35
5.1 Kütle Denkliği.....	37
5.2 Yük Denkliği.....	37
5.3 Önerilen Pilot Tesis.....	37
5.4 Yatırım ve İşletme Maliyeti.....	39
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	51

KISALTMALAR

UV	: Ultraviyole
PP	: Polipropilen
PE	: Polietilen
Pt-Co	: Platin-Kobalt
IHP	: İç Helmholtz Düzlemi (Inner Helmholtz Plane)
OHP	: Dış Helmholtz Düzlemi (Outer Helmholtz Plane)
CCM	: Sabit Kapasiteli Model (Constant Capacity Model)
TLM	: Üçlü Tabaka Modeli (Triple Layer Model)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
W	: Watt
Bm	: Boyar madde

SEMBOLLER

Q_E	: Adsorbanın Birim Kütlesinde Tutulan Metal İyonunun Miktarı
Q_m	: Birim Kütledeki Maksimum Adsorpsiyon
$C_E,$: Denge Çözeltideki Metal İyonu Konsantrasyonu
d	: Çift Tabaka Kalınlığı
σ	: Yük Yoğunluğu
ζ	: Elektrokinetik Potansiyel
ψ	: Yüzey Potansiyeli
C	: Oksit-Elektrolit Ara Yüzeyinin İntegral Kapasitesi
C_G	: Gouy (diffüz tabaka) Bileşeni
C_H	: Helmholtz (yoğun tabaka) Bileşeni
Q_t	: Herhangi Bir t Anında Adsorbe Olan Adsorbat Miktarı
λ	: Dalga Boyu
k	: Hız Sabiti
K	: Denge Sabiti
K_d	: Dağılım Sabiti

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1 : Basic Yellow 28' in montmorillonit üzerinde adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler	29
Çizelge 4.2 : Montmorillonitin Red 46 ve Basic Yellow 28 için Linearize Langmuir denkleminde hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ve yüklenmiş boyar maddelerin farklı liç çözeltilerine olan mobilizasyonları	31
Çizelge 4.3 : Boyar madde çözeltilerinin havuza giriş debisi belirleme çalışmasının sonuçları	32
Çizelge 4.4 : Farklı süspansiyon konsantrasyonları ve akış hızları için farklı sürelerde montmorillonit tarafından alıkonan boyar madde miktarları sonuçları	33
Çizelge 4.5 : Prototip çalışmasının şartları ve çalışmadan elde edilen sonuçlar	34
Çizelge 5.1 : Pilot tesisin yatırım ve 24 saatlik işletme maliyeti	39

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Çalışmada kullanılan boyar maddelerin kimyasal yapıları: (a) Red 46. (b) Basic Yellow	4
Şekil 2.2 : 1:1 Tipi kaolin mineralinin yapısı	10
Şekil 2.3 : (a) Helmholtz teorisine göre katı-sıvı ara yüzeyinde oluşan çift tabaka. (b) Gouy- Chapman teorisine göre katı-sıvı ara yüzeyinde oluşan çift tabaka	11
Şekil 2.4 : Çift tabakadaki potansiyel değişimi	12
Şekil 2.5 : İç ve dış küre komplekslerinin oluşumu	13
Şekil 2.6 : Katı adsorban ile elektrolit çözeltisi ara yüzeyi için geliştirilmiş elektrostatik modeller	14
Şekil 3.1 : Havuz boyutları ve atık su giriş debisinin belirlendiği ilk sistem	21
Şekil 3.2 : Cam hazırlanan prototipe ait şema	25
Şekil 4.1 : (a) Montmorillonit üzerinde bazik (katyonik) boyar madde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. (b) Montmorillonit üzerinde bazik (katyonik) boyar madde adsorpsiyonu için tanecikler arası diffüzyon modeli	28
Şekil 4.2 : Başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olarak Red 46 adsorpsiyonu	30
Şekil 4.3 : Montmorillonit üzerinde (a) Basic Yellow 28 (b) Red 46 adsorpsiyonunun pH' nın fonksiyonu olarak değişimi	31
Şekil 4.4 : İki ayrı süspansiyon konsantrasyonu için beslenen boyar madde çözeltisi hacmine karşılık adsorbe olan madde miktarı arasındaki korelasyon.....	34
Şekil 5.1 : Önerilen pilot tesise ait akış diyagramı.....	41
Şekil 5.2 : Pilot tesis arıtma havuzunun 3 Görünüşü (Önden- YandanÜstten).....	42
Şekil 5.3 : Pilot tesis karıştırıcı parçaları.....	43
Şekil 5.4 : Pilot tesis arıtma havuzunun 3 boyutlu görünüşü.....	44

TEKSTİL ATIK SU ARITMA TESİSLERİNDE ORGANİK BOYAR MADDE YÜKLÜ ADSORBANLARIN GERİ KAZANIMINI SAĞLAYACAK HAVUZ DİZAYNI

ÖZET

Tekstil atık suları boyar madde, ağır metal, çözülmüş tuzlar gibi bir çok zararlı kimyasalı içerdiğinden çevre ve canlı organizma açısından tehdit unsurudur. Tekstil atık suları, özellikle biyolojik ayrışmaya karşı dirençli olup alıcı ortam olan suya verilen boya, gün ışığının suya girmesine engel olarak su altındaki fotosentetik hayata olumsuz etki etmektedir. Organik boyar maddeler toksik ve karsinogenik etkilerinden dolayı deşarj edilmeden önce atık sudan uzaklaştırılması gereken kimyasallardır. Dolayısıyla organik boyar maddelerin uzaklaştırılma basamağı bir tekstil atık suyu arıtma prosesinin en önemli basamağıdır. Tekstil endüstrisi, farklı akış hızı ve kompozisyona sahip atık su üretir. Bu amaçla bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma sistemleri kullanılmaktadır. Tekstil atık suları, boya mutfağından çıktıktan sonra bir ön arıtma havuzuna alınarak burada kimyasal çöktürmeye tabi tutulurlar. Ardından dengeleme havuzunda diğer birimlerden gelen atıklarla karıştıktan sonra ana arıtma sistemine verilirler. Ancak ön arıtmadan geçmiş olmasına rağmen özellikle bazı boyar maddelerin giderilmesi sorun yaratmaktadır.

Bu çalışmada, boya mutfağı atık suyunun etkin bir şekilde arıtılmasını sağlayacak bir pilot atık su arıtma havuzu tasarlanmıştır. Prototipin boyutları, yanal sıvı akışının merkez akışa kıyasla daha yavaş olması durumu dikkate alınarak belirlenmiştir. Prototip havuzun dibi, adsorbanın çamurlaşmasını önlemek amacıyla çakılla döşenmiş ve öğütülmüş adsorban bunların üzerine yerleştirmiştir. Adsorban olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük maliyeti ve bol bulunuşu gibi avantajlarından dolayı montmorillonit kullanılmıştır. Katı:sıvı oranı 131,18 g/L olarak kullanılmıştır. Daha yüksek süspansiyon konsantrasyonlarında gerek adsorban taneciklerinin hareketi gerekse adsorbatın eddy difüzyonu inhibe olmaktadır. Prototip için havuz boyutları 38,5x82,5x30 cm olarak belirlenmiştir. Bu boyutlara sahip havuz, laboratuvar şartlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon denemeleri sonuçlarının ışığında 95 boyar madde çözeltisiyle doldurulmuştur. 95 L, 30.000 ppm organik boyar madde 30 dakika süreyle 12,5 kg adsorban ile temas ettirilmiştir.

Prototipe ait boyutların oranı korunarak pilot tesisin boyutları belirlenmiştir. Kesikli sistemle çalışan pilot tesise ait üniteler (pompa, silo, filtre gibi) ve çalışma şartları belirlenmiş, akış diyagramı oluşturulmuş ve pilot tesisin ekonomik analizi yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: tekstil atık suyu, atık su arıtma havuzu, montmorillonit, adsorpsiyon.

THE DESIGN OF WASTE WATER TREATMENT POOL WHICH PROVIDES RECOVERY OF ORGANIC DYE LOADED ADSORBENTS

ABSTRACT

Because textile industrial waste water includes hazardous chemicals such as various organic dyes, heavy metals and dissolved salts, it has many harmful effects on living organisms and environment. Textile waste water has a resistance against biodegradation. When a waste water discharged into surface water, it prevents sunlight to enter inside of water. Therefore it inhibits photosynthetic life of aquatic habitat. As being toxic and carcinogenic chemicals, organic dyes must be removed from the waste water before discharging. Textile industry generates waste water in different flowrates and compositions. So, organic dye removal should be the most important stage of textile waste water treatment process. Many different physical, chemical and biological processes are applied for waste water treatment. Textile waste waters which quit dyeing kitchen are treated with coagulant in pretreatment pool, and precipitated. Then, they are flew into balancing pool and mix with other wastes come from other units. At last, they are directed to main treatment system. Nevertheless, organic dyes hardly remove from the waste water.

In this study, a pilot waste water treatment pool is designed that will provide curing waste water of dye kitchen. The dimensions of prototype are determined considering lateral liquid movement. Two pools having different dimensions are trained for removing of basic organic dye. Pebbles are settled at the bottom of the pool to prevent caking. A gride system is placed to hold pebbles. Montmorillonite is used as adsorbent to retain organic dye from water because of having high adsorption capacity, low cost and abundancy.

Because movement of particles and eddy diffusion are inhibited at high suspension concentrations, solid/liquid ratio was chosed as 131,18 g/L. The dimensions of prototype pool were determined as 38.5:82.5:30 cm. Taking into account the results of adsorption experiments performed laboratory conditions, the volume of the system was calculated as 95 L. So, 95 L of 30,000 ppm organic dye solution was contacted with 12.5 kg montmorillonite for 30 minutes. The dimension of pilot pool was determined keeping the prototype dimension ratio. Working conditions, units (pomp, silo, belt filter, etc.) was specified, flow diagram was drawn and economic analysis was performed for pilot study. The treatment method is applied in batch process.

Keywords: textile waste water, waste water treatment pool, montmorillonite, adsorption.

1. GİRİŞ

Günümüzde, çevre kirliliği, özellikle de su kirliliğinin geleceğimizi tehdit eden en büyük tehlikelerden biri olduğu dikkate alındığında boyar madde içeren tekstil atık sularının etkin bir şekilde arıtıldıktan sonra deşarj edilmesi gerektiği gerçeği ortaya çıkar. Zira tekstil boya mutfağı atık sularının arıtılması hayati önem taşımaktadır. Endüstriyel atık sular içerisinde, tekstil endüstrisi atık suları içerdikleri çok çeşitli kimyasallardan ve özellikle boyar maddelerden dolayı arıtılması zor olan sulardır. Tekstil atık suları, özellikle biyolojik ayrışmaya karşı dirençlidir. Alıcı ortam olan suya verilen boya, gün ışığının suya girmesine engel olarak su altındaki fotosentetik hayata olumsuz etki etmektedir. Boyama işlemleri sonrasında fazla miktarda boyar madde, toksik, mutajenik ve hatta karsinojen atıklar oluşturmak üzere alıcı ortamda kalmaktadır. Bu maddeler bazı sucul organizmalarda birikerek ve/veya sirkülasyonla akarsu ve göl gibi yüzey sularına, yer altı sularına ve denizlere taşınarak besin zincirine katılırlar. Dolayısıyla bu besini tüketen canlı organizma için bir risk oluştururlar. Boyalar oksitleyici ajan, ısı ve UV ışığa karşı oldukça stabil olan azo grubu içerdiklerinden dolayı bunların konvansiyonel oksidasyon ve biyodegradasyon yoluyla uzaklaştırılmaları zordur. Yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal kullanan tekstil endüstrisinde açığa çıkan atık suların özellikleri gerek boyama gerekse apre işlemlerinde kullanılan organik ve anorganik bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak farklı özellikler taşımaktadır. Boyar maddelerin tekstil atıksularından uzaklaştırılması için fiziksel, kimyasal, biyolojik ve fizikokimyasal esaslı koagülasyon-flokülasyon, ters osmoz gibi membran filtrasyonu ve adsorpsiyon gibi pekçok ayırma yöntemi kullanılır.

Tekstil atık suları, boya mutfağından çıktıktan sonra bir ön arıtma havuzuna alınarak burada kimyasal çöktürmeye tabi tutulurlar. Ardından dengeleme havuzunda diğer birimlerden gelen atıklarla karıştıktan sonra ana arıtma sistemine verilirler. Ancak buna rağmen özellikle bazı boyar maddelerin giderilmesi sorun yaratmaktadır.

Bu tezde, adsorpsiyon prosesini kullanacak şekilde dizayn edilen arıtma tesisinde, organik boyar maddelerin bentonit üzerinde alıkonmalarını sağlayacak, ardından yüklü adsorbanların yıkanıp kurutulularak PP veya PE ekstrüzyonunda dolgu maddesi olarak kullanımını sağlayacak bir arıtma havuzu dizayn edilmiştir. Bu amaçla, yüklü

adsorbanların izolasyonuna imkan verecek şekilde tasarlanmış ve otomasyonu sağlanmış bir havuz eldesi hedeflenmektedir.

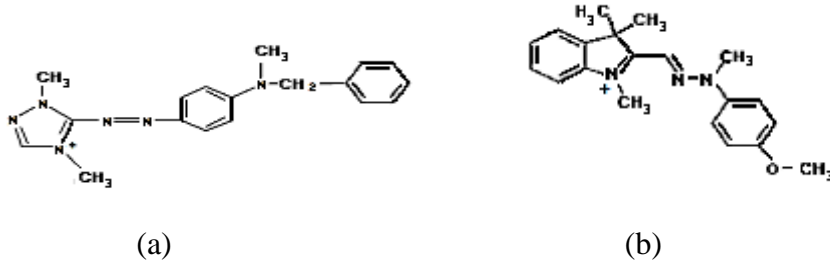
Çalışma neticesinde, 50 dakika gibi kısa sürede 2 ton/saat kapasiteli atık su deşarjının renginin 300 birim Pt-Co'ın altına düşürecek ve sonrasında yüklü adsorbanların, dolgu maddesi olarak kullanımını sağlamak üzere plastik pazarında yer almasına imkan verecek teknolojiyi ortaya koyacak arıtma pilot tesisinin tasarımı yapılacaktır. Bu amaçla önce laboratuvar ölçeğinde, söz konusu boyar maddelerin montmorillonit üzerindeki adsorpsiyonu katı/sıvı oranı, temas süresi ve pH parametreleri açısından incelenecek, daha sonra yine laboratuvar ölçeğinde havuz sistemi kurularak havuz boyutları ve diğer fiziksel parametreleri incelenecek, ardından hazırlanacak bir prototipte belirlenen şartlarda adsorpsiyon gerçekleştirilecek ve son olarak bir pilot tesis tasarımı önerilecektir. Boyar maddenin adsorpsiyon havuzu kullanılarak adsorplanması ve daha sonra elde edilen yüklü adsorbanın endüstriyel olarak kullanılabilmesi için gerekli olan adsorpsiyon havuzu tasarımının çalışılması bilimsel açıdan önem teşkil etmekte ve çalışmanın literatürdeki bu açığı dolduracağı düşünülmektedir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Boyar Maddeler ve Sınıflandırılmaları

Dünya üzerinde tekstilin var oluşuyla birlikte tekstilin ana maddesi olan elyafın boyanması da bir gereklilik halini almıştır. Başlangıçta doğal elyaf için kullanılan ve çoğunlukla bitkisel kaynaklardan elde edilen doğal boyar maddeler, teknolojinin ilerlemesiyle birlikte yerini doğal ve sentetik elyaf için kullanılabilen farklı kimyasal yapıya sahip çeşitli sınıf boyar maddelere bırakmıştır. Boyar maddeler elyafa, elyafın kimyasal yapısıyla reaksiyona girmek suretiyle (kimyasal ve/veya fizikokimyasal etkileşim) bağlanan ve bu sayede renklilik kazandıran organik yapıdaki kimyasal maddedir. Boyar maddeler yaygın olarak tekstil sektöründe kullanılmakla birlikte kâğıt, deri, kauçuk, ilaç, gıda, kozmetik ve boya endüstrilerinde de kullanılmaktadır.

Boyar maddeler kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine ve çözünürlüklerine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre, azo boyar maddeler, nitro ve nitrozo boyar maddeler, polimetin boyar maddeler, kükürt boyar maddeler, karbonil boyar maddeler, arilmetin boyar maddeler; boyama özelliklerine göre asidik boyar maddeler (anyonik bm), bazik boyar maddeler (katyonik bm), direkt boyar maddeler, reaktif boyar maddeler, dispers boyar maddeler, vat boyar maddeler, mordant boyar maddeler, sülfür boyar maddeler, küpe boyar maddeler, metal-kompleks boyar maddeler, azoik boyar maddeler; çözünürlüklerine göre ise anyonik suda çözünen boyar maddeler, katyonik suda çözünen boyar maddeler, zwitter iyon karakterli boyar maddeler, substratta çözünen boyar maddeler, organik çözücülerde çözünen boyar maddeler, geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler, polikondensasyon boyar maddeler, elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler ve pigmentlerdir. Tezin çalışma konusuna zemin oluşturan boyar maddeler olan Red 46 ve Basic Yellow 28, diazo fonksiyonel grubuna sahip ve taşıdıkları tersiyer amin grubu sebebiyle bazik ve katyonik karakter gösteren, suda çözünen boyar maddelerdir (Şekil 2.1 a ve b).



Şekil 2.1 Çalışmada kullanılan boyar maddelerin kimyasal yapıları (a) Red 46.
(b) Basic Yellow 28

Bazık boyar maddeler, doğal ve sentetik elyaf için kullanılabilme, suda çözünür olma ve uygulama sonrasında şiddetli ve parlak renklendirme özelliklerine sahip olmaları sebebiyle tekstil sektöründe reaktif boyar maddelerden sonra en fazla kullanılan boyar maddelerdir. UV ışığa dirençli ve biyobozunabilir özelliğe sahip olmayan diazo grubundan dolayı çevresel açıdan olumsuz etkiye sahiptirler. Bu durum özellikle tekstil atık sularının deşarj edildiği bölgelerdeki suyun kalitesi ve bu sulardaki habitat için oldukça sakıncalıdır.

2.2 Atık Suların Arıtılmasında Kullanılan Yöntemler

Fiziksel arıtma daha çok atık su içerisindeki katı maddelerin, sıvı ve katı yağların fiziksel ve mekanik işlemlerle atık sudan uzaklaştırılması amacı ile kullanılan arıtma prosesidir. Ön arıtma niteliği taşıyan fiziksel arıtma yöntemlerinde ızgaralar, elekler, kum tutucular, çöktürme havuzları, dengeleme havuzları kullanılır. Atık suyun içerebileceği kirliliklerin tanecik boyutu dikkate alınarak uygun fiziksel arıtma yöntemi seçilir. Boya mutfağı atık suyu sadece reaksiyona girmeden kalan boyar maddeyi içerdiğinden elek ızgara gibi arıtma yöntemlerine ihtiyaç duymaz. Ancak kimyasal ön arıtma sonrasında dengeleme havuzuna girer. Dengeleme Havuzu, atık sularda debi, bileşim ve kirlilik yükünün zaman içindeki değişimlerinin dengelenmesini ve arıtma tesisine giden atık su debisinin düzenli olması için kullanılır. Arıtma sistemlerinde dengelemenin amacı atık su karakteristiklerindeki değişiklikleri minimize ederek arıtım kademelerinde optimum şartları sağlamaktır. Dengeleme ünitesinin boyutu ve tipi atık suyun miktarı ve değişimi ile ilgilidir.

Kimyasal Arıtma Yöntemleri, tekstil atık sularının arıtılması amacıyla en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bunun en büyük nedeni atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır [1]. Tekstil endüstrisi atık sularının

arıtımında kullanılan kimyasal yöntemler nötralizasyon, koagülasyon ve flokülasyondur. Nötralizasyon fazla asidik veya bazik atık suların nötralizasyonu amaçlı kullanılırken koagülasyon ve flokülasyon özellikle boyar maddelerin bozundurulması için kullanılır. Koagülasyon (pıhtılaşma) ve flokülasyon (yumaklaşma), flokülasyon kimyasal bir reaktif askıda kalan katılarla birleştirmek ve yavaş çöken askıda katıları hızlı çöktürmek için su ve atık suya kimyasal reaktifin ilavesini içeren bir süreçtir. Kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin, zıt yüklü iyonlarla elektrostatik olarak etkileşmesi neticesinde çökerek ortamdaki uzaklaşması sağlanır. Örneğin Magnezyum klorür ($MgCl_2$), Alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$) ve Polialüminyum klorür (PAC) gibi koagülantlar reaktif boyar maddelerin çöktürülmesi için kullanılmaktadır [2]. Literatürde yer alan bir çalışmada alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$), demir (II) klorür ($FeSO_4$) koagülantları farklı pH' larda kullanılmıştır ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ için pH 8, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ için pH 9, $FeSO_4$ için pH 8,5). En etkin sonuç %49,2' lik renk giderimi ile 350 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki $FeSO_4$ çözeltisi kullanılarak sağlanmıştır [3]. Bir başka çalışmada ise, pamuk-poliamid karışımlarının reaktif ve asidik boyar maddelerle boyanmasından sonra oluşan atık su, renk giderimi için $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve $FeSO_4$ ile koagülasyon/flokülasyon işlemine tabi tutulmuş ve en iyi giderimin organik flokülant ve $Al_2(SO_4)_3$ kombinasyonu ile nötral pH' larda gerçekleştiği gözlemlenmiştir [4].

Tekstil endüstrisi atık suları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atık sudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir. Ancak, tekstil atık sularının sürekli değişen bileşiminden dolayı bakteriyi canlı tutmak zorlaşmakta ve uygulamalarda sorun yaratmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boyar madde atıklarının

bulunması halinde bazı mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir.

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır [5]. Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atık suyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir [6]. Aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddelerin uzaklaştırılması için ön arıtma amaçlı olarak anaerobik yöntemler kullanılır. Yöntemde azo bağı, redüksiyon yöntemiyle parçalanarak renk giderimi sağlanır. Ancak sadece renklilik giderilir, organik kirleticiler atık suyun içindeki varlıklarını sürdürürler.

2.3 Adsorpsiyon Prosesiyle Atık Suların Arıtılması

Fizikokimyasal bir arıtma yöntemi olarak karşımıza çıkan adsorpsiyon, ucuzluğu ve kolay uygulanabilirliği açısından tercih edilen bir yöntemdir [7].

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeye birleşmesidir. Kısaca bir katının veya sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak tanımlanır. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Solid yüzeyinde adsorpsiyon olayı bazı özellikler gösterir [8].

- Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına bağlı değildir. Adsorbanın kimyasal özelliklerine ve geçirmiş olduğu birtakım ön işlemlere de bağlıdır (asit veya bazla yıkama gibi). Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorpsiyon güçleri daha fazladır.

- Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, çözeltideki madde konsantrasyonu ile çeşitli matematiksel fonksiyonlar yoluyla bağlantılıdır.
- Adsorpsiyon çift yönlü bir olaydır. Adsorpsiyon reaksiyonunun hızı desorpsiyon reaksiyonunun hızına eşit olduğunda denge kurulur; sistem dinamik bir dengededir. Yani denge anında birim zamanda adsorbe olan madde miktarı kadar madde aynı anda yüzeyden çözeltilmektedir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki tip adsorpsiyonun varlığından söz edilebilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan iyonları adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorplanan iyonlarla adsorbanın yüzey molekülleri arasındaki elektrostatik veya kovalent bağlanmayla oluşan gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Kimyasal adsorpsiyon, birçok durumda solidin bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir. Herhangi bir maddenin, adsorban üzerindeki adsorpsiyonu genel olarak bazı ampirik izotermlerle açıklanır. Bu amaçla daha çok K_d (dağılım katsayısı) ile karakterize edilen lineer denklemler ve Langmuir, Freundlich izotermleri gibi non-linear denklemler kullanılır [9].

$$Q_E = Q_m K C_E / (1 + K C_E) \quad (2.1)$$

bu denklem, ağır metallerin adsorban üzerindeki tek mevkili adsorpsiyonunu tanımlar. Q_E , adsorbanın birim kütlesinde tutulan metal iyonunun miktarı; C_E , dengede çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu; Q_m ise birim kütledeki maksimum adsorpsiyondur. Langmuir izotermini;

- Adsorpsiyon enerjisinin sabit olup adsorpsiyon yoğunluğundan bağımsız olduğunu,
- Adsorplanan metal türleri arasında etkileşimin olmadığını ve
- Adsorban yüzeyinin tek tabakalı olarak kaplandığını kabul eder [9].

Langmuir izoterminin linearize edilmesiyle;

$$\frac{C_E}{Q_E} = \frac{1}{K Q_m} + \frac{C_E}{Q_m} \quad (2.2)$$

En çok kullanılan izotermlerin diğeri ise Freundlich izotermdir. Çok tabakalı tutulmalar için kullanılan bir izotermdir. Deneysel olarak geliştirilmiş olup

konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonun üstel olarak arttığını ileri sürer. Bu durumda doygunluğa ulaşma hali söz konusu olmadığından maksimum adsorpsiyon kapasitesinden bahsedilemez.

$$Q_E = KC_E^{1/n} \quad (2.3)$$

Burada K ve n, sırasıyla, adsorbat-adsorban etkileşiminin kuvvetine ve yüzey mevkileri arasındaki bağ kuvvetlerinin dağılımına ait Freundlich sabitleridir [10]. Heterojen yüzeyli bir adsorban, çözeltiliyle temas ettiğinde önce yüzey affinitesi yüksek olan kısımlarda tutunma olur. Daha sonra diğer kısımlarda adsorpsiyon gerçekleşir. Burada bir çeşit kademeli adsorpsiyon olmaktadır ve adsorpsiyon süresince farklı etkin kısımlar ortaya çıkmaktadır [9]. $n > 1$ olması halinde etkin yüzey mevkileri artacak ve bunun sonucu olarak da adsorpsiyon enerjisi azalacaktır. $n = 1$ olması halinde Freundlich izotermi lineer bir hal alır. Bu durumda adsorpsiyon enerjisi, yüzey kaplanmasının fonksiyonu olmaktan çıkar. Ancak söz konusu durum düşük metal konsantrasyonları için geçerlidir [10].

Freundlich izoterminin linearize edilmesi sonucu;

$$\text{Log } Q_E = \text{Log } K + 1/n \text{ Log } C_E \quad (2.4)$$

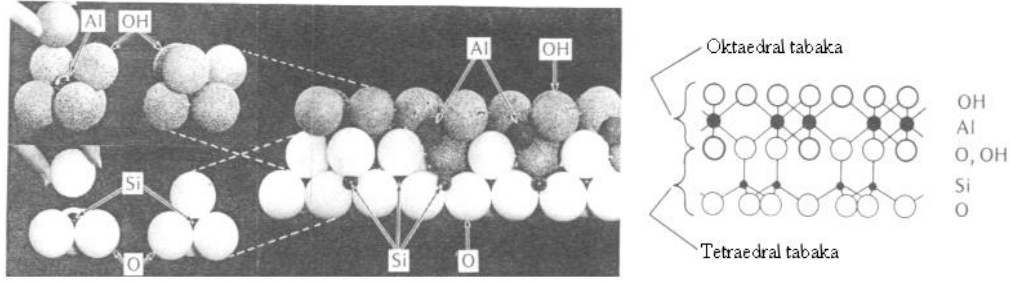
Adsorplanan tür yani yüzeye tutunan madde adsorbat, yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen yani adsorplayan madde ise adsorban olarak isimlendirilir.

Literatürde, aktif karbon, çitosan, atık kauçuk, lignin pamuk, uçucu kül, çeltik, bentonitin adsorban olarak kullanıldığı birçok çalışma yer almaktadır. Çitosan, toksik olmayışı, bol bulunurluğu, hidrofilik karakteri ve biyo bozunabilirliği sebebiyle gözde bir adsorban olmakla birlikte ısıya karşı olan dayanıksızlığı, asidik ortamda çözünür olması ve boyar maddeler için affinitesinin düşük olması sebebiyle boyar madde arıtımı için uygun bir adsorban değildir [11]. Adsorbsiyon ile renk gideriminde en çok kullanılan adsorban aktif karbondur. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan aktif karbonun kimyasal yapısına ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak bu durumda da aktif karbonun pahalı bir malzeme olması maliyeti arttırır.

2.4 Doğal Bir Adsorban Olarak Kil Mineralleri

Killer, atık su arıtımında oldukça yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır. Özellikle doğada bol bulunuşları, ucuza elde edilebilmeleri ve gerek hidrofilik gerekse hidrofobik karakterdeki kirliliklere karşı olan affinitelerinin yüksek olması bunları daha popüler hale getirmektedir [12-18]. Ayrıca kil yüzeyinin MgO gibi çeşitli kimyasallarla kaplanması halinde kilin, katyonik boyar madde adsorpsiyon kapasitesinin belirgin olarak arttığı gözlenmiştir [12]. Yapılan bütün çalışmalarda killerin, bazik boyar maddeler için adsorpsiyon kapasitesinin boyar madde başlangıç konsantrasyonu ve pH arttıkça arttığı ve temas süresinin 30 dakika ile 2 saat arasında değiştiği gözlenmiştir [12-18].

Kil mineralleri, oksijen veya hidroksil gruplarının Si ve Al atomlarıyla oluşturduğu tetrahedral ve oktahedral yapılarının içiçe geçmesinden meydana gelir. Silika yapıları tetrahedral olarak düzenlenirken alümina yapıları oktahedral olarak düzenlenir. Oktahedra kenarları, tetrahedra ise köşeleri paylaşır. Silika tetrahedrali içinde silisyumun 4+ yükü 2 adet oksijen atomuyla dengelenirken, alüminanın oktahedrali içinde 2 adet Al atomunun 6+ yükü 3 adet oksijen atomuyla dengelenir. Kristal kafes içinde 1 Al atomunun 1 Si atomuyla yer değiştirmesi sonucu silika yüzeylerinde 1 eksi yük açığa çıkar ve bunun sonucu olarak silika yüzeyleri üzerinde ditrigonal boşluklar oluşur ve yüzeyler sabit bir negatif yük yoğunluğuna sahip olur. Bu şekilde Al ve Si atomlarının yer değiştirmesi olayı izomorfik süstitüsyon olarak isimlendirilir [19]. Kil mineralleri silika:alümina oranlarına göre 1:1 (kaolen tipi kil mineralleri) ve 2:1 (simektit tipi kil mineralleri) olarak iki sınıfta incelenir (Şekil 2.2). Montmorillonit, simektit tipi bir kil minerali olarak 2:1 silikat tabakaları, izomorfik yapı süstitüsyonu sonucu oluşan sabit negatif yüklü mevkileri ve oktahedral kısımların kenarlarında yer alan iyonlaşabilir hidroksil gruplarını içerir [20]. Negatif yük kazanan tetrahedral mevki pozitif yüklü iyonların bu tabakaya elektrostatik bağlanmasına izin verir [19, 23]. 2:1 Minerallerde her iki yüzey, yer değişim reaksiyonu sebebiyle negatif yüklenir. Bu yüzden bu tip minerallerin iyon değişim özellikleri daha fazladır [19]. Bundan başka oktahedral geometrideki Al(III) iyonunun, Fe(II) ve Mg(II) iyonlarıyla da yer değiştirmesi söz konusudur ki bunun sonucu olarak da oktahedral tabakada negatif yük ortaya çıkar [24].



Şekil 2.2 1:1 Tipi kaolen mineralinin yapısı

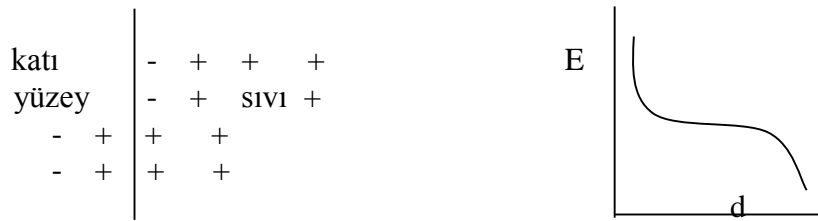
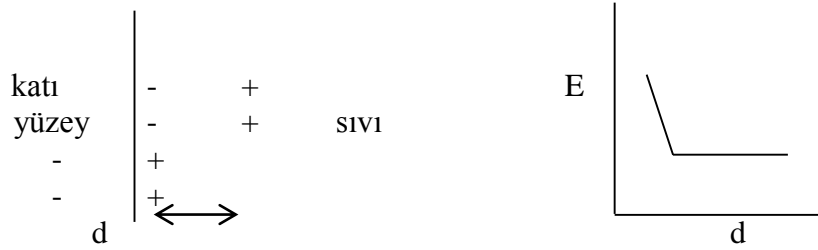
2.5 Kil Minerali - Su Etkileşimi

Montmorillonit üzerinde alıkonmasını istediğimiz boyar madde, içinde bulunduğu atık su aracılığıyla kil ile temas eder ve sulu çözeltiden kil yüzeyine bir kütle transferi gerçekleşir. Bu transferin gerçekleşebilmesi için önce su molekülleri ile kil arasında bir etkileşim söz konusu olur. Bu etkileşim sonucu kil yüzeyinde bulunabilecek su, tabakalar arası bölgedeki zeolitik su, kristalin dış yüzeyinde adsorplanan su, değişebilir katyonlarla koordine olan su ve kristaller arasındaki boşlukları dolduran gözenek suyu olmak üzere birkaç farklı çevrede oluşur [19].

Ditrigonal boşluk içine giren su molekülleri, boşluğu oluşturan oksijenlere direkt olarak hidrojen köprüleriyle bağlanarak hidrate oksit yüzeylerini, yani adsorpsiyon için aktif yüzey mevkilerini oluşturur. Boşluk bir defa tamamen dolduktan sonra bu su molekülleri arasına diğer su molekülleri yine H bağıyla yerleşir. Bu ikinci tabaka su molekülleri kristal yüzeyine boşluk suyu moleküllerine nazaran biraz daha uzaktır. Tetrahedral oksijene direkt olarak bağlı olmayıp boşluktaki su moleküllerine ve diğer yüzeydeki OH gruplarına bağlıdır. Yani burada iki durum söz konusudur: birincisi tetrahedral yapıdaki boşluklara su moleküllerinin difüzyonu ikincisi ise tüm yüzeyin su molekülleriyle çevrilmesi. Bu sebeplerden dolayı minerallerin yüzey alanının, gaz adsorpsiyonuna dayalı olarak ölçülen yüzey alanından daha büyük olduğu düşünülür. Çünkü H^+ , OH^- ve metal iyonlarının sulu çözelti içinde su molekülleriyle birlikte kilin yapısına girmesi ve oralarda tutulması söz konusudur [25].

2.6 Elektriksel Çift Tabaka ve Modelleri

Kil minerali ile su moleküllerinin, yani katı ile sıvının temasa geldiği arayüzeyde elektriksel bir çift tabaka ve bunun sonucu olarak da bir yüzey potansiyeli oluşur ve bu da elektrokinetik olayların başlamasına sebep olur. Çift tabakanın oluşumu için çeşitli teoriler ileri sürülmüştür. Helmholtz teorisine göre; katı-sıvı yüzeyinde, katı etrafındaki sabit negatif yüklerle sıvı içinde bulunan pozitif yüklerin teması sonucu çift tabaka oluşur ve bu çift tabaka aralarında d mesafesi bulunan paralel levhalı bir kondansatör gibi davranır. Kondansatörün levhalarından biri katı yüzeyi (negatif yük) diğeri ise bunu çevreleyen zıt yüklü tabakadır (Şekil 2.3 a). Çift tabakanın zıt yükleri arasındaki potansiyel farkının katı yüzeyinden olan uzaklıkla değişimini incelediğimizde katı yüzeyinden itibaren potansiyel farkında keskin bir düşüş ve hareketli tabakaya ulaşıldığında sabitleşme görülür. Oysa sabit tabakadan sonra zıt yüklü iyonların keskin bir tabaka oluşturduğunu söylemek tam olarak doğru olmaz. Çünkü sıvıyla temas halinde olan bu zıt yüklü tabakada yüklerin termal hareketi sonucu bunların sıvı içinde dağılması söz konusudur. Bu yüzden sabit tabakadan sonra gelen zıt yüklü tabaka difüz tabaka olarak isimlendirilir. Bunun sonucu olarak çift tabakadaki potansiyel farkı değişimi biraz daha yavaş gerçekleşir (Difüz tabaka modeli- Guy -Chapman teorisini) (Şekil 2.3 b) [26].

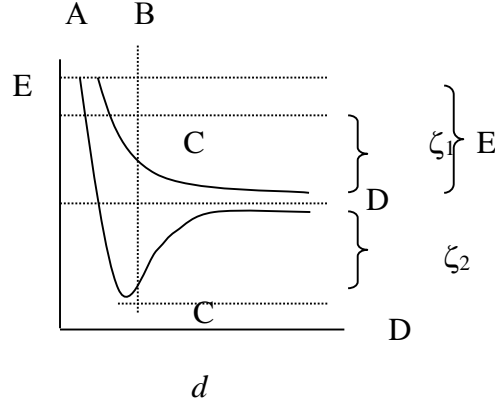


Şekil 2.3 (a) Helmholtz teorisine göre katı-sıvı arayüzeyinde oluşan çift tabaka, (b) Gouy-Chapman teorisine göre katı-sıvı arayüzeyinde oluşan çift tabaka.

1923'te Stern'in ortaya koyduğu teoride, çift tabaka yine kondansatöre benzetilir. Kondansatörün levhalarından biri katı yüzeyindeki sabit (-) yük, diğeri ise sıvı içine yayılmış olan ve sınırı belli olmayan (+) yük tabakasıdır (difüz tabaka). Sabit negatif yüklü yoğun bölge spesifik adsorpsiyon potansiyeline sahip iyonları içerir.

Çift tabakanın kalınlığı d , yoğunluğu (cm^2 başına taşıdığı yük) σ ve ortamın dielektrik sabiti D ile gösterildiğinde çift tabakaya karşılık olan ve zeta (ζ) olarak isimlendirilen elektrokinetik potansiyel ;

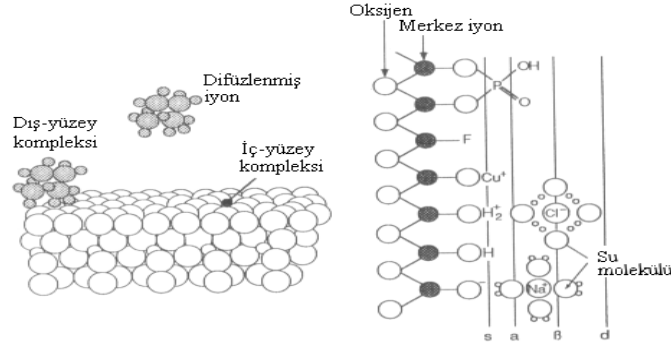
$$\zeta = \frac{4\pi\sigma d}{D} \quad \text{olur.}$$



Şekil 2.4 Çift tabakadaki potansiyel değişimi.

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi sabit tabakadaki potansiyel düşmesi keskin, difüz tabakadakiyse yavaştır. AB arasındaki bölge çift tabakaya karşılıktır. Katının potansiyeli A, sıvınıniki D ile gösterilirse tersinir sistem için potansiyel farkı E'ye eşit olur ve çözeltideki iyon ve moleküllerin cinsine bağlıdır [26].

1947'de Graham yoğun bölgenin de, spesifik adsorbe olan iyonların oluşturduğu iç tabaka ve tamamen solvate olmuş iyonların oluşturduğu dış tabaka olmak üzere iki kısımdan oluştuğunu ifade etti. Yüzeğe bağlı birçok iyonun en içteki düzlemde bulunduğu, σ_0 yüküne ve ψ_0 potansiyeline sebep olduğu düşünülür. Oksit yüzeyleri için H^+ ve OH^- iyonlarının bu en içteki tabakada olduğu kabul edilir. Stern'in orjinal modelinde metal elektrodun yüzeyi dikkate alınır. Buna göre σ_0 yükünün sebebi elektronlardır. Yüzeğe düzleminin ötesinde spesifik kimyasal etkileşimle yüzeğe tarafından çekilen iyonların oluşturduğu tabaka vardır. Bu iyonların merkez yeri en içteki Helmholtz düzlemi (IHP, Inner Helmholtz Plane) olarak bilinir. Bu düzlemdeki yük σ_{IHP} olarak ifade edilir ve spesifik olarak adsorbe olmuş iyonlardan kaynaklanır. Yine bu düzlemdeki potansiyel ψ_{IHP} ile gösterilir. IHP'den sonra sadece elektrostatik çekim kuvvetiyle yüzeğe bağlanmış iyonların oluşturduğu yük tabakası bulunur ve bu tabaka difüz tabaka veya Gouy–Chapman tabakası olarak bilinir. Difüz tabakanın en içteki düzlemi, dış Helmholtz düzlemi olarak isimlendirilir (OHP, Outer Helmholtz Plane) [19, 20].



Şekil 2.5 İç ve dış küre komplekslerinin oluşumu

Şekil 2.5'te görüldüğü gibi spesifik olarak bağlanmış türler (H^+ , fosfat) ile elektrostatik olarak adsorbe olmuş (Na^+ , Cl^-) iyonları bir veya daha fazla su molekülü birbirinden ayırır [24].

Bütün yüzey türlerini dengeleyen yükleri σ_P 'nin kısımları olarak kabul ettiğimizde oksit-su ara yüzeyi için basit bir kimyasal ve elektrostatik model elde ederiz (denklem 2.5). Bu model bir yüzey potansiyeline ($\psi_0 = \psi_D$) ve bir yük yoğunluğuna ($\sigma_P = \sigma_D$) ihtiyaç duyar. Modelin kimyasal giriş verileri, toplam yüzey yük yoğunlukları ve spesifik olarak bağlanan iyonlar için denge sabiti ifadeleridir.

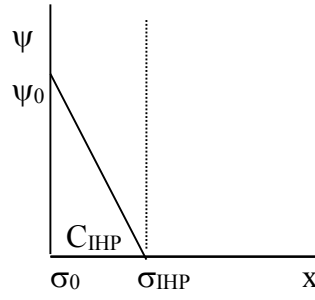
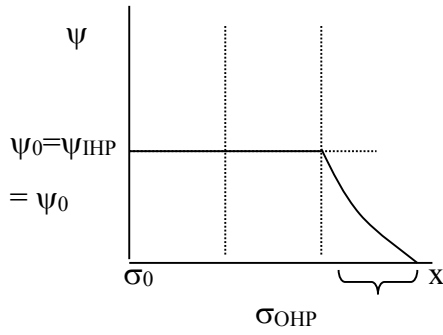
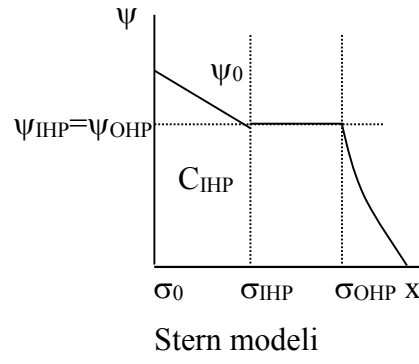
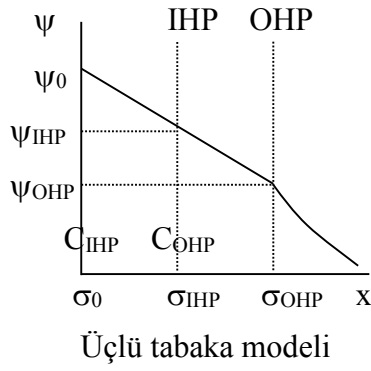
σ_0 , izomorfik süstitüsyon sonucu oluşan yüzeydeki (-) yüklü tabaka, σ_{IHP} ve σ_{OHP} (+) yüklü iç ve dış tabakayı gösterir. Yüzeydeki (-) yükü nötralize edebilmek için ona ekivalent miktarda (+) yükün iç tabaka ve dış tabakada dağılmış olması gerekir. Bu noktada gerek çözültide ve katıda, gerekse ikisi arasında gelişen kimyasal reaksiyonlar ve bunların sonucunda oluşan yükler de önem taşır.

$$\sigma_0 + \sigma_{IHP} + \sigma_{OHP} = 0 \quad (2.5)$$

Monoprotik ve diprotik gruplar için (e,elementer yük olmak üzere) genel olarak ;

$$\sigma_0 = e \sum z_i n_i^0 = \zeta (\psi_0, a_j, \dots) \quad (2.6)$$

yazılabilir.



Diffüz tabaka modeli

Sabit kapasiteli modeli

Şekil 2.6 Katı adsorban ile elektrolit çözeltisi ara yüzeyi için geliştirilmiş elektrostatik modeller (Potansiyelin yüzeyden uzaklaştıkça ne şekilde sönüme uğradığını ifade etmektedir.)

IHP üzerindeki adsorpsiyon için ;

$$\sigma_{IHP} = e \sum z_i n_i^1 = \zeta (\psi_{IHP}, a_j, \dots) \quad (2.7)$$

IHP'de adsorpsiyon yoksa, $\sigma_{IHP} = 0$ olur.

Basitleştirilmiş çift tabaka modeli sabit kapasiteli model (CCM) olarak isimlendirilir [24]. Oksidin yüzey yüküyle proton bağlanmasının elektrostatik payı arasında lineer bir ilişki vardır. Yüzey yükünün ve iyonik kuvvetin belli olduğu durumlarda yüzey yük yoğunluğuyla yüzey potansiyeli arasındaki ilişkinin $\sigma_o = C\psi_o$ şeklinde olduğunu söyleyebiliriz. Burada C, Farad/m² olarak ifade edilen oksit-elektrolit arayüzeyinin integral kapasitesidir. Stern modeline göre integral kapasitesi iki bileşenden oluşur: C_G olarak gösterilen Gouy (diffüz tabaka) bileşeni ve C_H ile gösterilen Helmholtz (yoğun tabaka) bileşeni;

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_G} + \frac{1}{C_H} \quad (2.8)$$

İyonik kuvvetin düşük olduğu durumlarda C_G , C_H 'den oldukça küçüktür ve $C_T \cong C_H$ olur. İyonik kuvvetin yüksek olduğu durumda ise tam tersi sözkonusudur ki bu da Stern modelinin sınırlamasıdır.

Kil mineralleri-su etkileşimi için üçlü tabaka modeli (TLM) kullanılmaktadır [27-29].

2.7 Kil Yüzeyine Kütle Transferi

Çözelti fazından kil yüzeyine kütle transferi 3 aşamada gerçekleşir:

1) Katı-sıvı ara yüzeyinde elektriksel çift tabakanın oluşmasıyla birlikte katı yüzeyi sabit bir yükü yüklenir ki bu yük killerin sıfır yük noktasının altında negatif, üstünde ise pozitif yük yoğunluğudur. Çözelti fazındaki adsorbat iyonları ilk hareketle OHP' ye hareket ederler. Bu durumda OHP' deki adsorbat iyonları ile çözelti fazındaki adsorbat iyonları arasında bir konsantrasyon gradienti oluşur ve bu gradient daha fazla adsorbat iyonunun OHP' ye göç etmesi sonucunu doğurur (bulk diffusion). Bu adım bir adsorpsiyon olayının en hızlı gerçekleşen adımıdır.

2) İkinci adımda, ilk adımda OHP' ye ulaşan adsorbat iyonları IHP' ye transfer edilirler ve burada adsorbat iyonlarının spesifik olarak tutunması yani iç-küre komplekslerinin oluşması söz konusudur (Şekil 2.5). Bu adım film difüzyonu (film diffusion) veya sınır tabaka difüzyonu (boundary layer diffusion) olarak isimlendirilir.

3) Bahsedilen ilk iki adım dış yüzey adsorpsiyonu olarak tanımlanır (exterior surface adsorption [30]). Dış yüzey adsorpsiyonu doygunluğa ulaştığı anda adsorbat iyonları, adsorbanın gözenekleri içine difüzlenererek burada yeni adsorpsiyon mevkileriyle karşılaşır ve iç küre kompleksleri halinde alıkonurlar. Bu adım da gözenek difüzyonu (pore diffusion) veya tanecikler arası difüzyon (intraparticle diffusion) olarak isimlendirilir. Genelde en yavaş adım olduğu için adsorpsiyonun hızını belirleyen adımdır.

2.8 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon olayı kinetik açıdan “pseudo” (yalancı) birinci ve ikinci derece reaksiyon özelliklerini gösterir. Kinetik özellikler araştırılırken Lagergren' in Yalancı

Birinci Derece Kinetik Modeli, Ho ve McKay' ın Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli ve Partiküller arası Diffüzyon Modeli kullanılır.

Yalancı Birinci Derece Kinetik Modele (Pseudo First Order Model) ait lineer denklem aşağıdaki gibidir:

$$\text{Log } (Q_E - Q_t) = \text{Log } Q_E - (k_1/2,303) t \quad (2.9)$$

k_1 birinci derece hız sabiti, t temas süresi (min), Q_E denge anında adsorbe olan adsorbat miktarı (mg adsorbat/g adsorban), ve Q_t herhangi bir t anında adsorbe olan adsorbat miktarıdır (mg adsorbat/g adsorban). Hız sabiti (k_1), $\text{Log } (Q_E - Q_t)$ ile t arasında çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır (Lagergren Modeli) [31, 32].

Yalancı ikinci derece model ise şöyledir:

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_E^2 + (1/Q_E) t \quad (2.10)$$

k_2 ikinci derece hız sabiti, Q_E denge anında adsorbe olan adsorbat miktarı (mg adsorbat/g adsorban), ve Q_t herhangi bir t anında adsorbe olan adsorbat miktarıdır (mg adsorbat/g adsorban) (Ho and McKay Modeli). Yalancı I. ve II. derece modeller, çözelti fazındaki adsorbat iyon veya moleküllerinin elektrik çift tabakaya olan hareket hızlarını tanımlar. Film diffüzyon ve gözeneklerin içine olan diffüzyonun hızı (tanecikler arası diffüzyon) ise "Intraparticle Diffusion Model" ve Bangham Modeli kullanılarak açıklanır [31- 33]:

$$Q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (2.11)$$

k_i tanecikler arası diffüzyon hız sabiti, t temas süresi (min), ve Q_t herhangi bir t anında adsorbe olan adsorbat miktarıdır (mg adsorbat/g adsorban). $t^{1/2}$ ile Q_t arasında çizilen grafik belli bir zaman aralığında lineerdir. Lineer olduğu bu aralık tanecikler arası difüzyona karşılık gelir ve doğrunun eğimi, ilgili kütle aktarımının hız sabitini verir. Grafiğin lineer olan kısmının extrapolasyonu orjinden geçiyorsa tanecikler arası diffüzyon hızı tüm adsorpsiyon olayının hız belirleyen adımı olarak tanımlanır. Geçmiyorsa bu durumda ayrıca Bangham Modeli kullanılır:

$$\text{Log } [C_0/(C_0 - Q_t m)] = \text{Log } [(k_0 m)/(2,303 V)] + \alpha \text{Log } t \quad (2.12)$$

C_0 adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mol L^{-1}), V çözelti hacmi (mL), m katı/sıvı oranı (g L^{-1}), k_0 ve α ilgili sabitlerdir [33].

2.9 Yüklü Adsorbanların Bertaraf Edilmesi (Solidifikasyon/Stabilizasyon Prosesi)

Çevre sağlığı açısından, adsorpsiyon prosesi sonrasında oluşan yüklü adsorbanların da bir şekilde saklanması gerekir. Kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılan teknolojilerden biri S/S (katılaştırma/kararlılaştırma) prosesidir. Günümüzde bitüminizasyon, emülsifiye asfalt, modifiye sülfür çimentosu, polietilen ekstrüzyonu, pozzolan/portland çimentosu, radyoaktif atık solidifikasyonu, çamur stabilizasyonu, çözünen fosfatlar ve vitrifikasyon/eritilmiş cam gibi çeşitli katılaştırma/kararlılaştırma prosesleri uygulanmaktadır. Daha önce yapılan bir çalışmada katılaştırma/kararlılaştırma prosesi kullanılarak Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorbe etmiş kırmızı çamur ve uçucu kül adsorbanları, çimento katkı maddesi olarak kullanılmış ve oluşturulan beton blokların 28 günlük bekleme süresi sonunda dayanım testi sonuçları, %30 oranında metal yüklenmemiş adsorban katkı içeren beton blokların ve %20 oranında metal yüklü katkı içeren blokların, adsorban katkı kullanılmayan şahit örneğin dayanım testi sonucuna yaklaştığı ortaya konmuştur. Ayrıca dayanımı yüksek çıkan beton bloklar 2 ay süreyle çeşitli liç çözeltilerinde bekletilmiş ve beton kütle içinde hapsedilmiş olan zararlı metal katyonlarının çözeltiliye geçmediği gözlenmiştir [34].

2.10 Atık Su Arıtımında Kullanılan Adsorpsiyon Havuzu Uygulamaları

Atık su arıtma havuzu tasarımında atık suyun akış hızı, havuz boyutları, yerleşim düzeni, atık su karakteristiği, çamur birikimi ve çevresel faktörler önem taşımaktadır.

Atık su arıtma havuzlarının, klasik sistemlere kıyasla, daha düşük enerji tüketimi, güneş kaynaklı dezenfeksiyon, anaerobik havuzlardan biogaz üretimi, karbonat/bikarbonat sistemi aracılığıyla doğal pH tamponlama, hava hareketi ve doğal dalga yoluyla suyun üst tabakasının oksijenasyonu gibi üstünlükleri vardır [35].

Literatürde havuz dizaynı ile ilgili yapılmış olan çalışmada, Murcia Üniversitesi'nin Espinardo kampüsünde polietilen kaplı bir stabilizasyon havuzu inşa edilmiştir. Atık suyun üniversite tesisatından alındığı bu çalışmada havuzun maksimum hacmi 15.000 m³, boyutları ise 85 x 40 m ve derinliği maksimum 8 m olarak tasarlanmıştır [36].

Filtrasyon havuzları, temel organik malzemeleri ve besin maddelerini sudan uzaklaştırmada kullanılırken, adsorpsiyon havuzları ise, çeşitli fosforlu ve azotlu maddeleri ortam yüzeyine adsorbe etmede kullanılmaktadırlar. Yuan ve arkadaşları, filtrasyon-adsorpsiyon havuzunu Çin'in Şangay şehrinde büyük bir alanda inşa etmişlerdir. Filtrasyon-adsorpsiyon havuz sistemi boyutları 12x2x4,5 ve 12x4x4,6 metre olan iki filtrasyon ve iki adsorpsiyon havuzu içermektedir. Su, şebekelerden filtrasyon havuzuna pompalanmakta ve taşarak adsorpsiyon havuzuna geçmektedir. Filtrasyon havuzunun altında çakıl ve üzerinde ince kumdan oluşmuş tabaka bulunmaktadır. Adsorpsiyon havuzunda ise altta fosfor sorbanından oluşmuş tabaka bulunurken, üstte azot sorbanından oluşmuş tabaka bulunmaktadır [37].

2.11 Su Kalitesi Kontrol Parametreleri

Su kalitesi, çeşitli fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal parametrelerle belirlenir. Özellikle pH, iletkenlik, çözünmüş oksijen, Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), nitrit, nitrat, amonyak ve fosfat gibi anorganik besin maddelerinin miktarları kirliliği belirlemede birincil kriterlerdir. Özellikle herhangi bir su kitlesindeki organik madde yükü kimyasal oksijen ihtiyacı değeriyle belirlenir. Anorganik besin maddeleri ve organik maddeler deşarj edildikleri ortamda bakteri faaliyetinin artması ve oksijenin tüketilmesiyle yürüyen bir süreci başlatırlar (ötrofikasyon). KOİ değeri, suyun, dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) oksidantıyla yükseltgenebilen organik madde yükünü ifade etmekte olup en önemli kirlilik parametresidir. Özellikle yüzey sularının yani tatlı suların kirliliğini tespit için kullanılır. Tayini sırasında gümüş sülfatın kullanılması yöntemin tuzlu su için kullanımını engeller.

Organik azot olarak yüzey sularına karışan azot bakterilerin etkisiyle önce amonyağa (NH_3), ardından diğer bir sınıf bakteri ve mantarın etkisiyle nitrite (NO_2^-) ve son olarak yine bakterilerin etkisiyle nitrate (NO_3^-) dönüşür. Organik azotunun nitrat azotuna kadar oksidasyonu nitrifikasyon olarak isimlendirilir. Bundan sonrasında indirgen bakterilerin etkisiyle nitrat azotu azot gazına (N_2) indirgenerek azotun havaya karışması sağlanır ki bu indirgenme basamağı da denitrifikasyon olarak isimlendirilir. Dolayısıyla bir bölgeye olan atık su deşarjı KOİ, nitrit, nitrat ve amonyak yüklerinin toplamıyla değerlendirilmelidir.

Bu durum dikkate alınarak denemelerin sistemik amaca uygun olup olmadığını belirlemek üzere prototip uygulamasında başlangıç ve son çözeltilerin KOİ değerleri ölçülmüştür.

3. MATERYAL VE METOD

Denemelerde Red 46 (1 H- 1,2,4- triazolium, 1,4- dimethyl- 5- [[4- [methyl (phenylmethyl) amino] azo]- bromide, 403,32 g mol⁻¹, d₂₀=1,18 g mL⁻¹ olan %100' lük sulu çözeltisi halinde) ve Basic Yellow 28 (2- [[(4- methoxyphenyl) methyl hydrazono] methyl]- 1,3,3-trimethyl-3H-indolium methyl sulphate, 433,52 g mol⁻¹, d₂₀=1,20 g mL⁻¹ olan %100' lük sulu çözeltisi halinde) ticari ismiyle akrilik elyafın boyanmasında kullanılan azo yapısına sahip organik boyar maddeler kullanılmıştır. Boyar maddeler AKSA Akrilik Kimya Sanayi A.Ş. firmasından temin edilmiştir.

Montmorillonit Çanakkale Kale-Seramik Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Kuru adsorbanın kimyasal analiz sonuçları metal oksit bileşiminin; SiO₂: %70,45, Al₂O₃: %15,80, TiO₂: %0,19, Fe₂O₃: %1,53, CaO: %2,02, MgO: %2,17, Na₂O: %0,92, K₂O: %0,57 ve kızdırma kaybı: %6,17 olduğunu göstermektedir. Denemelerde kullanılan NaOH, HNO₃ gibi kimyasalların tamamı Merck Firmasından satın alınmıştır.

3.1 Adsorbanın Hazırlanması ve Özellikleri

Montmorillonit, yıkama sularının pH' sı sabitlenene kadar saf suyla yıkanmış ve 80 °C' de kurutulmuştur (Binder ED115). Daha önceki bir çalışmada [38] adsorbanın spesifik yüzey alanı B.E.T./N₂ yöntemine uygun olarak ölçülmüş (Quantachrome Autosorb 1 MP) ve 64 g/m² olarak bulunmuştur. Yine aynı çalışmada adsorban için XRD (PAN Analytical X' Pert Pro) ve Tanecik Boyutu Dağılımı Analizleri (Malvern 20nm-2000 µm Mastersizer 3000) yapılmış ve asidimetrik - alkalimetrik titrasyonlarla yüzey asidik özellikleri incelenmiştir. XRD diyagramında bentonit için karakteristik olan piklere rastlanmış, ortalama tanecik boyutu 12,30 µm, taneciklerin %50' sinin 9,24 µm çapında olduğu belirlenmiştir. Söz konusu çalışmada ayrıca montmorillonitin yüzey asitlik sabitleri incelenmiş ve sıfır yük noktasının, silikanın sıfır yük noktasından biraz daha bazik alüminanın sıfır yük noktasından ise biraz daha asidik bir değer olan 6 civarında olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla pH<6 iken montmorillonit yüzeyi pozitif yüklü, pH>6 bölgesinde ise negatif yüklüdür.

3.2 Temas Süresinin Tayini

3000 ppm Basic Yellow 28 süspansiyon konsantrasyonu 25 g/L olacak şekilde montmorillonit ile 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika çalkalanarak reaksiyona sokulmuştur (Daihan Wise Shake SHO-2D orbital shaker). Çalkalama sonrasında örnekler mavi banttandır (gözenek çapı 0,45 µm) süzülerek süzüntüde pH ölçülmüştür (Orion 5 Star pH Metre), filtrattaki Basic Yellow 28 konsantrasyonu, UV-Vis Spektrofotometrik yöntem kullanılarak 438 nm’de tayin edilmiştir (Shimadzu UV 1800 Spektrofotometre).

3.3 Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi

Denemeler, Red 46 için 2000 ppm ile 80,000 ppm arasında, Basic Yellow 28 için 100 ppm ile 3000 ppm arasında değişen başlangıç konsantrasyonlarında, oda sıcaklığında, sabit pH’da (pH=4,5) kesikli test yöntemi (batch method) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 30 dakikalık çalkalamanın ardından örnekler mavi bant üzerinden filtre edilmiş ve filtratta pH ve absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir ($\lambda_{\text{kırmızı}}$: 531 nm, $\lambda_{\text{sarı}}$: 438 nm)

3.4 pH Etkisinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon üzerine pH etkisini incelemek amacıyla 25 g/L konsantrasyonundaki montmorillonit boyar madde süspansiyonları, pH’ları, %20’lik HNO₃ ve 1 M NaOH çözeltilerinin çok küçük hacimleri kullanılarak 2 ile 7 arasında ayarlandıktan sonra 30 dakika süreyle çalkalanmaya bırakılmıştır. Süre sona erdiğinde mavi banttandır süzölmüş, ardından süzüntüde pH ve absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sarı boyar madde için 25, 50 ve 100 ppm başlangıç konsantrasyonlarında, kırmızı boyar madde için ise 10000 ve 15000 ppm başlangıç konsantrasyonlarında çalışılmıştır ($\lambda_{\text{kırmızı}}$: 531 nm, $\lambda_{\text{sarı}}$: 438 nm).

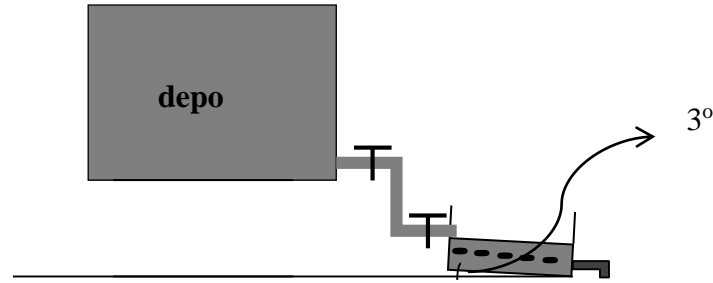
3.5 Desorpsiyon Denemeleri

Desorpsiyon denemeleri, sarı ve kırmızı organik boyar madde yüklü adsorbanların %0,1 ve %1’lik sodyum hümat çözeltisi, 1 M ve 0,1 M CaCl₂ çözeltisi ve pH’ı 5 olan asit karışım çözeltisi (asit karışım çözeltisi, derişik HCl ve derişik HNO₃ çözeltilerinin 1:1 oranında karıştırılması ve ardından pH’ı 5 olana kadar suyla

seyreltilmesiyle hazırlanmıştır) ile 15, 30, 60, 120, 180, 240 dakika çalkalanmasıyla (batch method) gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda süspansiyonlar süzölmüş ve süzöntüde ilgili boyar maddelerin absorpsansları ölçölmüştür. ($\lambda_{\text{sarı}}$: 438 nm, $\lambda_{\text{kırmızı}}$: 531 nm).

3.6 Boyar Madde Çözeltisi Giriş Debisinin Belirlenmesi

Akış debisi etkisinin belirlenmesi amacıyla, havuz boşken kırmızı boyar maddenin bulunduğu depo musluğu farklı konumlarda açılarak, boyar maddenin 100 mL' lik mezürleri, havuz doluyken ise 20 mL'lik mezürleri hacim çizgisine kadar doldurduğu süre tespit edilmiştir. Bu amaçla Şekil 3.1' de verilen sistem tasarlanmıştır. İlk kurulan boyutlar için elde edilen debilerin çok yüksek olduğu düşünölerek havuza giriş musluğunun damla halinde, seri ve hızlı akışı sağlayacak şekilde alt musluğun konumu sabit tutularak akış hızı mL/s cinsinden belirlenmiştir. Arıtılmış çözeltinin doğal akışını sağlamak için farklı geometriler denenmiş ve optimal akış hızının tespit edildiği geometri olan havuz tabanının yatay düzlemle 3° açı yaptığı konum uygun bulunmuştur. İlk tasarımda yanal hareketlerin zayıf olması sebebiyle havuzun eni



daraltılarak denemeler tekrar edilmiştir.

Şekil 3.1 Havuz boyutları ve atık su giriş debisinin belirlendiği ilk sistem

3.7 Havuz Boyutlarının ve Havuzda Kullanılacak Adsorban Miktarının Belirlenmesi

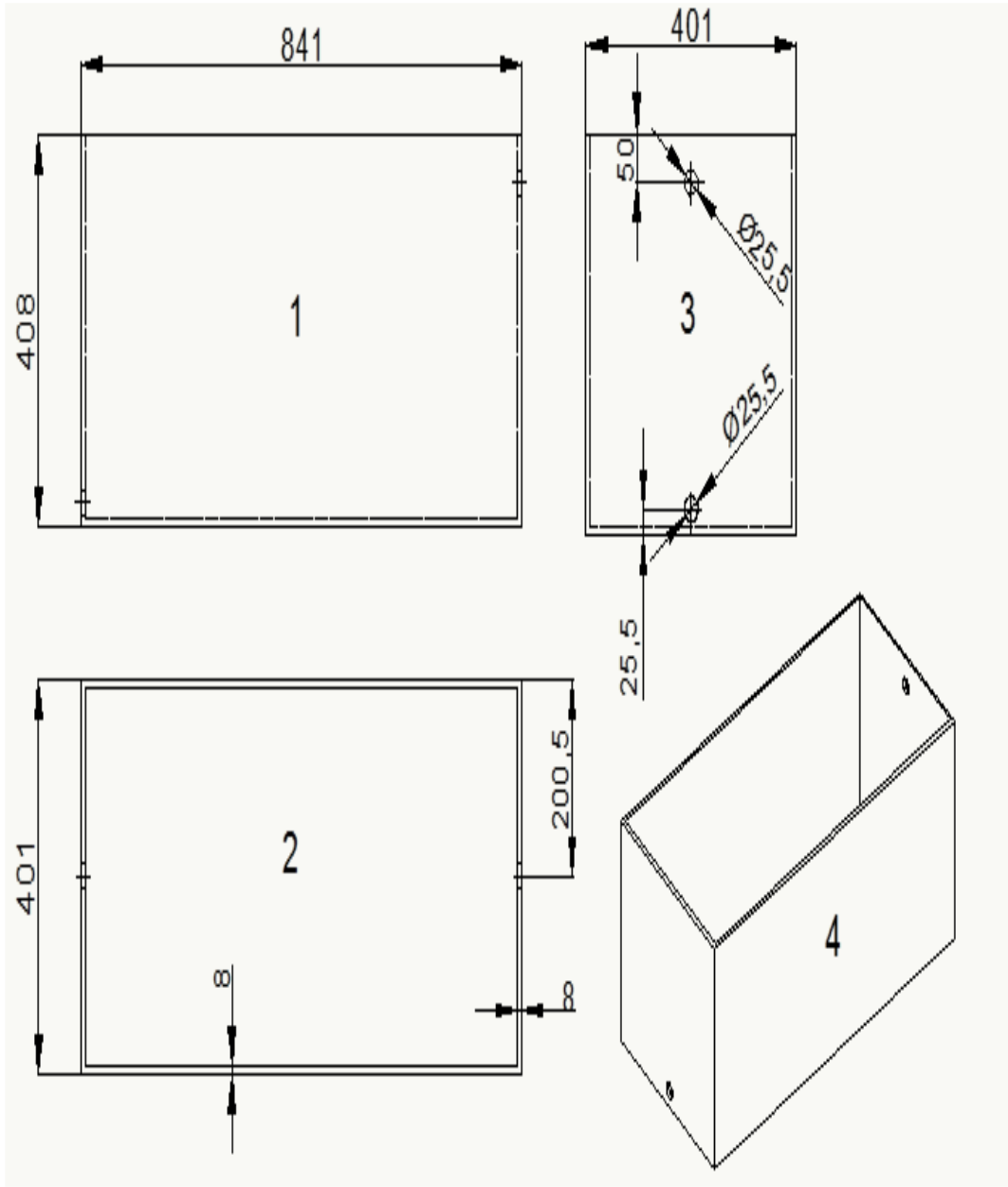
Montmorillonitin adsorban olarak kullanıldığı denemelerde 100 g, 150 g, 200 g ve 300 g adsorban miktarları, 0,17 mL/s ve 0,87 mL/s'lik akış hızlarında 30000 ppm Red 46 çözeltisiyle, 5, 10, 15, 25, 30, 45 ve 60 dakika sürelerle muamele edilmiştir. Aynı denemeler iki farklı havuz boyutunda (1180 cm³ ve 762 cm³) tekrarlanmıştır.

Denemeler gerçekleştirilmeden önce havuzun dibine kil yüzeyi ile boyar madde arasındaki temas yüzeyini dolayısıyla kütle transferini arttırmak için çakıl taşları döşenmiş ve sürekli olarak karıştırma işlemi uygulanmıştır. Havuzun çıkış kısmına filtre yerleştirilerek çözeltinin çıkış konsantrasyonundaki değişimi gözleyebilmek amacıyla filtrenin olduğu kısımdan 5'er mL' lik örnekler toplanmıştır. Toplanan çıkış örneklerinin ve ana çözeltinin, UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 531 nm dalga boyunda absorban ölçümleri alınmıştır.

3.8 Prototip Denemeleri

Küçük ölçekte yapılan havuz çalışmaları sırasında, boyar madde çözeltisinin adsorban tanecikleri arasından geçerken debisinin belirgin bir şekilde düştüğü tespit edilmiş ve çıkış filtre sisteminin olmasının bir avantajı olmadığı gözlenmiştir. Bunun yerine batch yöntemini (kesikli temas) uygulamak, havuz çıkışına ızgara koyarak çakılların ayrılmasını sağlamak ve ardından süspansiyonu bir filtreden geçirmenin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Prototip boyutları, daha önce çalışılan havuz boyutları oranını korumak kaydıyla bu boyutların 5 katı kadar büyütülerek akvaryum camından yaptırılmıştır (38,5x82,5x40 cm) (Şekil 3.2). Belirtilen yükseklik havuza giren sıvının yükseldiği seviyedir. Prototip doldurulurken maksimum sıvı yüksekliği 30 cm olacak şekilde havuza sıvı alınmıştır. Maksimum sıvı yüksekliği için havuz hacmi 95,29 L' dir. Küçük ölçekteki havuzda belirlenen katı:sıvı oranına uygun olarak 95,29 L çözelti için havuza 12,5 kg adsorban eklenmiştir. Çalışma sırasında havuza sırasıyla montmorillonit (12,5 kg), 68,84 mL/s' lik giriş debisiyle 95,29 L 30000 ppm Red 46 çözeltisi alındıktan sonra süspansiyon 30 dakika karıştırılarak adsorpsiyonun gerçekleşmesi beklenmiştir. Ardından 375 mL/s' lik debiyle havuz içeriğinin çıkış vanasından boşalması sağlanmıştır. Katı ve sıvı fazlar birbirinden filtrasyon yoluyla ayrılmıştır. Giriş ve çıkış çözeltilerinin boyar madde konsantrasyonları ve KOİ değerleri ölçülmüştür.

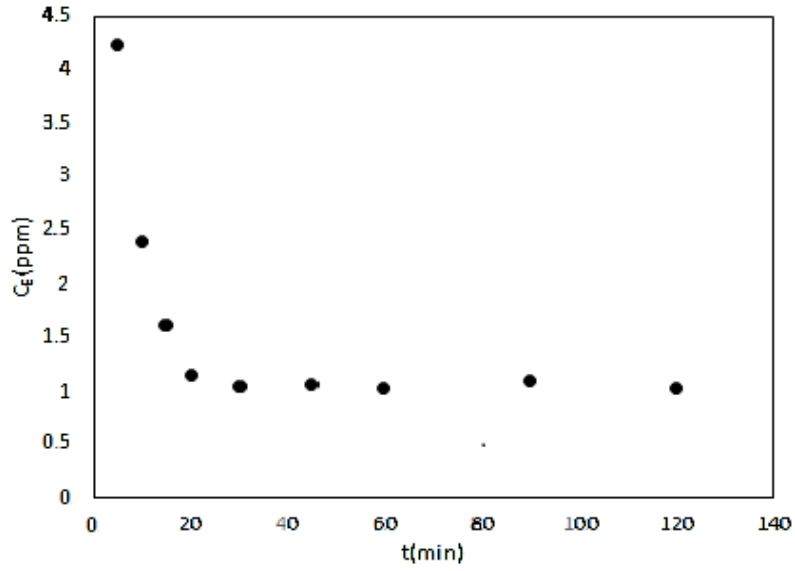


Şekil 3.2 Cam hazırlanan prototipe ait şema (değerler mm olarak verilmiştir, 1)Ön Görünüş, 2)Üst Görünüş, 3) Yan Görünüş, 4)İzometrik Görünüş)

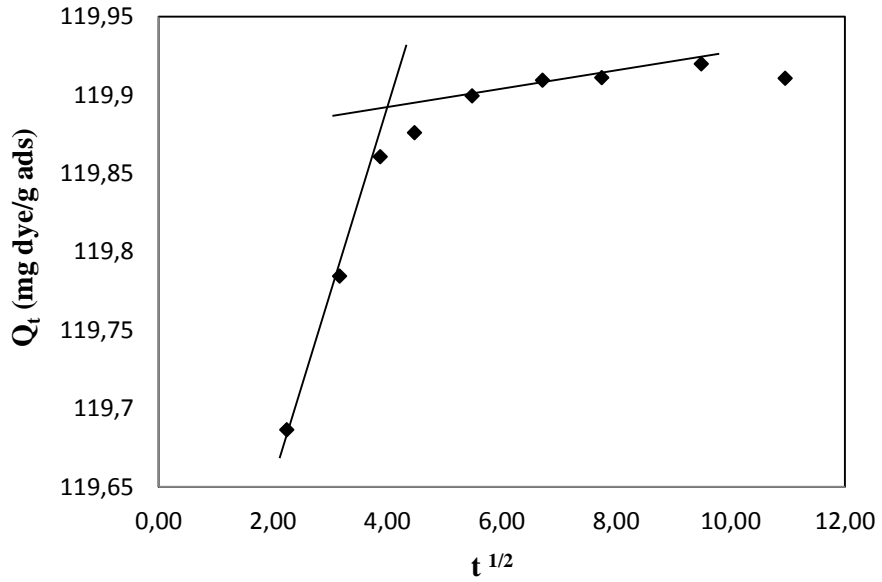
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Temas Süresinin Tayini ve Kinetik Özellikler

Basic Yellow 28' in, çalkalama süresine bağlı olarak değişen denge konsantrasyonları Şekil 4.1 (a)'da yer almaktadır. Şekilden 30 dakikada dengeye ulaşıldığı gözlenmektedir. 2.9, 2.10, 2.11 ve 2.12 numaralı denklemlere ait grafiklerden hız sabitleri (k değerleri) hesaplanmıştır (Çizelge 4.1), Psedo I. ve II. Derece hız denklemlerinin korelasyonu, çözelti fazından elektriksel tabakaya olan iyon göçünün Psedo II. Derece kinetik özelliklerinin taşıdığını göstermiştir. Tanecikler Arası Diffüzyon Modeli' ne ait grafik ise Şekil 4.1 (b)' de görülmektedir.



(a)



(b)

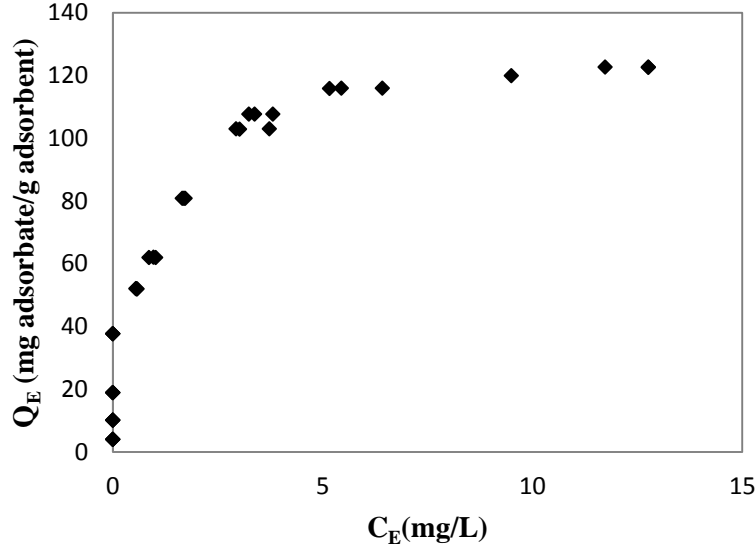
Şekil 4.1 (a) Montmorillonit üzerinde bazik (katyonik) boyar madde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi, (b) Montmorillonit üzerinde bazik (katyonik) boyar madde adsorpsiyonu için tanecikler arası difüzyon modeli ($C_0= 3000$ ppm, katı/sıvı oranı= 25 g L^{-1})

Çizelge 4.1 Basic Yellow 28' in montmorillonit üzerinde adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler (25 °C, C₀: 3000 ppm, katı/sıvı oranı: 25 g L⁻¹)

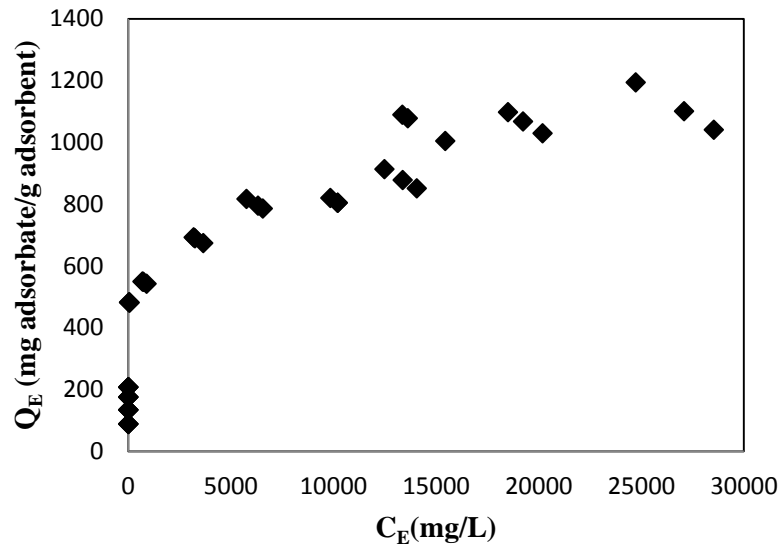
	k ₁ min ⁻¹	k ₂ g mg ⁻¹ min ⁻¹	Q _{E cal.} , (mg g ⁻¹)	k _i mg g ⁻¹ min ^{1/2}	C (mg g ⁻¹)	k ₀ L/(mg L ⁻¹)	α	R ²
Yalancı II. Derece Modeli		0,914	125,00					1,000
Yalancı I. Derece Modeli	0,157		119,87					0,980
Tanecikler arası Diffüzyon Modeli				0,088	119,50			0,962
Bangham Modeli						241,204	0,662	0,981

4.2 Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi

Red 46 ve Basic Yellow 28 için dengedeki boyar madde konsantrasyonu ile montmorillonit tarafından adsorplanan boyar madde miktarı arasında çizilen izoterm grafikleri Şekil 4.2 a ve b' de yer almaktadır. İzotermiler Langmuir karakterini göstermektedir. Linearize Langmuir Denkleminde hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.2' de verilmiştir.



(a)



(b)

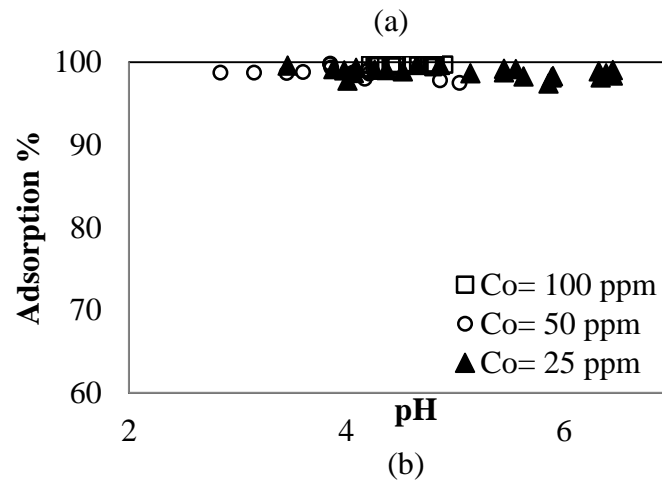
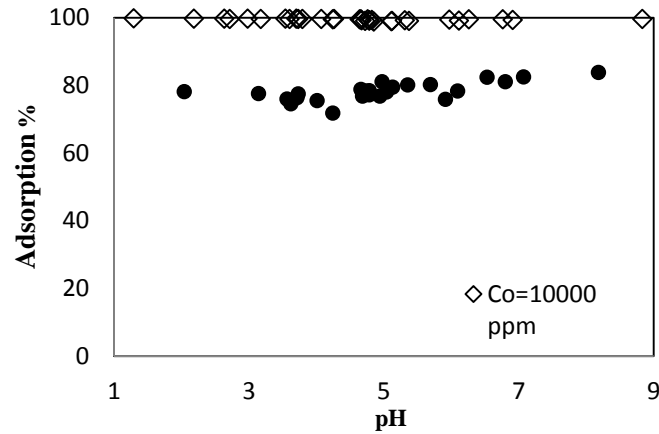
Şekil 4.2 Başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olarak (a)Red 46, (b) Basic Yellow 28 adsorpsiyonu (pH= 4,5, katı/sıvı oranı= 25 g L⁻¹, t= 30 dak)

Çizelge 4.2 Montmorillonit Red 46 ve Basic Yellow 28 için Linearize Langmuir denkleminde hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ve yüklenmiş boyar maddelerin farklı liç çözeltilerine olan mobilizasyonları (ppm).

Bm-Kil sistemi	Adsorpsiyon			Desorpsiyon				
	Linear Denklemler	Q_E (mmol bm/g adsorban)	R^2	Asit karışımı (pH=5)	CaCl ₂ çözeltileri		Hümkik asit çözeltileri	
					0, M	1 M	0,1%	1%
Red 46	$y=0,0009x+0,7369$	2,755	0,977	0,84	4,84	5,60	gözlenmedi	46,82
Basic Yellow 28	$y=0,008x+0,0032$	0,288	0,990	0,08	2,52	3,68	gözlenmedi	22,15

4.3 pH Etkisinin Belirlenmesi

Farklı pH' lar için elde edilen % adsorpsiyon değerleri Basic Yellow 28 ve Red 46 için sırasıyla Şekil 4.3 a ve b' de verilmiştir. Şekillerden de gözlemlendiği üzere çalışılan çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında pH' ya bağımlı olarak değişen yüzey özellikleri, boyar maddelerin adsorpsiyonunu değiştirmemektedir.



Şekil 4.3 Montmorillonit üzerinde (a) Basic Yellow 28 , (b) Red 46 adsorpsiyonunun pH' nın fonksiyonu olarak değişimi (katı/sıvı oranı= 25 g L⁻¹, t= 30 dak)

4.4 Desorpsiyon Denemelerinin Sonuçları

Sodyum hümat (%0,1 ve %1' lik), CaCl₂ (0,1 ve 1 M) ve asit karışımı çözeltilerinde zamana bağlı olarak yapılan desorpsiyon denemelerinin sonuçları Çizelge 3.2' de yer almaktadır. Çizelgedeki desorpsiyon değerlerinden de gözlendiği gibi, montmorillonit tarafından alıkonan boyar maddelerin söz konusu çözeltiler içine migrasyonu oldukça düşüktür.

4.5 Boyar Madde Çözeltisi Giriş Debisinin Belirlenmesi

Başlangıç çözeltisinin havuza beslenmesi sırasındaki akış hızını belirlemek üzere yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3' te yer almaktadır. Yüksek akışta sistemin kontrolü sağlanamadığından denemeler damla halinde akış ve seri akışa karşılık gelen sırasıyla 0,17 ve 0,87 mL/s' lik hızlarda gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3 Boyar madde çözeltisinin havuza giriş debisi belirleme çalışmasının sonuçları

Üst Musluk	Alt Musluk	Dolum Süresi (s/100 mL)	Debi (mL/s)
45°	180°	8	12,5
45°	90°	13	7,7
45°	45°	39	2,6
90°	180°	8	12,5
90°	90°	13	7,7
90°	45°	32	3,1
180°	180°	17	5,9
180°	90°	12	8,3
180°	45°	34	2,9
Dolum Süresi (s/20 mL)			
Damla halinde akış		116	0,17
Seri akış		23	0,87
Hızlı akış		13	1,54

4.6 Havuz Boyutlarının ve Havuzda Kullanılacak Adsorban Miktarının Belirlenmesi

100 g, 150 g, 200 g ve 300 g adsorbanın, 0,17 mL/s ve 0,87 mL/s'lik akış hızlarında 30000 ppm Red 46 çözeltisiyle, 5, 10, 15, 25, 30, 45 ve 60 dakika sürelerle çalkalanması sonucu elde edilen veriler Çizelge 4.4' te verilmiştir. Çizelgedeki değerler adsorbanın 1 gramı başına alıkonan boyar maddenin mg değeri olarak verilmiştir. Hesaplamalar, adsorpsiyon prososinde alıkonan madde miktarının hesaplanmasında kullanılan formül kullanılarak yapılmıştır (Denklem 4.1)

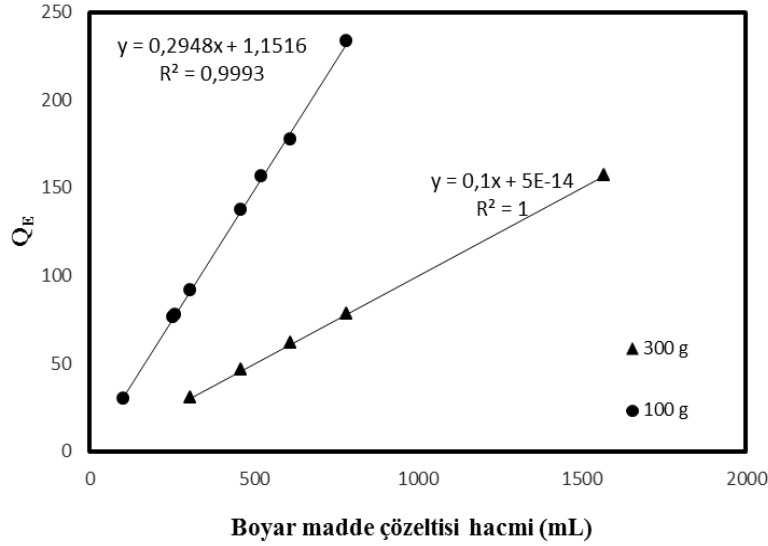
$$Q_E = (C_o - C_E) V/m \quad (4.1)$$

Denklemde Q_E adsorbe olan boyar madde miktarı (mg bm/g adsorban), C_o boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (ppm), C_E boyar maddenin denge anındaki konsantrasyonu (ppm), V boyar madde çözeltisinin hacmi (L) ve m adsorbanın gram cinsinden değeridir.

İki ayrı süspansiyon konsantrasyonu için beslenen boyar madde çözeltisi hacmine karşılık adsorbe olan madde miktarı arasında çizilen grafik Şekil 4.3' te görülmektedir.

Çizelge 4.4 Farklı süspansiyon konsantrasyonları ve akış hızları için farklı sürelerde montmorillonit tarafından alıkonan boyar madde miktarları (mg boyar madde/g adsorban)

	11x16,5x6,5 (cm)					7,7x16,5x6 (cm)			
	100 g	150 g	200 g	300 g	400 g	100 g	150 g	200 g	300 g
0,17 mL/s	süre (dak)								
	5								
	10	30,60				30,60			
	15			22,95					
	25					76,50			
	30		61,20		30,60				30,60
	45		91,80		45,90				45,90
60				61,20	45,90			61,20	
0,87 mL/s	5					78,29			
	15			78,29	58,72				78,29
	30			156,59					156,09



Şekil 4.4 İki ayrı süspansiyon konsantrasyonu için beslenen boyar madde çözeltisi hacmine karşılık adsorbe olan madde miktarı arasındaki korelasyon

4.7 Prototip Denemelerinin Sonuçları

Şekil 3.2' de verilen sistemde 95,29 L 30000 ppm Red 46 ile 12,5 kg montmorillonitin 30 dakika süreyle çalkalanması sonucu elde edilen giriş ve çıkış çözeltilerinin konsantrasyon ve KOİ değerleri Çizelge 4.5' te yer almaktadır.

Çizelge 4.5 Prototip çalışmasının şartları ve çalışmadan elde edilen sonuçlar

V_{beslenen} (L)	Adsorban miktarı (kg)	Çalkalama Süresi (dakika)	Akış hızı (mL/s)	Konsantrasyon (ppm)	KOİ (ppm)
95,29	12,5	30	Giriş	68,84	27188,20
			Çıkış	375	34,99

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Linearize Langmuir Denkleminde hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında katyonik bir azo boyar madde olan Red 46' nın Basic Yellow 28' den belirgin bir şekilde daha fazla adsorplandığı görülür.

Diğer taraftan, kil yüzeyinin, sıfır yük noktasına bağlı olarak değişen yükü ve yük yoğunluğu dikkate alındığında, her iki boyar maddenin de katyonik karakterde olmasından dolayı düşük pH' da az (pozitif yükler birbirini ittiği için), yüksek pH' da ise fazla adsorplanması gerekir. Oysa pH-% adsorpsiyon denemelerinde tüm pH' lar için hemen hemen aynı % adsorpsiyon değeri elde edilmiştir. Bu durumda yüzeyde pH' ya bağımlı adsorpsiyon gerçekleştiren ve "edge site" olarak isimlendirilen adsorpsiyon mevkilerinin belirgin bir rol oynamadığı, buna karşılık izomorfik süstitüsyonla silika yüzeylerinde oluşan ve pH' dan bağımsız adsorpsiyon yapabilen sabit negatif yüklü yüzeylerdeki elektrostatik bağlanmaların adsorpsiyonda hakim olduğu sonucuna varılır ki montmorillonitin 2:1 yapıda simektit tipi bir kil minerali olması ve izomorfik süstitüsyonla iki ayrı sabit negatif yüklü silika yüzeyi oluşturması elektrostatik etkileşimi daha da arttırmaktadır.

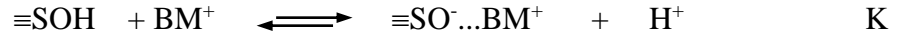
Sonuç olarak adsorpsiyon, 5 üyeli siklik yapıda yer alan pozitif yüklü azot atomu (Şekil 2.1) ile montmorillonitin sabit negatif yüklü yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşim sonucu gerçekleşmektedir. Basic Yellow 28' in Red 46 kıyasla daha düşük adsorpsiyon özelliği ise pozitif yüklü azot atomuna komşu aromatik halkaların sterik engellemesi sebebiyle boyar madde - yüzey etkileşiminin inhibe olmasıdır.

Çizelge 4.2 incelendiğinde en fazla bazik boyar madde mobilizasyonunun %1' lik sodyum hümat çözeltisine olduğu görülür. Bunu 0,1 M CaCl₂ çözeltisi takip etmektedir. Tüm liç çözeltilerinde daha fazla desorbe olan adsorbat Red 46' dır. Sodyum hümatın yüksek liç yeteneği, hidrofilik ve hidrofobik maddelerle etkileşebilme yeteneğinden kaynaklanmaktadır (fenolik -OH ve -COOH grupları veya hümatik asidin uzun karbon zinciri aracılığıyla). Ayrıca hümat konsantrasyonu arttıkça liç çözeltilerine boyar madde geçişinin de arttığı gözlenmektedir.

11x16,5x6,5 cm boyutlarındaki ilk havuzda yapılan çalışmada, boyar madde çözeltisinin havuz içindeki yanal hareketlerinin zayıf olması sebebiyle havuzun eni daraltılmış ve yeni boyutlar 7,7x16,5x6 cm (762 mL) olarak belirlenmiştir. Bu havuzda yapılan çalışmalarda ise farklı süspansiyon konsantrasyonlarında, farklı süre ve akış hızlarında çalışılarak havuzun optimum şartları belirlenmiştir. Akış hızlarına göre adsorbe olan boyar madde miktarının değişmesi, farklı akış hızlarında aynı süreye karşılık olan şartlarda sisteme giren boyar madde miktarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Çizelge 4.4). Ancak çalışmanın bu kısmı temel olarak çalışılacak süspansiyon konsantrasyonunun belirlenmesine katkıda bulunmuştur. Şekil 4.3'te iki ayrı süspansiyon konsantrasyonu için, havuza alınan boyar madde çözeltisi hacmine karşılık montmorillonit tarafından adsorbe edilen boyar madde miktarını göstermektedir. Şekilde 100 g olarak belirtilen noktalar 131,23 g/L, 300 g olarak gösterilen noktalar ise 393,70 g/L' lik süspansiyon konsantrasyonlarında yapılan denemelerin sonuçlarıdır. Her ne kadar yüksek konsantrasyonda yapılan çalışma daha fazla maddenin adsorplanabileceğini ifade ediyorsa da deneysel olarak düşük süspansiyon konsantrasyonunda daha az başlangıç çözeltisi hacmi için daha fazla boyar maddenin adsorplandığı görülmüştür. Yüksek süspansiyon konsantrasyonlarında adsorban taneciklerinin çözelti içindeki hareketleri kısıtlandığından Eddy diffüzyonuyla olan kütle aktarımı engellenir. Bu sebeple yüksek süspansiyon konsantrasyonlarında adsorban miktarı daha fazla olduğu halde temas yüzeyinin azlığı sebebiyle daha az organik boyar madde adsorplanır. Sonuç olarak düşük süspansiyon konsantrasyonlarında sistemin daha iyi çalıştığı söylenebilir.

Bütün bu tespitlerin neticesinde prototip denemesi, 38,5x82,5x30 cm boyutlarındaki cam malzemeden yapılmış havuz içinde (Şekil 3.2), süspansiyon konsantrasyonunun 131,23 g/L olmasını sağlayacak şekilde 95,29 L boyar madde ve 12,5 kg montmorillonit ile gerçekleştirilmiştir. Boyar madde çözeltisinin sisteme giriş ve sistemden çıkışına ait konsantrasyon ve KOİ değerleri kullanılarak (Çizelge 4.5) % boyar madde giderimi ve % KOİ giderimi hesaplanmıştır. Bu çalışmayla, başlangıçtaki boyar madde miktarının %99,87' si giderilmiş ve başlangıçtaki KOİ değeri %97,69 düşürülmüştür.

5.1 Kütle Denkliği



Başlangıç Konsantrasyonu 27188,20 ppm olan boyar madde için kütle denkliği;

C_0 = Reaksiyona giren boyar madde miktarı + Dengedeki boyar madde miktarı

$$C_0 = [\equiv\text{SO}^-\dots\text{BM}^+] + [\text{BM}^+] \rightarrow C_E \quad (5.1)$$

$$27188,20 = 27153,20 + 34,99$$

5.2 Yük Denkliği

$$[\equiv\text{SOH}] + [\text{BM}^+] = [\equiv\text{SO}^-\dots\text{BM}^+] + [\text{H}^+] \quad (5.2)$$

5.3 Önerilen Pilot Tesis

Önerilen adsorpsiyon havuzunda yapılacak işlem, 50 dakika sürecek kesikli bir sistemdir. Söz konusu pilot tesis aşağıdaki kısımlardan oluşmaktadır (Şekil 4.1). Yatırım ve 24 saatlik işletme maliyeti ise Çizelge 4.1' de verilmiştir.

1. Depolama tankı: Boya mutfağından gelen atık su ön arıtmaya girene kadar içinde bekletileceği 6 tonluk PE (Polietilen) sıvı deposu.
2. Depodaki atık su pompası (746 W, 9,6 m³/h, 762 L atık suyu 10 dakikada havuza pompalayacak şekilde) ile ön arıtma havuzuna yönlendirilecektir.
3. Vana: Akışı kesmek için
4. Akış hızını kontrol etmek amacıyla pompanın ardından sistemde bir debimetre yer almaktadır.
5. Adsorpsiyon havuzu: 0,77x1,65x0,60 m (sıvı hacmi = 0,762 m³) boyutlarında, betonarme, yatayla 3° lik açığa sahip bir havuzdur. Gerçek havuz yüksekliği, adsorban eklendikten sonraki ve karıştırma sırasındaki yükselme payı da dikkate alınarak 1 m olacaktır.

Havuzun içinde katı ve sıvı fazların temasını arttıracak bir karıştırıcı yer alacaktır. Karıştırıcı, paslanmaz çelik bir gövde üzerine 15 cm aralıklarla yerleştirilmiş 10x20x0,3 cm boyutlarında kanatlardan ve dışarıdan gövdeye bağlı, milli ve flanşlı 1100 W gücünde, 387 d/d hızla dönen bir redüktör motordan oluşmaktadır (Şekil 4.2). Karıştırıcı paletler akış yönüne dik doğrultuda dönecek şekilde konumlandırılmıştır. Paletlerin akış yönüne dik doğrultuda olması havuz içerisinde türbülent akış oluşturacak, meydana gelen

Eddy hareketleri yardımıyla boya çözeltilisi ve adsorbanın (katı ve sıvı fazlar) tam teması sağlanacak ve bu iki fazın çökelmeden havuzdan tahliyesi kolaylaşacaktır. Çapı 4 cm olan gövde, havuzun 28 cm yüksekliğine, enin ise 36,5 cm' sine monte edilecektir. Havuzun 90 cm yüksekliğine 5 cm çapında giriş deliği yukarıdan 5 cm boşluk kalacak şekilde açılacaktır. Karşı yüzeyde ise tabandan 4 cm yüksekliğinde ve 5 cm çapında bir çıkış deliği yer alacaktır. Çıkış deliğine bir boru üzerinden vana, vanaya da çamur pompası bağlanacaktır.

6. Silo: Galvanizli sacdan 24 ton kapasiteli
7. Havuzdan alınan süspansiyon halindeki atık su – adsorban karışımını filtrasyon ünitesine yönlendirecek bir çamur pompası (746 W, 15 m³/h).
8. Filtrasyon ünitesi: Tekli büyük boy torba filtre kabı, 4 mm kalınlığında paslanmaz çelik gövdeli, iç destek haznesi paslanmaz çelikten yapılmış, 4 mm çapında delikleri bulunan perfore delikli sac içinde polipropilenden yapılmış nonwoven torba filtre kumaşı, 24 saatte bir torba filtreler değişecek şekilde kapasitesi hesaplanmış
9. Filtratı dengeleme havuzuna yönlendirecek bir pompa (746 W).
10. Otomasyon ünitesi: 762 L' lik havuz hacminin 10 dakikada dolması ve 10 dakikada boşaltılması önerilmektedir. Havuz içindeki temas süresi ise 30 dakikadır. Sonuç olarak sistemin bir defa çalışması 50 dakikadır. Otomasyon ünitesinin kontrol kalemleri aşağıdaki gibidir:

Havuz için;

- 1 adet elektronik sıvı sayacı
- 2 adet küresel vana
- 1 adet karıştırıcı ve motoru
- 1 adet çamur pompası (dalgiç pompa)

Silo ünitesi için;

- 24 tonluk silo
- Silodan havuza besleme

Otomasyon sırasıyla aşağıdaki işleri gerçekleştirecektir:

1. Giriş vanası açılacak
2. 762 L su havuza dolunca vana kapanacak
3. 762 L su havuza dolarken diğer taraftan 100 kg bentonit silodan havuza akıtılacak
4. Su ve bentonitin havuza dolması aynı anda bitecek

5. Doldurma işlemi bittikten sonra havuzda karıştırıcı 30 dakika çalışacak
6. 30 dakika sonunda çıkış vanası açılacak
7. Aynı anda çamur pompası çalıştırılacak
8. Havuz boşaldıktan sonra pompa duracak ve
9. Havuza giriş vanası yeniden açılacak

5.4 Yatırım ve İşletme Maliyeti

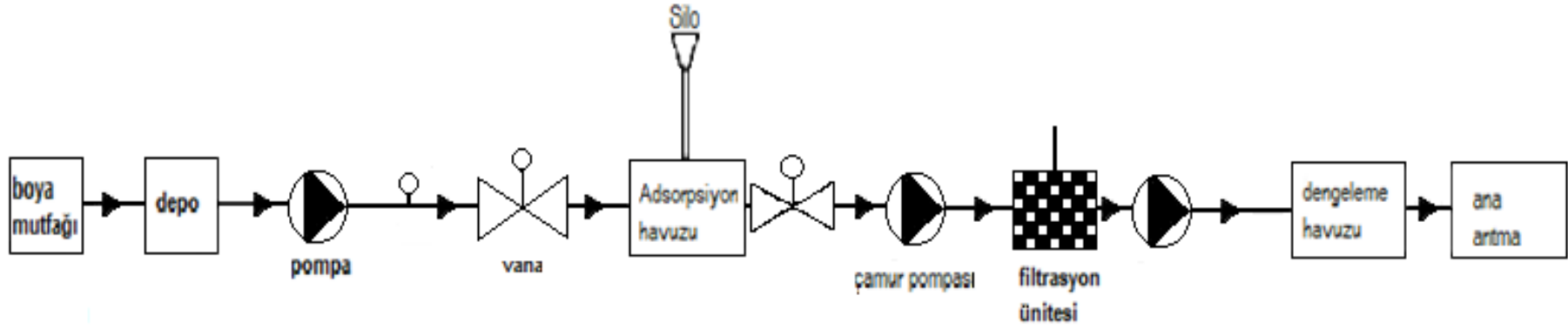
Çizelge 5.1 Pilot tesisin yatırım ve 24 saatlik işletme maliyeti

	Güç (W)	Adet	Birim Fiyat (TL, KDV dahil)	İlk yatırım maliyeti (TL, KDV dahil)	Elektrik sarfiyatı(*)	İşletme Maliyeti (TL/gün)
PE depo (6 ton)		1	1400	1400		
pompa	746	1	570	570	0,746x0,37x18	4,97
debimetre		1	546	546		
küresel vana		2	476	952		
adsorpsiyon havuzu		1	4000	4000		
redüktör motor	1100	1	510	510	1,1x0,37x18	7,33
karıştırıcı palet		1	1000	1000		
silo (24 tonluk)		1	7000	7000		
çamur pompası	746	1	845	845	0,746x0,37x18	4,97
filtrasyon ünitesi		1	8500	8500		
monmorillonit		2891 kg	15 krş/kg	434		
Otomasyon	750	1	15000	15000	0,750x0,37x18	4,99
TOPLAM				40757		22,26

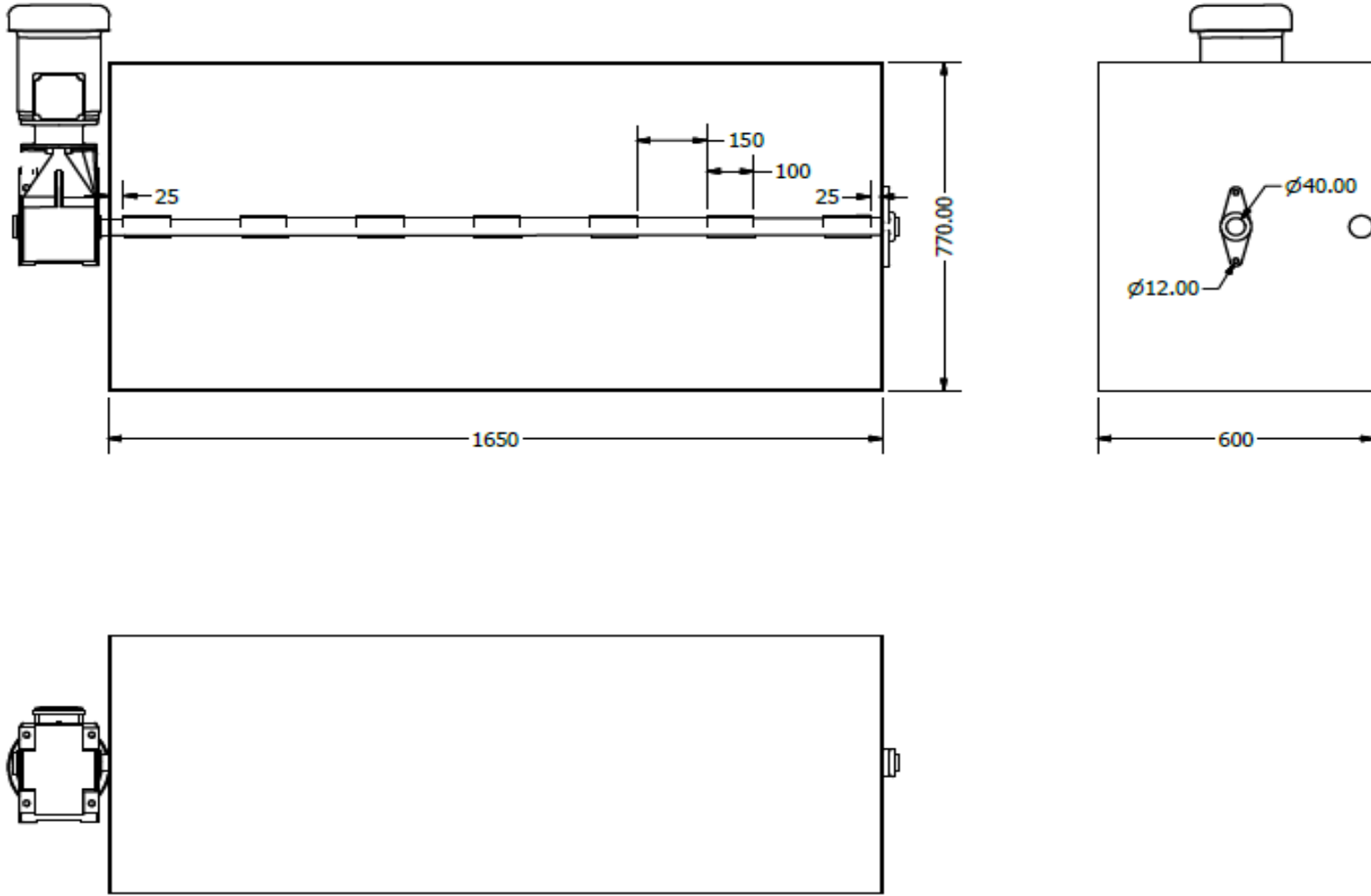
(*) Elektriğin kilowatt saati 0,37 kuruş olarak alınmıştır.

Çizelgedeki işletme maliyetleri 24 saatlik işletme için sabit giderler dikkate alınmaksızın hesaplanmıştır.

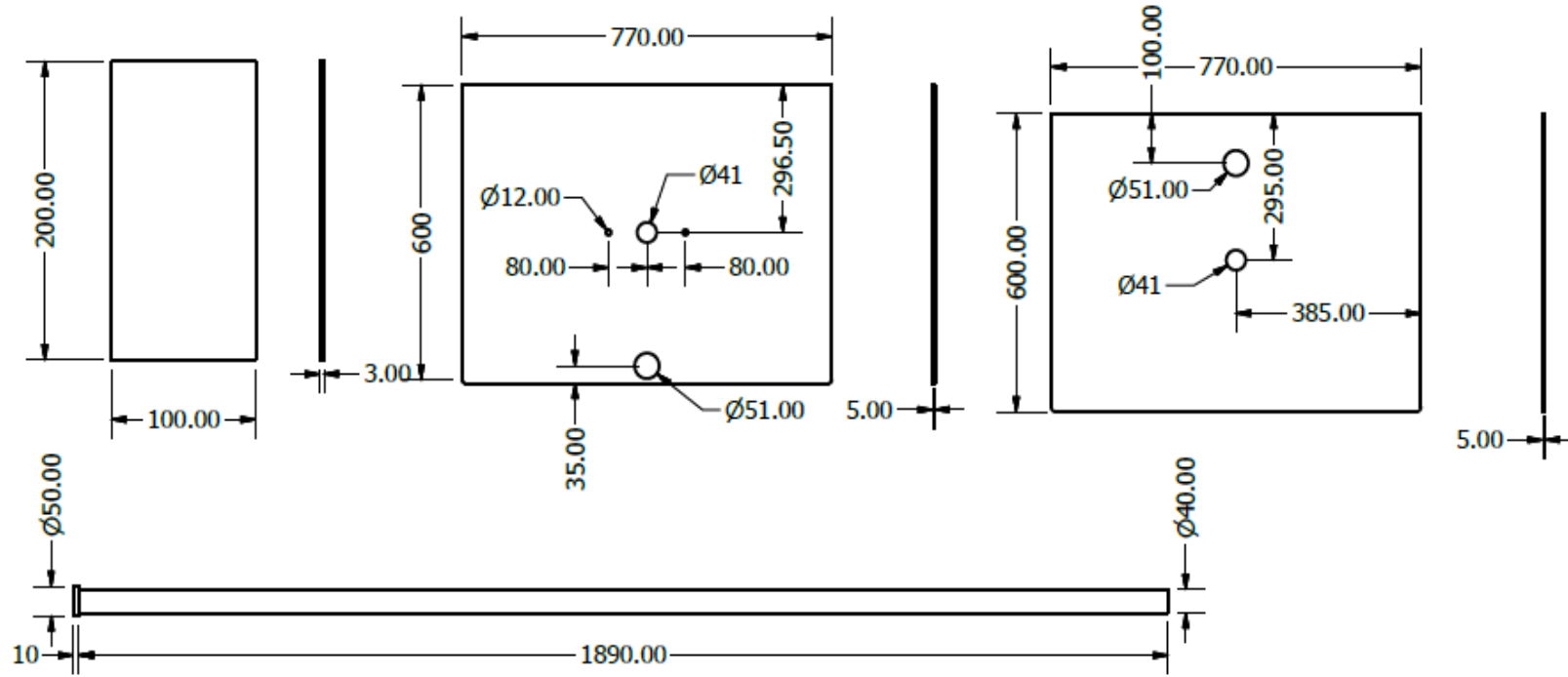
Süspansiyon konsantrasyonunun 131,23 g/L olduğu ve 50 dakikada bir havuza yeniden dolun yapıldığı dikkate alınarak 24 saatlik çalışma için gereken montmorillonit miktarı 2891 kg ve arıtılan atık su hacmi 22,03 ton olarak hesaplanır. Orta büyüklükte bir işletmenin boya mutfağının günde yaklaşık 20 ton atık su ürettiği ve bu suyu belli aralıklarla 4-5 defada ön arıtmaya gönderdiği dikkate alındığında önerilen ölçülerde pilot tesisin atık su kapasitesi için uygun olduğu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca mevcut durumda uygulanan ön arıtma sistemi 10400 ppm KOİ yüküyle sisteme giren atık suyun KOİ' sini ancak 1400 ppm' e düşürebilmektedir. Bu noktada önerilen pilot tesisin avantajı bu değeri 240 ppm' e düşürebilmesidir.



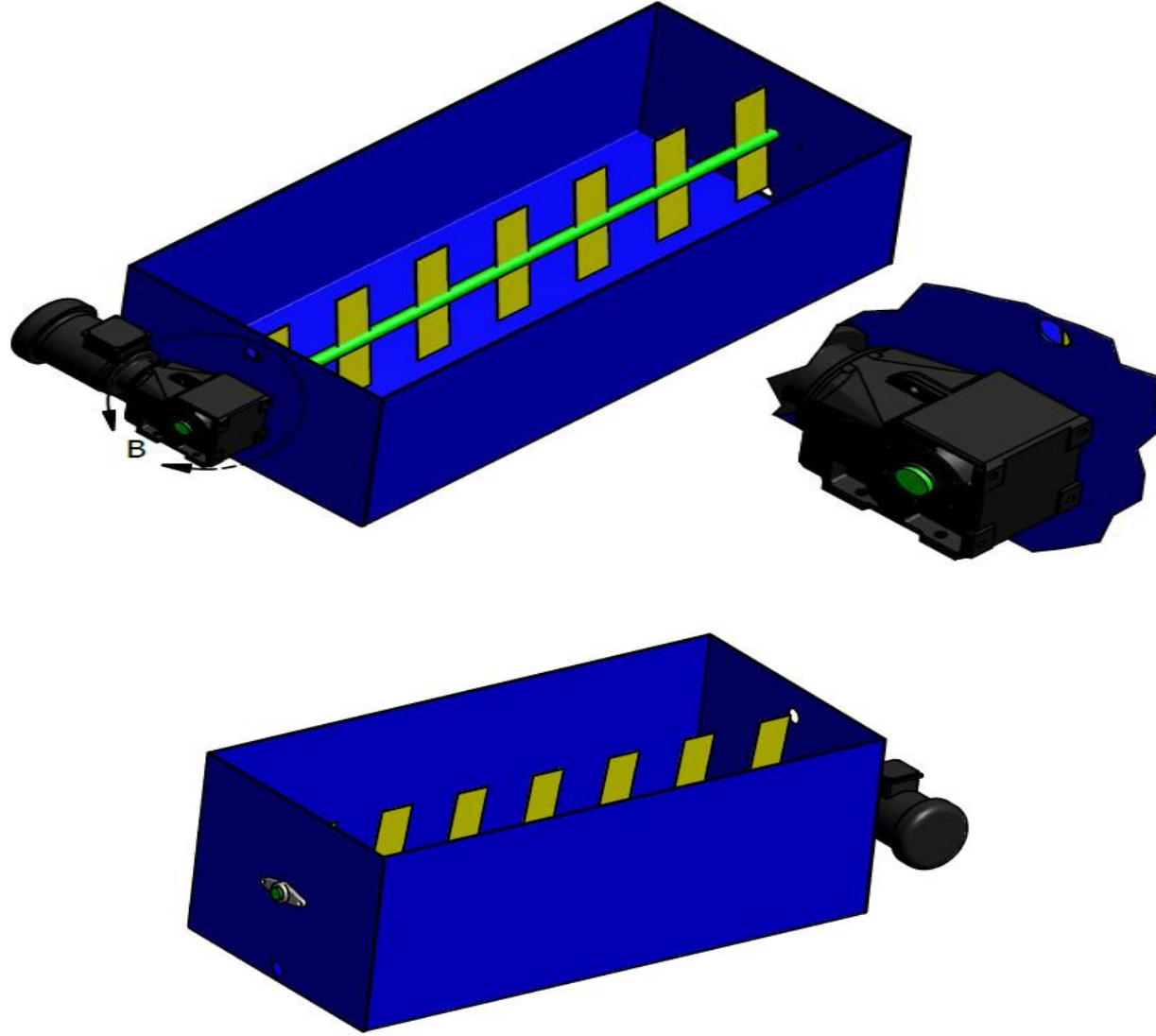
Şekil 5.1 Önerilen pilot tesise ait akış diyagramı



Şekil 5.2 Pilot tesis arıtma havuzunun 3 Görünüşü (Önden-Yandan-Üstten)



Şekil 5.3 Pilot tesis karıştırıcı parçaları.



Şekil 5.4 Pilot tesis arıtma havuzunun 3 boyutlu görünüşü

Bu çalışmada, boya mutfağı atık suyu organik boyar madde yükünün % 99,87' sini ve KOİ değerinin % 97,69' unu 50 dakikada adsorpsiyon prosesiyle giderebilen, çöp niteliğindeki yüklü adsorbanların izolasyonunu ve bu sayede başka amaçlarla ticari olarak kullanımının yolunu açan bir ön arıtma havuzu dizayn edilmiştir. Teknolojik açıdan çalışma, tekstil atık suyu içindeki boyar maddeleri, adsorpsiyon ve filtrasyon gibi fiziksel ve fizikokimyasal ayırma proseslerini kullanarak uzaklaştıran bir çalışmadır. Diğer taraftan solidifikasyon/stabilizasyon prosesinin kullanımının da yolunu açarak katı atıkların bertarafına imkan sağlamaktadır. Bu bağlamda çalışma;

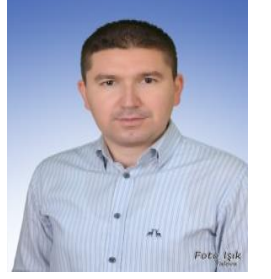
1. Boyalı atık su içindeki boyar maddelerin, adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması ve
2. Uzaklaştırılan boyar maddelerin, çevreye zarar vermeden katma değer yaratacak bir şekilde kullanılması gibi iki ayrı boyutta çevresel sürdürülebilirliğin sağlanmasına katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Socha, K.**, 1991. Treatment of Textile Effluents, *Textile Month*, 12, 52-56.
- [2] **Tan, B. H., Teng, T. T. and Omar, A. K. M.** 2000. Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride, *Water Research*, Vol.34, No.2, 597-601.
- [3] **Azbar, N., Yonar, T. and Kestioglu, K.** 2004. Comparision of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for Cod and Color Removal From a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent, *Chemosphere*, 55, 35-43.
- [4] **Golob, V., Vinder, A. and Simone, M.** 2005. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebeth effluents, *Dye and Pigment*, 67, 93-97.
- [5] **Willmott N., Guthrie J., Nelson G.**, 1998, The biotechnology approach to color removal from textile effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114: 38-41
- [6] **Nigam P, Banat I, Singh D, Marchant R** (1996) Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process Biochem* 31:435–442
- [7] **Stadler M., Schindler P.W.**, 1993, Modeling of H⁺ and Cu²⁺ Adsorption on Calcium-Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 41, 288-296
- [8] **Berkem A. R., Baykut S.**, 1994, *Fizikokimya*, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.
- [9] **Apak R.**, 1997, *Analitik Kimyada Metal Adsorpsiyonu-1 Dersi Ders Notları*, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı, Avcılar, İstanbul.
- [10] **Reed B.E., Cline S.R.**, 1994, Retention and Release of Lead by a Very Fine Sandy Loam. I. Isotherm Modeling, *Sepr. Sci. Technol.*, 29, 1529-1551.
- [11] **Hızal J.**, Doktora tezi, ‘Kil Mineralleri Üzerinde Ağır Metal Adsorpsiyonunun Modellenmesi, 2000.
- [12] **Shakir K., Elkafrawy A.F., Ghoneimy H.F., Beheir S.G.E., Refaat M.**, Removal of Rhodamine B(a basic dye) and Thoron(an acidic dye) from Dilute Aqueous Solutions and Wastewater Simulants by Ion Flotation, *Water Research*, 44, 1449-1461, 2010.
- [13] **Kyzas G.Z., Lazaridis N.K.**, Reactive and Basic Dyes Removal by Sorption onto Chitosan derivatives, *J. Colloid and Interface Science*, 331, 32-39, 2009.

- [14] **Eren E.**, Investigation of a Basic Dye Removal from Aqueous Solution onto Chemically Modified Unye Bentonite, *J. Hazardous Materials*, 166, 88-93, 2009.
- [15] **Tahir S.S., Rauf N.**, Removal of Cationic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Bentonite Clay, *Chemosphere*, 63, 1842-1848, 2006.
- [16] **Turabik M.**, Adsorption of Basic Dyes from Single and Binary Component Systems onto Bentonite: Simultaneous Analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by First Order Derivative Spectrophotometric Analysis Method, *J. Hazardous Materials*, 158, 52-64, 2008.
- [17] **Bilgiç C.**, Investigation of the factors Affecting Organic Cation Adsorption on Some Silicate Minerals, *J. Colloid and Interface Science*, 281, 33-38, 2005.
- [18] **Rouliá M., Vansiliadis A.A.**, Sorption Characterization of a Cationic Dyes Retained by Clays and Perlite, *Micropor. Mater.*, 116, 732-740, 2008.
- [19] **Giese R.F., Costanzo P.M.**, 1986, *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, ed. Davis J.A., K.F. Hayes, Bölüm 3-4, 37-79, ACS Semposium Series 323, American Chemical Society, ISBN: 0841210047, Washington, DC
- [20] **Kraepiel M.L., Keller K., Morel M.M.**, 1999, A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite, *JCIS*, 210, 43-54
- [21] **Nowack B., SIGG L.**, 1996, Adsorption of EDTA and Metal-EDTA Complexes onto Goethite, *JCIS*, 177, 106-121
- [22] **Angove M.J., Johnson B.B., Wells J.D.**, 1997, Adsorption of Cadmium(II) on Kaolinite, *Colloids and Surfaces*, 126, 137-147
- [23] **Jung J., Cho Y.H., Hahn P.**, 1998, Comparative Study of Cu(II) Adsorption on Goethite, Hematite and Kaolinite: Mechanistic Modeling Approach, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 19, 324-327
- [24] **Kraepiel M.L., Keller K., Morel M.M.**, 1999, A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite, *JCIS*, 210, 43-54
- [25] **Z. Xie ve J.V. Walther**, 1992, Incongruent Dissolution and Surface Area of Kaolinite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3357-3363
- [26] **Erkut H., Tüzün Ş.**, 1995, *Kolloid Kimya*, 85-103, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, ISBN:975-404-388-4, İstanbul
- [27] **M. J. Avena, C. P. De Pauli**, Modeling the interfacial properties of an amorphous aluminosilicate dispersed in aqueous NaCl solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 118 (1996) 75-87.
- [28] **M.J. Avena, C.P. De Pauli**, Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite, *J. Colloid and Interface Science*, 202 (1998) 195-204.
- [29] **J. Gonçalvès, P. Rousseau-Gueutin, A. Revil**, Introducing interacting diffuse layers in TLM calculations: a reappraisal of the influence of the pore size on the swelling pressure and the osmotic efficiency of compacted bentonites, *J. Colloid and Interface Science* 316 (2007) 92-99.
- [30] **Eren E.**, Investigation of a Basic Dye Removal from Aqueous Solution onto Chemically Modified Unye Bentonite, *J. Hazardous Materials*, 166, 88-93, 2009.

- [31] **P.Sivakumar, N.Palanisamy**, Mechanistic Study of Dye Adsorption onto a Novel Non-conventional Low-cost Adsorbent. *Advances in Applied Science Research* 1(2010) 58-65.
- [32] **M.Gouamid, M.R. Ouahrani, M.B. Bensaci**, Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Date Palm Leaves. *Energy Procedia* 3 6(2013) 898-907.
- [33] **C.Y. Kuo, C.H. Wu, J.Y. Wu**, Adsorption of Direct Dyes from Aqueous Solutions by Carbon Nanotubes: Determination of Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Parameters. *J. Colloid and Interface Science* 327 (2008) 308-315.
- [34] **Hizal J., Tutem E., Guclu K., Hugul M., Kilinckale F., Ayhan S. and Apak R.**, “Heavy Metal Removal From Water By Red Mud And Coal Fly Ash – An Integrated Adsorption-Solidification/Stabilization Process”, *Desalination and Water Treatment*, 51, 7181-7193(2013)
- [35] **Laginestra, M., Van-Oorschot, R.** Wastewater treatment pond systems-An Australian experience Stream Theme, WWSP 082.
- [36] **Torres, J.J., Soler, A., Saez, J. and Ortuno, J.F.** (1996). Hydraulic performance of a deep wastewater stabilization pond, PII S0043-1354 (96) 00293-X.
- [37] **Yuan, D., Zhang, L., Xi, B., He, L., Yan, C. and Liu, H.** (2011). Design and performance of a filtration-adsorption pool train and drawing water system for small urban recreational water pollution control, *Ecological Engineering* 37, 648-653.
- [38]“Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Uzaklaştırılması, Yüklü Adsorbanların, Plastiklerde Dolgu Maddesi Amaçlı Kullanımla Değerlendirilmesi ve Yeni Bir Arıtma Tesisinin Dizayn Edilmesi”, Y.Ü. Bilimsel Araştırma Projesi, 2012-041, 2013.



ÖZGEÇMİŞ

- Ad Soyad** : Taner AKKAYA
- Doğum Yeri ve Tarihi** : Bulgaristan-05.07.1986
- Adres** : 500 Evler Mah. Lale Apt.6/17 Çiftlikköy/YALOVA
- Yüksek Lisans** : Yalova Üniversitesi
(2012-2014) Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü
- Lisans** :Uludağ Üniversitesi
(2004-2009) Mühendislik Mimarlık Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü
- Bildiriler** : Karadirek Ş., Akkaya T., Demirçivi P., Hızal J., “The Design of Waste Water Treatment Pool Which Provides Recovery of Organic Dye Loaded Adsorbents”, 2nd International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST, 2014), Side, 14-17. 05.2014.

