

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBONLAŞTIRILMIŞ ve AKTİVE EDİLMİŞ PAMUK SAPI
İLE SULU ORTAMDAN ORGANİK BOYALARIN GİDERİLMESİ**

Özkan DURMUŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2008**

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR danışmanlığında, Özkan DURMUŞ'un hazırladığı "Karbonlaştırılmış ve Aktive Edilmiş Pamuk Sapı İle Sulu Ortamdan Organik Boyaların Giderilmesi" konulu bu çalışma 04/06/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Üye : Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Üye : Doç. Dr. Ömer ŞAHİN

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylım.

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No : 832

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa no
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Fiziksel Yöntemler.....	3
1.1.1. Adsorpsiyon oluşumuna ilişkin bazı kavramlar	3
1.1.2. Adsorpsiyonu etkileyen etmenler.....	5
1.1.3. Adsorpsiyon termodinamiği.....	6
1.1.4. Adsorplanan madde	7
1.1.5. Adsorplayıcı katılar	9
1.1.6. Gözenekli katıların incelenmesi.....	10
1.1.7. Toplam özgül gözenek hacmi ve gözeneklilik.....	11
1.1.8. Özgül yüzey alanı.....	12
1.1.9. Su arıtımında adsorpsiyon.....	13
1.1.10. Adsorpsiyon mekanizması.....	13
1.1.11. Adsorpsiyon kriterleri.....	14
1.2. Adsorpsiyon Modeli ve Kütle Transferi.....	16
1.2.1. Adsorpsiyon izotermleri.....	18
1.3. Adsorpsiyon Kriterleri İçin Model.....	26
1.3.1. Film- Gözenek difüzyonu modeli.....	27
1.3.2. Film-Katı difüzyonu modeli.....	27
1.3.3. Film-Dallanmış Gözenek difüzyonu modeli.....	27
1.3.3.1. Teorik temel.....	28
1.4. Endüstriyel Kirleticiler.....	29
1.4.1. Kirleticiler	29
1.4.1.1. Organik kirleticiler.....	30
1.4.1.2. İnorganik kirleticiler.....	31
1.5. Adsorbentlerin Karakterizasyonu.....	32
1.5.1. Toplam yüzey alanı.....	32
1.5.1.1. B.E.T. teorisi.....	32
1.5.2. Aktif karbon.....	34
1.5.2.1. Aktif karbon üretimi.....	37
1.5.2.2. Adsorbent olarak aktif karbon.....	37
1.6. Kimyasal Yöntemler.....	38
1.6.1. Kimyasal oksidasyon.....	39
1.6.1.1. H ₂ O ₂ -Fe(II) tuzları	39
1.6.1.2. Ozon.....	40
1.6.1.3. Fotokimyasal yöntem.....	41
1.6.1.4. Sodyum hipoklorit (NaOCl).....	41
1.6.1.5. Elektrokimyasal yöntem.....	42
1.6.1.6. Permanganat ile kimyasal oksidasyon	43
1.6.1.7. Klor ile kimyasal oksidasyon	43
1.6.2. Enzim kullanımıyla arıtım.....	43
1.6.3. İleri koagülasyon ile arıtım.....	44
1.6.4. Membran filtrasyonu ile arıtım.....	44
1.6.5. pH ve nötralizasyon ile arıtım.....	45
1.6.6. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi.....	45
1.6.7. Cucurbituril ile arıtım.....	45

1.7. Biyolojik Yöntemler.....	46
1.7.1. Aerobik yöntem.....	46
1.7.1.1. Aerob aktif çamur.....	47
1.7.2. Anaerobik yöntem.....	48
1.7.2.1. Anaerob aktif çamur.....	49
1.7.3. Biyosorpsiyon.....	50
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	52
3. MATEYAL ve YÖNTEM.....	54
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler.....	54
3.2. Çözeltilerin Hazırlanışı.....	54
3.3. Pamuk Saplarının Hazırlanması.....	55
3.4. Kullanılan Boyar Maddeler ve Özellikleri.....	55
3.5. Yöntem.....	58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	60
4.1. Alizarin Red'in Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	60
4.2. Bromocresol Green'nin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	67
4.3. Methyl Violet'in Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	72
4.4. Methylene blue'nun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	80
4.5. Rhodamine B'nin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	84
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	91
5.1. pH Etkisi.....	91
5.2. Konsantrasyon Etkisi.....	91
5.3. Sıcaklığın Etkisi.....	91
5.4. Çalkalama Hızının Etkisi.....	92
5.5. Partikül Boyutunun Etkisi.....	92
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	97
ÖZET.....	98
SUMMARY.....	99

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

**KARBONLAŞTIRILMIŞ ve AKTİVE EDİLMİŞ PAMUK SAPI
İLE SULU ORTAMDAN ORGANİK BOYALARIN GİDERİLMESİ**

Özkan DURMUŞ

**Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR
Yıl: 2008, Sayfa: 99**

Çok çeşitli endüstriyel atıklardan organik boyalar hava, toprak ve su kirliliğine neden olabilmektedir. Organik boyalar adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyon sonucu bazı maddeler tarafından tutulabilir. Atom, iyon yada moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasıyla adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Bu çalışmada pamuk sapından hazırladığımız adsorbent ile Methylene blue, rhodamine-b, methyl violet, alizarin red ve bromocresol green'in sulu çözeltilerinden adsorpsiyonu incelendi. Bu amaç doğrultusunda adsorpsiyon parametrelerinden konsantrasyon, sıcaklık, partikül boyutu, çalkalama hızı ve pH etkileri araştırıldı.

ANAHTAR KELİMELELER: Pamuk Sapı, Adsorpsiyon, Freundlich İzotermi, Langmuir İzotermi, Adsorbent

ABSTRACT

Master Thesis

THE REMOVAL OF ORGANIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY CARBONATED AND ACTIVATED COTTON STALK

Özkan DURMUŞ

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR
Year: 2008, Page: 99**

Organic dyes, from several industrial waste, may cause air pollution, soil pollution and water pollution. Organic dyes may be kept by some materials due to adsorption and some chemical reactions. Adsorption happens when atoms, ions and molecules hold on to a solid surface. In this study, the adsorption of the adsorbent, that is prepared from cotton stalk in aqueous solutions of methylene blue, rhodamine-b, methyl violet, alizarin red and bromocresol green, is observed. Throughout this goal, some adsorption parameters like concentration, temperature, particle size, shaking rate and pH effects are studied.

KEY WORDS : Cotton Stalk, Adsorption, Freundlich Iseterm, Langmuir Iseterm, Adsorbent

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam esnasında bana her türlü desteği sağlayan, gürüő ve düőünceleri ile beni yönlendiren danıőmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR' e, yakın ilgi ve desteklerinden dolayı Doç. Dr. Ömer ŞAHİN, Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİR , Ahmet Fırat KARABULUT'a ve Dr.Mehmet Sait İZGİ 'ye teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yaőantımın her safhasında olduğu gibi öğretim hayatımda da yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen aileme sevgi ve teőekkürlerimi bir borç bilirim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa no

Şekil 1.1. Endüstriyel sistem ve atıklar.....	1
Şekil 1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri.....	4
Şekil 1.3. Çözelti içindeki bir adsorbent partikülünün iskeleti.....	17
Şekil 1.4. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	18
Şekil 1.5. a)Langmuir, b)Freundlich, c)Redlich-Peterson izotermelerinin adsorpsiyon denge grafikleri.....	21
Şekil 1.6. Adsorpsiyon sistemlerine uygulanabilen sıkıştırılmış çekirdek modeli.....	26
Şekil 1.7. Karbon partikül yapısı.....	28
Şekil 1.8. Gaz basıncına karşı (P/P_0) adsorplanan gaz hacmi.....	33
Şekil 1.9. Çok kademeli biyolojik reaktör şeması.....	50
Şekil 3.1. Alizarin red boyar maddesinin açık formülü.....	56
Şekil 3.2 Bromocresol green boyar maddesinin açık formülü.....	56
Şekil 3.3. Methylene blue blue boyar maddesinin açık formülü.....	57
Şekil 3.4. Rhodamine B boyar maddesinin açık formülü.....	58
Şekil 3.5. Methyl violet boyar maddesinin açık formülü.....	58
Şekil 4.1. Adsorbent tarafından adsorbe edilen alizarin red miktarının çözeltinin başlangıç pH değerleriyle değişimi	60
Şekil 4.2. Adsorbent tarafından adsorbe edilen ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan alizarin red miktarlarının zamanla değişimi.....	61
Şekil 4.3. Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip olan alizarin red çözeltilerinin denge değerlerine freundlich izotermine uygulanması.....	62
Şekil 4.4. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan alizarin red miktarlarının sıcaklıkla değişimi.....	63
Şekil 4.5. Adsorbent tarafından adsorbe edilen alizarin red davranışına II. derecede lagergen eşitliğinin farklı sıcaklıklar için uygulanışı.....	64
Şekil 4.6. Çalkalama hızına bağlı olarak adsorbent tarafından tutulan alizarin red miktarının zamanla değişimi.....	65
Şekil 4.7. Farklı partikül boyutlarına sahip olan aktif karbon tarafından adsorbe edilen alizarin red miktarının zamanla değişimi.....	66
Şekil 4.8. Adsorbent tarafından adsorbe edilen bromocresol green miktarının çözeltinin başlangıç pH değerleriyle değişimi.....	67
Şekil 4.9. Adsorbent tarafından adsorbe edilen ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan bromocresol green miktarlarının zamanla değişimi.....	68
Şekil 4.10. Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip olan bromocresol green çözeltilerinin denge değerlerine freundlich izotermine uygulanması.....	69
Şekil 4.11. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan bromocresol greenm miktarlarının sıcaklıkla değişimi.....	70
Şekil 4.12. Çalkalama hızına bağlı olarak adsorbent tarafından tutulan bromocresol green miktarının zamanla değişimi.....	71
Şekil 4.13. Farklı partikül boyutlarına sahip olan aktif karbon tarafından adsorbe edilen bromocresol green miktarının zamanla değişimi.....	72
Şekil 4.14. Adsorbent tarafından adsorbe edilen methyl violet miktarının çözeltinin başlangıç pH değerleriyle değişimi.....	73
Şekil 4.15. Adsorbent tarafından adsorbe edilen ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan methyl violet miktarlarının zamanla değişimi.....	74
Şekil 4.16. Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip olan methyl violet çözeltilerinin denge değerlerine langmuir izotermine uygulanması.....	75
Şekil 4.17. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan methyl violet miktarlarının sıcaklıkla değişimi.....	76
Şekil 4.18. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan methyl violet miktarlarının sıcaklıkla değişiminin lagergen eşitliğine uygulanışı.....	77

Şekil 4.19. Çalkalama hızına bağlı olarak adsorbent tarafından tutulan methyl violet miktarının zamanla değişimi.....	78
Şekil 4.20. Farklı partikül boyutlarına sahip olan aktif karbon tarafından adsorbe edilen methyl violet miktarının zamanla değişimi.....	79
Şekil 4.21. Adsorbent tarafından adsorbe edilen methylene blue miktarının çözeltinin başlangıç pH değerleriyle değişimi.....	80
Şekil 4.22. Adsorbent tarafından adsorbe edilen ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan methylene blue miktarlarının zamanla değişimi.....	81
Şekil 4.23. Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip olan methylene blue çözeltilerinin denge değerlerine langmiur izoterminin uygulanması.....	82
Şekil 4.24. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan methylene blue miktarlarının sıcaklıkla değişimi.....	82
Şekil 4.25. Çalkalama hızına bağlı olarak adsorbent tarafından tutulan methylene blue miktarının zamanla değişimi.....	83
Şekil 4.26. Farklı partikül boyutlarına sahip olan aktif karbon tarafından adsorbe edilen methylene blue miktarının zamanla.....	84
Şekil 4.27. Adsorbent tarafından adsorbe edilen Rhodamine B miktarının çözeltinin başlangıç pH değerleriyle değişimi.....	85
Şekil 4.28. Adsorbent tarafından adsorbe edilen ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan Rhodamine B miktarlarının zamanla değişimi.....	86
Şekil 4.29. Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip olan Rhodamine B çözeltilerinin denge değerlerine tempkin izoterminin uygulanması.....	87
Şekil 4.30. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan Rhodamine B miktarlarının sıcaklıkla değişimi.....	88
Şekil 4.31. Çalkalama hızına bağlı olarak adsorbent tarafından tutulan Rhodamine B miktarının zamanla değişimi.....	89
Şekil 4.32. Farklı partikül boyutlarına sahip olan aktif karbon tarafından adsorbe edilen Rhodamine B miktarının zamanla değişimi.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

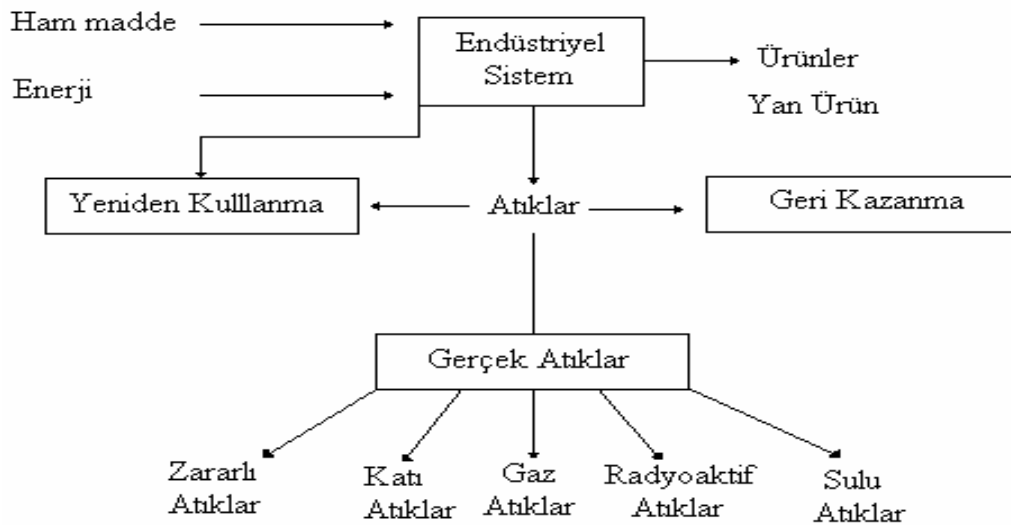
	Sayfa no
Çizelge 1.1. Spesifik endüstriyel kirleticiler.....	29
Çizelge 1.2. Tipik endüstriyel kirleticiler.....	31
Çizelge 3.1. Alizarin redin fiziksel özellikleri.....	56
Çizelge 3.2. Bromocresol greenin fiziksel özellikleri.....	57
Çizelge 3.3. Methylene bluenin fiziksel özellikler.....	57
Çizelge 3.4. Rhodamine B nin fiziksel özellikleri.....	58
Çizelge 3.5. Methyl violetin fiziksel özellikleri.....	59

SİMGELER DİZİNİ

AKM	Askıda Katı Madde
b	Adsorpsiyon Enerjisini Gösteren Langmuir Sabiti(l/mg)
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C ⁰	Doygun Çözeltinin Derişimi
C	Denge Derişimi
C _e	Adsorplanan Maddenin Dengedeki Derişimi
C ⁰	Başlangıç Konsantrasyonu
ΔG ⁰	Adsorpsiyon Serbest Entalpisi
ΔH ⁰	Adsorpsiyon Entalpisi
ΔS ₀	Standart entropi (j/mol)
E ₁	Birinci Tabakanın Adsorpsiyon Isısı
E ₂	İkinci ve Daha Sonraki Tabakaların Adsorpsiyon Isısı
k	Freundlich Hız Sabiti
k _{ads}	Adsorpsiyon Hız Sabiti
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
m	Adsorbentın Kütlesi(gr)
ml	Mililitre
n	Freundlich Sabiti
P ⁰	Doygun Buhar Basıncı
P	Denge Basıncı
q _e	Dengede Adsorbent Tarafından Adsorplanan Madde Miktarı(mg/gr)
q _t	t zamanda Adsorbent Tarafından Adsorplanan Madde Miktarı(mg/gr)
Q ⁰	Adsorpsiyon Kapasitesini Gösteren Langmuir Sabiti(mg/gr)
R	İdeal Gaz Sabiti(j/mol.K)
R _L	Boyutsuz Ayırma Sabiti
RPM	1 dakikadaki karıştırma hızını gösteren birim
T	Mutlak Sıcaklık
V	Belirli Basınc ve Sıcaklıkta Adsorplanan Gazın Standart Şartlarda Hesaplanmış Hacmi
V _m	Adsorbent Yüzeyinin Tek Tabaka İle Kaplanması İçin Gerekli Olan Gazın Standart Şartlardaki Hacmi
X	Adsorplanan madde Miktarı
λ _{max}	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalgaboyu

1. GİRİŞ

İlerlemiş bir uygarlığın özelliklerinden (ayar damgası) biri, toplumun atık ürünlerini güvenli ve çevresel anlamda kabul edilebilir bir biçimde atmaya verdikleri önemdir. Çoğu ülkelerde atık suların kontrollü işlenmesi 19. yy'ın ortalarında ve sonrasında kolera ve diğer hastalık salgınlarının baş göstermeye başlamasıyla düşünülmüştür. Çevresel kirlilik ve bu kirliliğin kontrolü son yıllarda çok hassasiyet kazanmıştır. Bu konudaki ilgi, önceliklerden biri olan çevremizin geleceği için önemli bir şekilde artmıştır. Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular atık su olarak tanımlanabilir (Tünay, 1996a; Tünay, 1996b). Şekil 1.1'de bir endüstriyel sistem ve bu sistemden en genel halde kaynaklanan atık türleri verilmiştir. Bu tür atık sular bir takım fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir. Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı suyun en önemli fiziksel parametreleridir (Uslu, 1987).



Şekil 1.1. Endüstriyel sistem ve atıklar (Şengül, 1989)

Atık suyun içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler (ağır metaller ve fenol türü bileşikler), azotlu ve fosforlu maddeler ise suyun kimyasal özelliğini etkileyen maddelerdir (Akpınar, 1998).

Diğer taraftan sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli mikroorganizmalar (en çok rastlanan türü koli basili, streptokok) ise atık suların biyolojik özellikleri ile ilgili parametrelerdir (Baklaya, 1998). Özellikle tekstil, kozmetik, boya kağıt, deri, gıda, plastik vs. gibi bir çok endüstriyel atık suların neden olduğu organik (proteinler, karbonhidratlar, yağ, gres, sürfaktanlar, fenoller, pestisidler, klorlu bileşikler vb.), inorganik (krom, çinko, kurşun, nikel, bakır, arsenik, civa, antimon, kadmiyum vb.) ve çeşitli boyar madde kirlilikleri insan sağlığını ve ekolojik dengeyi tehdit etmektedir . Yaklaşık olarak 10 000 farklı ticari boyar madde ve pigment mevcut olup, dünya çapında 7×10^5 ton/yıl üzerinde boyar madde ve pigment üretilmektedir. Bu boyar maddelerin yaklaşık %10-15'nin atık sulara bırakıldığı tahmin edilmektedir (Papić ve ark., 2004).

Su kirliliğinin kontrolü ve suyu koruma çevresel önceliklerin anahtar faktörlerinden biridir. Adsorpsiyon organik kirleticilerin kontrolünde kullanılan endüstriyel ve evsel atık suların işlenmesinde uygulanan iyi bir şekilde kurulmuş güçlü bir teknolojidir. Adsorpsiyon son birkaç yılda endüstriyel anlamda ayırma ve arıtma yöntemi olarak önem kazanmıştır. Çoğu gözenekli maddelerin yüksek miktarlardaki gazları adsorbe etme özelliği 18.yy'dan itibaren bilinir (McBain, 1932). Fakat endüstriyel birimlerde uygulanması son zamanlarda adsorpsiyon temelli çalışmalarındaki ilerlemeyle artmıştır (Hall, 1972).

Eser element konsantrasyonunun tayin sınırının altında olması ve/veya matriksten gelebilecek girişimlerin aletsel olarak düzeltilmemesi gibi nedenlerle atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan analiz sonuçları hatalı olur veya hiç tayin edilemez. Belirtilen problemlerin giderilebilmesi için son yıllarda çeşitli zenginleştirme ve ayırma teknikleri uygulanmaya başlanmıştır. Bu teknikler arasında, katı bir toplayıcı üzerinde adsorpsiyon (sorption) çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

İlk adsorpsiyon uygulamalarından biri sulu çözeltilerden organik bileşiklerin ayrılması ile havadan pis kokulu gazların ve H₂S'in ayrılması gibi arıtma

işlemleridir. Arıtmanın diğer örnekleri yenilebilir yağlardan renk ve kokuyu uzaklaştırma, şeker endüstrisinde renk giderimi, tütün üretiminde çözünen madde arıtımı ve yağ rafinerisinde istenmeyen hidrokarbonların arıtımıdır. Adsorpsiyon , madenlerdeki altını, çok değerli metalleri, organik bileşikleri ve biyolojik materyalleri tekrar kazanmak için de uygulanır. Son zamanlarda adsorpsiyon iki veya daha fazla su akıntılarındaki karışımların ayrılmasında uygulanmıştır. Bu, destilasyon işlemine enerji kazandırmak için 1970'lerin ortasında bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır (Hall, 1972)

Avrupa Birliği'ne girmekte olan Türkiye'nin renk sorununu ileri arıtma yöntemleriyle çözülüp, deşarj kriterlerine ulaşması gerekmektedir. Tekstil atık sularının arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma metotları uygulanmaktadır.

1.1. Fiziksel Yöntemler

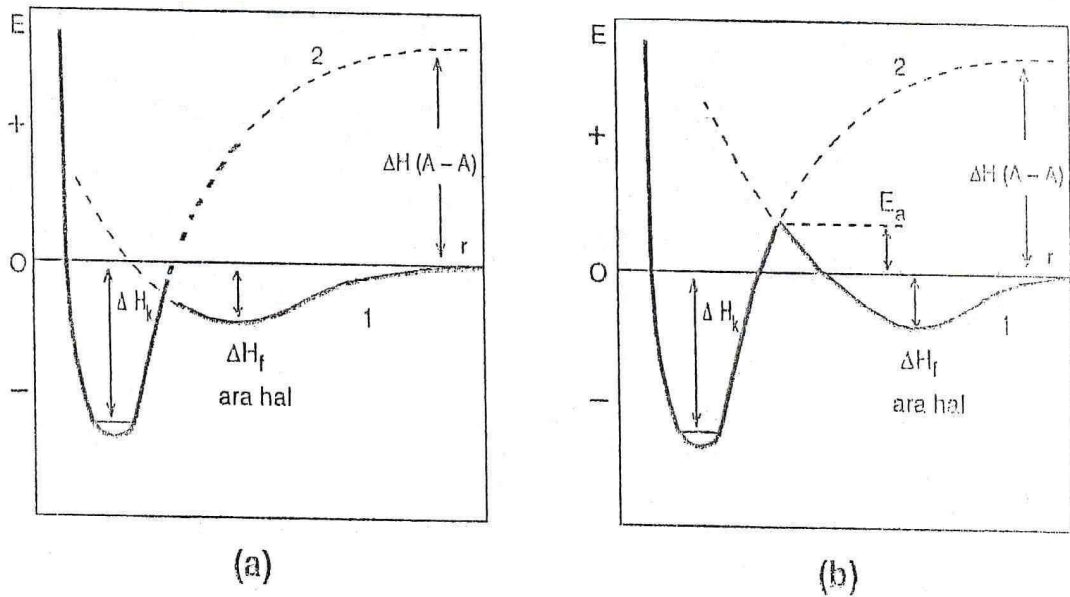
1.1.1 Adsorpsiyon olgusuna ilişkin bazı kavramlar

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorbent, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorbat adı verilir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli bir hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.1)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin, yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan, yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır.

Adsorpsiyon ısı -20 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ve yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu duruma, hidrojenin cam üzerinde atomlar halinde tutunması ve $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{cam})$ ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde artı işaretli olması yol açmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorplayıcı yüzeyine olan uzaklığı ile değişimi Şekil 1.2 a ve b'de şematik olarak çizilmiştir. Molekül adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun olduğu bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşması sırasında açığa çıkan ısı ΔH_f fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır.



Şekil 1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri
a) aktiflenmemiş kim. ads. b) aktiflenmiş kim. ads.

Fiziksel olarak adsorplanmış madde yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğinden potansiyel büyük ölçüde düşmektedir. Şekil 1.2a aktivasyon enerjisinin gerekmediği bir kimyasal adsorpsiyon, Şekil 1.2b ise E_a kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu bir kimyasal adsorpsiyon için verilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon ısıları ΔH_k şeklinde gösterilmiştir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Şekil 1.2a ve b'deki 1 yolu izlenerek gözlenen kimyasal adsorpsiyon 2 yolu izlenerek de gerçekleştirilebilir. Ne var ki 2 yolunun izlenmesi için adsorplanan maddenin A_2 şeklinde olup molekülün yüzeye temas sağlamadan önce $A_2(g) \rightarrow 2A$ denkleminde göre ayrıştırılması gerekmektedir.

1.1.2. Adsorpsiyonu etkileyen etmenler

Adsorpsiyonun büyüklüğü pH, adsorbentin yüzey özellikleri, sıcaklık ve adsorplanan ile çözücünün özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. pH, ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbentin yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engeller. Düşük pH'larda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından, yüzey negatif iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir.

Adsorplanan madde miktarı adsorbentin spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli ve ince taneli adsorbentlerin daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin artırılması, genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla etkileştirilip aktifleştirilmesiyle sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey, pozitif veya negatif iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi adsorpsiyon prosesinin ekzoterm veya endoterm oluşuna bağlı olarak değişir. Adsorpsiyon olayı ekzoterm ise sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da düşmektedir. Adsorpsiyon olayı endoterm ise sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da artmaktadır.

Adsorplanan maddenin molekül hacmi, çözücüye karşı ilgisi ve polaritesi adsorpsiyon etkinliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Mikro gözenekli katıların gözenekleri adsorplanan madde moleküllerini almayacak kadar küçük olduğu durumlarda adsorpsiyon etkiliği düşer. Özellikle sulu çözeltilerden adsorpsiyonda, kullanılan adsorbentın hidrofilik yada hidrofobik özelliği adsorpsiyonu pozitif veya negatif yönde etkiler. Adsorpsiyonda polaritenin etkisi “benzer benzeri çözer” prensibine dayanmaktadır. Örneğin, polar olmayan bir çözücünden polar bir çözünenin polar bir adsorbent tarafından adsorpsiyonu daha kolaydır.

1.1.3. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli gazın $\mu = \mu^0 + RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$ kimyasal potansiyele eşit olacağından sırayla

$$\begin{aligned}\mu_a &= \mu^0 + RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \\ \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) &= (\mu_a - \mu^0) / RT = \Delta G^0 / RT \\ \Delta G^0 &= RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -RT \ln K\end{aligned}\quad (1.2)$$

eşitlikleri yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabitleri ile adsorpsiyon denge basıncı arasında $K = \frac{1}{\left(\frac{p}{p^0}\right)}$ ilişkisi vardır. Buradaki ΔG^0 adsorpsiyon serbest entalpisini göstermektedir. Son iki bağıntı kullanılarak Gibbs- Hemholtz denklemi ile

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_n = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^0}{RT^2} = \frac{q_{iz}}{RT^2}\quad (1.3)$$

şeklindeki van't Hoff eşitliği bulunur. Buradaki ΔH^0 adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma ısısı çıkarılarak bulunur. adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entalpisi arasındaki

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S\quad (1.4)$$

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur.

1.1.4. Adsorplanan madde

Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle, mol ya da adsorplayıcının gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorplanan madde miktarı için genellikle $\frac{x}{m}$ oranı kullanılmaktadır. Buradaki m deneyde kullanılan adsorplayıcının kütesini, x ise bu kütlede adsorplanan maddenin kütesini, molar miktarını ya da normal koşullara indirgenmiş gaz hacmini göstermektedir.

Adsorplayıcının kütesindeki artma ya da adsorplayıcının kütesindeki azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözeltilen adsorpsiyon sırasında çözeltilenin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit hacim altındaki gazın basıncındaki azalmadan ya da sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki gazın hacminin azalmasından adsorplanan madde miktarına kolaylıkla geçilebilmektedir.

Biz genellikle bir gram katıda tutunan maddenin molar miktarını ya da normal koşullara indirgenmiş hacmini adsorplanan madde miktarı olarak alacağız ve sırayla $n \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right)$ ve $v \text{ (cm}^3\text{g}^{-1}\text{)}$ şeklinde göstereceğiz. Büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorplanan madde miktarı gaz ve buhar adsorpsiyonlarında sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine de bağımlıdır. Çözeltilerden adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı çözeltilenin derişimine bağlıdır. Gaz fazından adsorpsiyon sırasında basıncın işlevi ne ise çözeltilen adsorpsiyon sırasında da derişimin işlevi de odur.

Adsorplanan ve adsorplayıcı yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltilen adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Gaz fazından ve çözeltilen adsorpsiyon için adsorplanan madde miktarları denelsel olarak belirlenir ve sırayla

$$n \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) = f(p) \text{ ya da } n \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) = f\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (1.5)$$

$$n \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) = f(c) \text{ ya da } n \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) = f\left(\frac{c}{c^0}\right) \quad (1.6)$$

adsorpsiyon izotermi çizilir. Buradaki p denge basıncını, p^0 adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncını, p/p^0 değeri sıfır ile 1 arasında değişen bağıl denge basıncını, c çözültiden adsorpsiyon sırasında denge derişimini, c^0 ise aynı çözültinin doygunluk derişimini gösterir. Gaz adsorpsiyonunda yalnızca n - p izotermi çizilebildiği halde buhar adsorpsiyonunda n - p izotermi yanında n - p/p^0 izotermi de çizilebilmektedir.

Adsorplanan ve adsorplayıcı yanında basınç da sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izobarı denir. Deneysel verilerden yola çıkılarak

$$n \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) = n f(T) \quad (1.7)$$

adsorpsiyon izobarları kolaylıkla çizilebilir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında hacim de sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yine yalnızca sıcaklığa bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izokoru denir. Deneysel verilerden yola çıkılarak adsorpsiyon izokorları kolaylıkla çizilebilir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle $n_m \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right)$ ya da $v_m/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ olarak verilir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşit alınır. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan a_M olduğuna göre tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram katının sahip olduğu yüzeyin alanı

$$A = (v_m/22400)L_{aM} = n_m L_{aM} \quad (1.8)$$

eşitliğinden bulunur. bulunan değere özgül yüzey alanı denir. Molekül alanı literatürden bulunabildiği gibi kinetik gaz kuramından türetilen bağıntılardan da hesaplanabilir. Örneğin, bir azot molekülünün kapladığı alan için

$$a_M = 1,096(M/L\rho)^{2/3} \quad (1.9)$$

eşitliği türetilmiştir. Buradaki M molar kütle, L Avogadro sabitini, ρ ise sıvı azotun yoğunluğunu göstermektedir.

Adsorplayıcının örtülü yüzey kesri

$$\theta = n/n_m = v/v_m \quad (1.10)$$

olarak tanımlandığından çıplak yüzey kesri $(1 - \theta)$ olur. Yüzey tek tabaka ile kaplandığında

$\theta = 1$ olacağı açıktır.

Çok tabakalı adsorpsiyondaki tabaka sayısı yaklaşık olarak n/n_m oranından, bir tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak moleküllerin σ çarpışma çapına eşit varsayılarak adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı ise

$$t = (n/n_m) \sigma \quad (1.11)$$

eşitliğinden bulunur.

1.1.5. Adsorplayıcı katılar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları; kömürler, killer, zeolitler, ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler, ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan

gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü, özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok, gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklüğünün dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

1.1.6. Gözenekli katıların incelenmesi

Gözenekli katılar toz, granula ya da pelletlenerek şekillendirilmiş halde olabilir. Partikül büyüklüğü gözenekli yapıyı büyük ölçüde etkilememektedir. Bununla birlikte, toz halindeki gözenekli katılardaki partikül boyut dağılımının bilinmesi gerekmektedir. Partiküllerin küçülmesi sırasında ortaya çıkan dış yüzey alanı artışı gözeneklerin iç yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı yanında ihmal edilebilecek kadar küçük kalmaktadır. Katılar içinde yüzeye bağlantısı olan yani açık gözenekler çoğunlukta olduğu halde yüzeye bağlantısı olmayan yani kapalı gözenekler de bulunabilmektedir. Partikül boyutu küçüldükçe az da olsa yüzey alanındaki artış bu kapalı gözeneklerden bir kısmının açılmasından da kaynaklanmaktadır.

Çoğu katılarda makro, mezo ve mikro gözenekler birlikte bulunmaktadır. Bazı katılarda mikro gözenekler, bazı katılarda makro gözenekler, bazı katılarda ise mezo gözenekler çoğunluktadır. Mikro ve mezo gözenekler kimyasal işlem ve sıcaklıktan etkilendikleri halde makro gözenekler yüksek basınçtan etkilenmektedir. Yeterince yüksek sıcaklık uygulandığında partiküllerin birbirine bağlanarak sinterleşmesinden dolayı önce mikro gözenekler sonra da mezogözenekler ortadan kaldırılabilir.

Asit ve bazlarla işlenerek bir katı içindeki mikro ve mezo gözeneklerin sayısı ve dolayısıyla özgül yüzey alanı artırılabilir. Tozların hazırlanma yöntem ve koşullarının partiküllerin şekli ve boyutu yanında gözenekli yapısına da etkisi büyüktür. Gözenek yüzeylerindeki kimyasal özellikler, örneğin katıda doğal olarak bulunan ya da hazırlanması sırasında ortaya çıkan Bronsted ve Lewis asit merkezlerinin sayısı, zayıf bir baz olan n-butil aminin susuz ortamda yürütülen

adsorpsiyonundan bulunabilmektedir. Diğer taraftan, redoks tepkimeleri izlenerek yüzeydeki aktif merkezlerin sayılarına geçilebilmektedir. Metal tuzu çözeltilerine daldırılan bir katı yüzeyine dağılan metal iyonlarının sayısı hidrojen veya karbon monoksitin kimyasal adsorpsiyonu ölçülerek belirlenmektedir. Katı destekli katalizörlerdeki aktif merkezlerin sayısı bu yoldan bulunmaktadır.

1.1.7. Toplam özgül gözenek hacmi ve gözeneklilik

Bir adsorplayıcının bir gramı içinde bulunan mikro, mezo ve makro gözeneklerin hacimleri toplamına toplam özgül gözenek hacmi denir. Toplam gözenek hacminin, katının görünen hacmine oranı gözeneklilik olarak tanımlanmaktadır. Görünen hacim ile gözenek hacmi arasındaki farka gerçek hacim denir. Buna göre, katı kütlesinin görünen hacmine bölünmesiyle görünen yoğunluk, gerçek hacme bölünmesi ile gerçek yoğunluk bulunur. Görünen yoğunluğu gerçek yoğunluğuna eşit olan katılar gözeneksizdir.

Herhangi bir sıvı ile doyurulan bir katının tutabildiği sıvının hacmi toplam gözenek hacmine eşittir. Civa gibi ıslatmayan bir sıvıya zorla daldırılan katı ile yer değiştiren sıvının hacmi katının görünen hacmini vermektedir. Bir katının toplam özgül gözenek hacmi ve gözenekliliği helyum-civa yöntemiyle belirlenmektedir. Bu yöntem gereğince katı ile yer değiştiren helyum gazı ve civa hacimleri sırayla ölçülür. Atmosfer basıncı altında yapılan deney sırasında helyum gazı katıdaki tüm gözeneklere girebildiği halde civa hiçbir gözeneğe girememektedir. Buna göre, katının bir gramıyla yer değiştiren civanın hacmi, helyum gazının hacminden daha büyük olacaktır. Başka bir deyişle, yer değiştiren civanın v_{Hg} şeklinde simgelenen hacmi görünen hacme, yer değiştiren helyumun v_{He} şeklinde simgelenen hacmi ise gerçek hacme eşit olur. Buna göre, v ile simgelenen toplam özgül gözenek hacmi ve G ile simgelenen gözeneklilik sırayla

$$v = v_{Hg} - v_{He} = 1/\rho_{gö} - 1/\rho_{ge} \quad (1.12)$$

$$G = (v_{Hg} - v_{He})/v_{Hg} = v/v_{Hg} = v\rho_{gö} \quad (1.13)$$

eşitliklerinden bulunur. Buradaki ρ_{ge} ve $\rho_{gö}$ sırayla katının gerçek ve görünen yoğunluklarını göstermektedir.

Toplam gözenek hacmi, toplam gözeneklilik ve gözenekliliklerle katının G_k kesri arasında sırayla

$$V = V_{mi} + V_{me} + V_{ma} = V^l + V_{ma} \quad (1.14)$$

$$G = G_{mi} + G_{me} + G_{ma} = G^l + G_{ma} \quad (1.15)$$

$$G + G_k = G_{mi} + G_{me} + G_{ma} + G_k = G^l + G_{ma} + G_k = 1 \quad (1.16)$$

eşitlikleri yazılabilir. Buradaki v_{mi} , v_{me} ve v_{ma} sırayla özgül mikro-, mezo- ve makrogözenek hacimlerini, v^l özgül mikro- ve makrogözenek hacimlerinin toplamını; G_{mi} , G_{me} ve G_{ma} sırayla mikro-, mezo- ve makrogözeneklilikleri, G^l ise mikro- ve mezogözenekliliklerin toplamını göstermektedir.

1.1.8. Özgül yüzey alanı

Gözenekli yapıları ne olursa olsun tüm katıların özgül yüzey alanları azotun 77 K'deki adsorpsiyon izoterminden standart olarak kabul edilen BET yöntemi ile belirlenmektedir. BET doğrusunun eğim ve kaymasından elde edilen denklemlerin ortak çözümünden bulunan n_m tek tabaka kapasitesi $A = n_m L a_M$ eşitliğinde kullanılarak özgül yüzey alanına geçilir. Avogadro sabiti $L = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ve N_2 molekülünün adsorplandığı yüzeyde kapladığı alan $a_M = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ olarak verildiğine göre azot adsorpsiyonundan bulunan n_m ya da v_m şeklindeki tek tabaka kapasitesi ile

$$A/\text{m}^2\text{g}^{-1} = 97524(n_m/\text{molg}^{-1}) = 4,35(v_m/\text{cm}^3\text{g}^{-1}) \quad (1.17)$$

eşitliğinden hesaplanır.

Daha önce de denildiği gibi Langmuir, de Boer-Lippens, DRK, Harkins-Jura ve Kiselev denklemleri ile de azotun 77 K'deki adsorpsiyon izoterminden özgül yüzey alanına geçilebilmektedir. Bazı katılar için birbirileri ve BET değerleri ile uyuşan bu özgül yüzey alanları bazı katılar için ise birbirileri ve BET değerlerinden önemli ölçüde uzaklaşmaktadır.

Silindirik varsayılan gözeneklerin özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ve ortalama gözenek yarıçapı arasında

$$\langle r \rangle = 2v/A \quad (1.18)$$

eşitliği yazılabilmektedir.

1.1.9. Su arıtımında adsorpsiyon

Su, her işlemde kullanılan evrensel bir çözücüdür. Bu yüzden organik, inorganik, metalik, hidrokarbonik ve biyolojik bütün özellikleri içerdiğine inanılır. Gerçekte U.S'deki belediye sularında humik madde diye isimlendirilen 700 tür kirleticinin varlığı tespit edilmiştir. Bu humik maddelerin bazıları işleme sırasında özellikle klorlamada klorla birleşerek kanser yapıcı THM'leri oluşturur (Weber ve Smith,1986).

Kimyasal oksidasyon; ozonun(ozonasyon) permanganatın ve klordioksit gibi kimyasal reaktiflerin kullanıldığı yaygın bir işlemdir. Kimyasal oksidasyon, bir maddenin oksidasyon halini artırmak için elektronların uzaklaştırıldığı bir prosestir. Ozonasyon, trihalometanları (THM'leri) ve sentetik organikleri diğer karmaşık uygulamalarla ortamdaki daha kolay uzaklaştırabilmek için daha küçük moleküllere parçalar. Tat ve koku kontrolü için öncelikle permanganat oksidasyonu kullanılır. Bu THM'leri uzaklaştırmaz, ancak onları ara ürünlere indirger. Klordioksitle oksidasyon daha geniş bir uygulamaya sahiptir. Ayrıca su ve atık su endüstrisinde aktif bir dezenfektan olarak tat ve pis koku üreten organik maddeleri uzaklaştıran bir reaktiftir.

Bununla beraber adsorpsiyon, bütün organik karbonların özellikle biyolojik ve kimyasal kararlılığa sahip organik bileşiklerin uzaklaştırılması yönünde yüksek değer kazanmıştır. Deklorlama ve sualtı temizleme operasyonları için toksik THM'leri ve onların ara ürünlerini uzaklaştırmada kullanılır. Ayrıca THM üretiminde oluşan humik maddelerin eliminasyonu için kullanılır. Tekstil sanayiinden oluşan atık sularındaki boyar maddelerin uzaklaştırılmasında uygulanır. Boyar maddeler toksik olabilirler, ayrıca suyun doğal rengini bozan ve nehirlere döküldüklerinde su altı bitkilerinin ve phytoplanktonların fotosentez hızlarını etkileyen büyük organik moleküllere sahiptir.

1.1.10. Adsorpsiyon mekanizması

Bir adsorpsiyonun seçiciliği güçlü bir şekilde inframikro kristal yapısına bağlıdır. İnfamikro kristal yapı, yüzeydeki fonksiyonel organik gruplarla beraber

birbirine bağlı mikrokristalitlerden oluşur (Younge and Keinath, 1986). Adsorpsiyon; yüzey fonksiyonel grup atomlarının adsorbat moleküllerine elektronları verdiği yerde donör-akseptör kompleksleşme mekanizması tarafından meydana gelir. Adsorbent yüzeyindeki bu fonksiyonel grupların pozisyonu adsorbent/adsorbat bağ türünü belirler ve böylece prosesin kemisorpsiyon veya fizisorpsiyon olduğuna karar verir.

Fizisorpsiyonda, van der Waals ve fiziksel bağlar oluşturulur. Proses (tepkime) reversibledir. Sistem düşük adsorpsiyon ısısına sahiptir. Adsorbat polarizasyonunun muhtemel olmasına rağmen elektron transferinin oluşmamasıyla yürüyen ve seçici olmayan bir prosestir. Diğer taraftan kemisorpsiyon, yüksek enerji isteyen ve irreversible olan iyonik yada kovalent bağ oluşumunu içerir. Fizisorpsiyon daha düşük sıcaklıklarda oluşurken, geniş bir sıcaklık aralığında mümkün olan, yüksekçe bir seçiciliğe sahip bir prosestir. İrreversible oluşundan dolayı, fizisorpsiyonda multıtabaka (çok tabaka) ya rastlanırken; kemisorpsiyonda monotabaka (tek tabaka) gözlenir. Bir adsorpsiyon sisteminde, her iki tür adsorpsiyon da beklenir ve bu yüzden analizde her iki türün özellikleri görülür. Bununla beraber en çok adsorptif ayırma prosesleri fiziksel adsorpsiyona dayanır.

1.1.11. Adsorpsiyon kriterleri

Etkin bir adsorpsiyon için ilk adım, yüksek seçicili, yüksek kapasiteli ve uzun ömürlü bir adsorbent araştırmaktır. Ayrıca tonaj miktarda ve ekonomik fiyatla kullanılabilir olmalı. Adsorbentlerin seçiciliği ayırma faktörüyle tayin edilir ve 3 temelle ölçülür.

- 1) Denge çalışmaları,
- 2) Kinetik ve difüzyonel özellikler
- 3) Moleküler elek ayırımı.

Denge çalışmalarında bir ij karışımının ayırma faktörü i bileşeninin konsantrasyonunun (katı/sıvı) , j konsantrasyonuna (katı/sıvı) bağlı olarak belirlenir.

$$\alpha = \frac{Y_i / X_i}{Y_j / X_j} \quad (1.19)$$

Burada y, katı faz konsantrasyonu (yükü partikül); x ise (çözeltide) sıvı faz konsantrasyonudur. Ayırma faktörü(α) her bir adsorbat/adsorbent sistemine bağlıdır.

Aynı zamanda sistemin bileşiminin ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Bu yüzden proses koşullarına, mümkün olan en yüksek seçiciliği elde etmek için dikkatli bir şekilde karar verilmelidir. Adsorpsiyon, distilasyona göre daha ekonomik bir yöntemdir. Bunun yanında adsorpsiyon, distilasyondan yaygın bir şekilde daha yüksek bir ayırma faktörüne sahiptir.

Kinetik ayırmada seçicilik, mikrogözenek difüzyonunun oranıyla ölçülür ve türlerin moleküler çaplarındaki farklılıklara, dolayısıyla difüzyon hızındaki farklılığa bağlıdır. Moleküllerin karşılaştırıcı çapları söz konusu olduğunda, ayırma faktörü sadece sterik engel varlığında önemli olur (yani, moleküler çapların çok sayıda direk olarak karşılıklı etkileşime neden olan gözenek çaplarıyla mukayese edilebilir olduğu zaman). Bu yaklaşım sadece bidisperse iç yapıya sahip olan aktif karbon ve polidisperse iç yapıya sahip olan moleküler elek örneklerinde geçerlidir. Moleküler elek ayırma faktörü bağıl olarak geniş moleküler çaplarından dolayı belirli bir türün tamamen göz ardı edilmesine (hariç tutulmasına) dayanır. Bu faktör sıkı bir adsorbent iç yapısı gerektirdiği için sınırlı bir uygulamaya sahiptir. Bununla beraber ayırma faktörü için yapılan analizler, bir ayırma prosesi için bir adsorbentün uygunluğu hakkında bilgi verirken, ayrıca sistem kinetikleri ve dengesi hakkında da bilgi sağlamaktadır. Genel olarak, ayırma faktörleri çoğunlukla daha güvenilir ve teorik olarak sağlıklı sonuçlar veren denge çalışmalarına bağlıdır.

Yüksek seçicilik ve ayırma faktöründen başka, uygun bir adsorbent geniş bir yüzey alanına ve gelişmiş bir inframikrokristalin yapıya sahip olmalıdır. Prensip olarak her bir gözenekli katı bir adsorbent olabilir. Yaygın doğal adsorbentler; kül, bone char, talaş, fuller's earth, alüminyum oksit (boksit), charcoal, turba kömürü ve linyit'tir. Bazı adsorbentler doğaldır; ancak silika jel, aktif alumina, aktif karbon ve karbon moleküler elekler gibi adsorbentlerin infra yapılarını geliştirmek için işlenmiş adsorbentler de mevcuttur. Bunların yanında imal edilmiş adsorbentler de vardır. Alumina silikatlar veya zeolitler gibi. Bununla beraber endüstriyel adsorbentler de tonaj miktarda, esnek, uzun ömürlü, ekonomik olmalı ve kolaylıkla rejenere edilebilmelidir.

Bir katı maddenin adsorplayıcı olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki özellikleri taşıması gerekir.

1) Mekanik direnci ve termal kararlılığı iyi olmalıdır,

- 2) Metal tutma kapasitesinin yüksek olması için yüzey alanı mümkün olduğunca büyük olmalıdır,
- 3) Doğru ve kesin tayinlerin yapılabilmesi için partikül büyüklüğü üniform olmalıdır,
- 4) Kantitatif tayinler yapılabilmesi için adsorpsiyon ve elüsyon hızlı olmalıdır,
- 5) Kantitatif tayinlerde tekrar tekrar kullanılabilmelidir,
- 6) Adsorpsiyon kapasitesi büyük olmalıdır,
- 7) Kantitatif adsorpsiyon için pH aralığı geniş ve eser elementlerin hidroksitleri şeklinde çökmemesi için düşük olmalıdır,
- 8) Adsorplayıcı olarak kullanılan madde, modifikasyon, elüsyon ve diğer prosedürlerde kullanılan kimyasallar ucuz olmalıdır,
- 9) Girişim yapan iyonlar toplayıcı tarafından adsorplanmamalıdır ve
- 10) Kontaminasyon, madde kaybı olmamalıdır ve blank değerleri mümkün olduğunca düşük olmalıdır.

1.2. Adsorpsiyon Modeli ve Kütle Transferi

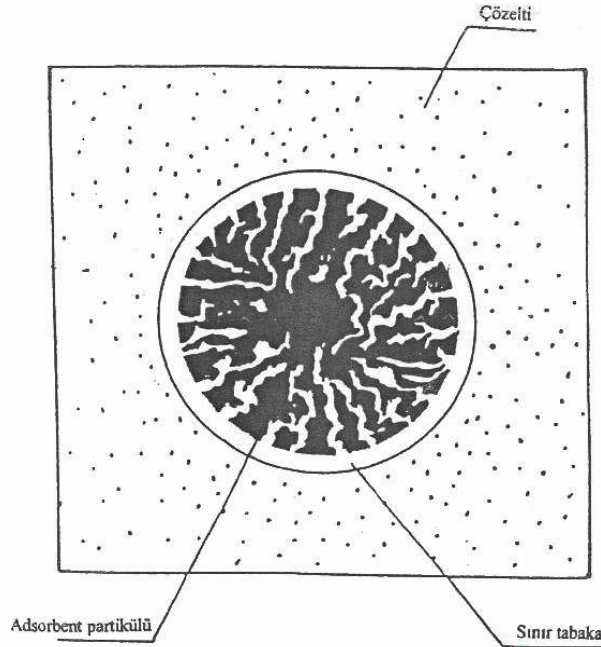
Endüstriyel amaçlar için kurulan adsorpsiyon kolonları deneysel temellere dayanır. Bu tür deneylerle elde edilen veriler deneyseldir ve o an yapılan deney altında belli sistem koşulları için geçerlidir. Diğer bir deyişle, adsorblayıcının performansının hatalı tahminine yol açabilecek herhangi bir sistem değişkenindeki herhangi bir sapma gibi sistem koşulları için geçerlidir. Adsorplayıcının performansını gösteren verileri elde etmek için kullanılan bu yaklaşım uzun ve zaman alıcıdır ve sistem şartlarındaki her bir değişim yeni bir deney oluşturmayı gerektirdiğinden yavaştır.

Bununla beraber ,endüstriyel atıkların ve atık sularının çeşitliliğinin,sayılarının ve boyutlarının kütleli gelişmesi;yüksek kalite dizaynı için kolaylığa, hıza ve becerikliliğe sahip daha modern bir yaklaşım gerektirir. Diğer taraftan yeni yaklaşım modern endüstrinin baş özelliği olan bilgisayar ve analiz destekli teorik temele sahip olmalıdır. Adsorpsiyon modeli matematiksel eşitliklerle adsorpsiyon prosesini tanımlar. Maddenin korunması ve kütle transferi temeline dayanır. Gelişmiş kısmi diferansiyel eşitlikler başlangıç ve sınır sistem koşullarıyla birleştirilir. Şekil 1.3

çözeltideki bir adsorbent partikülünün bir iskeletini gösterir. Temel olarak adsorpsiyon mekanizması ardışık üç basamakla tanımlanır:

1. Çözünen moleküllerin, adsorbent partikül yüzeyine çözeltilen dış kütle transferi,
2. Partikül iç yapısının da yardımıyla sorpsiyon sitelerine (bölgelerine) molekülün difüzyonu,
3. Bu sitelere difüze olan moleküllerin bu siteler tarafından tutulması.

Üçüncü adım ölçülemeyecek kadar hızlıdır ve bu nedenle hız belirleme adımlarını tayin edemez. Film transferi, adsorpsiyonun ilk birkaç dakikasını alırken; intrapartikül difüzyon adsorpsiyonun ana seyirini oluşturan birkaç saatten fazla sürede oluşur. Daha önceden de bahsedildiği gibi adsorbent gelişen iç yapısıyla ve geniş yüzey alanıyla karakterize edilen yüksekçe gözenekli partiküllerden ibarettir. Son olarak partikül boyunca serpilmiş kanallar ve gözeneklerden oluşmuş karmaşık bir şebeke içerir. Bu partiküllerdeki yüksek resistansı açıklar ve intrapartikül difüzyonu sorbentin iç yapısına bağlar. Literatür araştırmacıların adsorpsiyon mekanizmasının üç adımda gerçekleştiği konusunda hem fikir olduklarını ancak ikinci adım olan intrapartikül difüzyon modu konusunda farklı fikirlere sahip olduğunu gösterir.

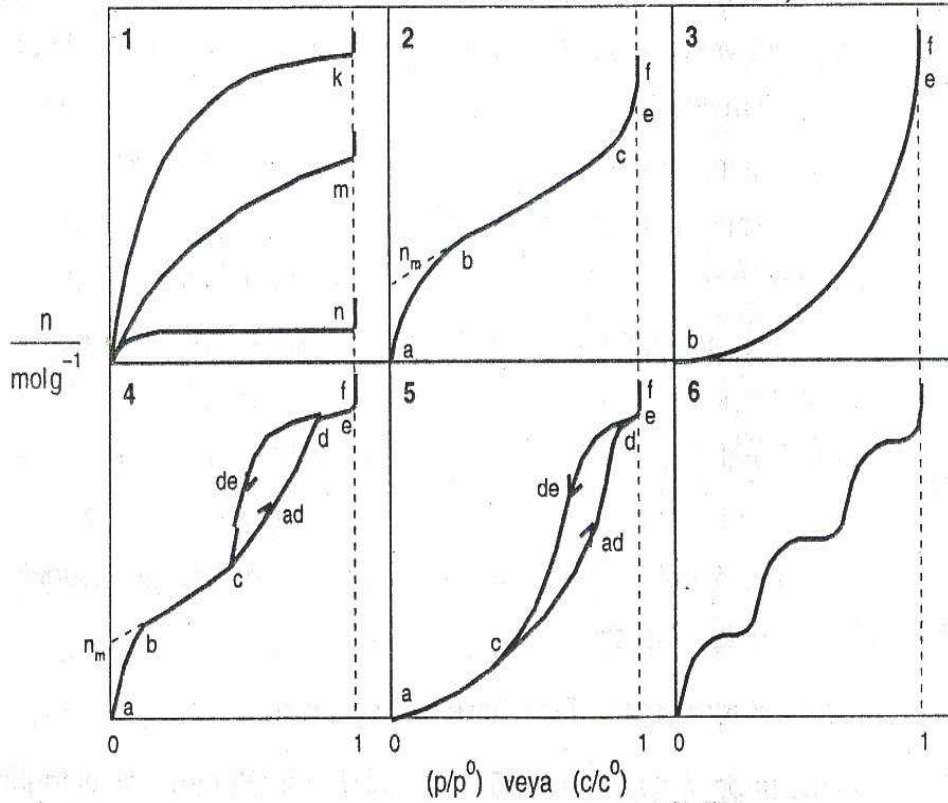


Şekil 1.3. Çözelti içindeki bir adsorbent partikülünün iskeleti

Proses hızını tahmin etme ve adsorpsiyon prosesini tanımlama için birkaç matematiksel modelleri veren farklı yaklaşımlarla infrapartikül difüzyonunu tanımlarlar.

1.2.1. Adsorpsiyon izotermi

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 1.4’de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izoterm türünün bazıları, çözümlenmiş adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p^0 bağımlı denge basıncını, c/c^0 ise bağımlı denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doymun buharın basıncını, c^0 ise doymun çözümlenin derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izoterm türü p/p^0 yerine p denge basıncını ve c/c^0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p^0=1$ ya da $c/c^0=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrisi dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme notasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm türlerini sırayla daha yakından incelemeye çalışalım.



Şekil 1.4. Adsorpsiyon izoterm türlerinin 6 karakteristik tipi

1. Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküller olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro- ve makro-gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerini farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe

uymaktadır. Bu izotermden de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan e kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Matematiksel olarak denge adsorpsiyon izotermiyle ifade edilir. Genel bir formül Erdös ve Jaeger tarafından (1956) aşağıdaki gibi önerildi.

$$q_s = \frac{KC_s}{A + BC_s^D} \quad (1.20)$$

Buradaki q_s (mg/gr) ve C_s (mg/lt) sırasıyla katı faz ve sıvı faz çözünen denge konsantrasyonlarıdır. K,A,B ve D izoterm sabitleridir. Yıllar geçtikçe birkaç araştırmacı bazı kabullere bağlı olarak birkaç izoterm önerdi. Bununla beraber hepsi Eşitlik 1.20'in basitleştirilmiş şekilleridir.

a- Langmuir izotermi : Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözüldüden adsorpsiyon için geçerli olan bu eşitlik ayrıca Langmuir tarafından homojenli adsorpsiyon için (1914) önerildi. Enerjik olarak aynı adsorpsiyon sitelerine benzer bir adsorbent yüzeyi kabul eder. Langmuir formülü eşitlik 1.20'deki $A=1$ ve $B=a_L$ alınarak elde edilir.

$$q_s = \frac{K_L C_s}{1 + a_L C_s} \quad (1.21)$$

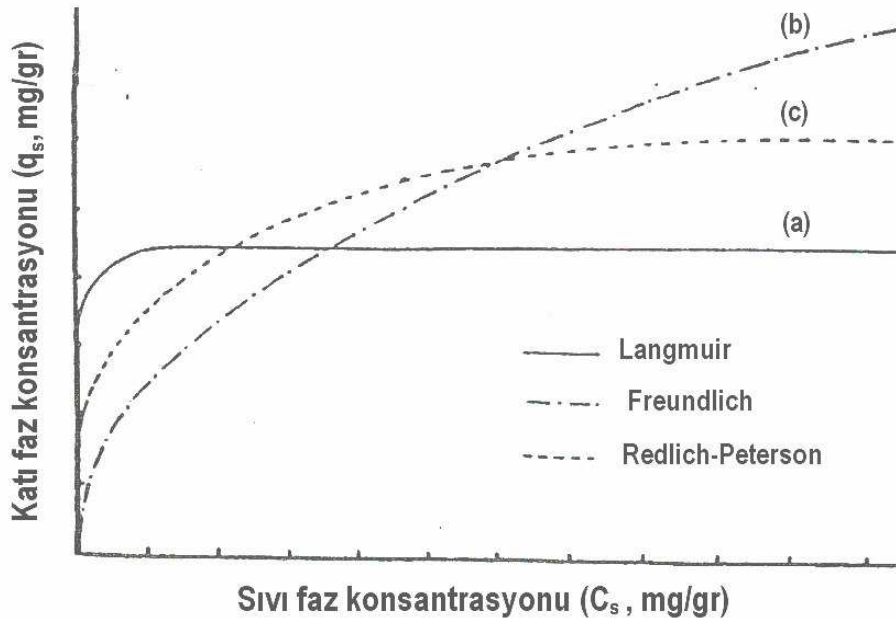
grafiksel olarak çizildiği zaman Langmuir izotermi enerji olarak aynı olan siteler tarafından ima edilen tek tabaka adsorpsiyonunu belirten bir "düzlük" e erişilir.

K_L (lt/gr) ve a_L (lt/gr) Langmuir sabitleridir. Değerleri sistemin fiziksel özelliklerine bağlıdır. K_L çözünenin adsorptifliğini yansıtır ve a_L adsorpsiyon enerjisine bağlıdır. (K_L/a_L) tek tabaka adsorbent kapasitesi olarak tanımlanır. K_L ve a_L eşitlik 1.21'in linerleştirilebilmesi ile bulunabilir.

$$\frac{1}{q_s} = \frac{1}{K_L C_s} + \frac{a_L}{K_L} \quad (1.22)$$

$\frac{1}{q_s}$ ve $\frac{1}{C_s}$ 'nin grafiğinde K_L ve a_L sırasıyla eğim ve y eksenini kestiği noktadan elde

edilir. Genel olarak Langmuir izotermi tam olarak denge davranışını tanımlamaz.(özellikle tek tabaka ötesine devam eden adsorpsiyonda heterojenli adsorpsiyon sistemleriyle) Bununla beraber pratik olarak önemli oluşunun nedeni matematiksel olarak uygun ve kolayca integral alınabilir olmasıdır. Son zamanlarda enerji dağılım fonksiyonları ve heterojenlilik terimleriyle birleştirilmesiyle heterojenli adsorpsiyon çalışmalarında da dahil edilmiştir. Bu çalışmaların pratik olarak hiçbir uygulaması yayınlanmamıştır. Şekil 1.5 (a) tipik bir Langmuir izotermi gösterir.



Şekil 1.5. a) Langmuir, b) Freundlich, c) Redlich-Peterson izotermelerini denge grafikleri

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşitlenerek Langmuir denklemine kolaylıkla geçilebilmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları sırayla

$$r_a = k_a(1-\theta)p = s_0Z = s_0(2\pi mk_B T)^{-1/2}(1-\theta)p = A_a \exp(-E_a/RT) \quad (1.23)$$

$$r_d = k_d\theta = [(\ln 2)/t_{1/2}]\theta = [A_d \exp(-E_d/RT)]\theta = (\ln 2/f_0) [\exp(-E_d/RT)] \theta \quad (1.24)$$

şeklinde yazılabilir. Adsorpsiyon hızındaki k_a adsorpsiyon hız sabitini, $(1-\theta)$ çıplak yüzey kesrini, s_0 çıplak ve temiz yüzeye çarpan moleküllerin yüzeyde tutunma olasılığını, Z moleküllerin birim zamanda birim yüzeye çarpma sayısını, k_B Boltzman sabitini, m moleküllerin kütlelerini, p gazın basıncını, A_a adsorpsiyondaki Arrhenius sabitini, E_a adsorpsiyon için aktivasyon enerjisini, R evrensel gaz sabitini, T ise mutlak sıcaklığı gösterir. Desorpsiyon hızındaki k_d desorpsiyon hız sabitini, θ örtülü yüzey kesrini, A_d desorpsiyon için Arrhenius sabitini, $E_d \equiv -\Delta H_a$ desorpsiyon için aktivasyon enerjisini, $t_{1/2} = \ln 2/k_d$ birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi yürüyen desorpsiyon için yarılanma süresini, $1/\tau_0$ ise adsorplanan tanecik ile katı yüzeyi arasında kurulmuş olan bağların titreşim frekansı ile hemen hemen aynı olan bir niceliği göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonlar için $\tau_0 \approx 10^{-4}$ s olarak verilmektedir. Buna göre, adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, çıplak yüzeye çarpan moleküllerin E_a aktivasyon enerjisine ya da daha fazlasına sahip olanlarından yüzeyde tutunabilenlerin sayısı adsorpsiyon hızını vermektedir. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile doğru orantılıdır. Birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi ilerleyen desorpsiyon sırasında yüzeyde titreşen adsorplanan-adsorplayıcı bağlarının E_d aktivasyon enerjisi ya da daha fazlasına sahip olanlarından kopabilenlerin sayısı desorpsiyon hızını vermektedir.

Denge konumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan K adsorpsiyon denge sabiti olmak üzere sırayla aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\begin{aligned}
Ka(1-\theta)p &= kd\theta \\
\theta/(1-\theta) &= (ka/kd)p = Kp \\
\theta &= Kp/(1+Kp) = n/n_m = v/v_m \\
\frac{p}{n} &= \frac{1}{Kn_m} + \frac{p}{n_m} \text{ veya } \frac{p/p^0}{n} = \frac{1}{Kp^0 n_m} + \frac{p/p^0}{n_m}
\end{aligned} \tag{1.25}$$

çözümlenenden adsorpsiyon için p denge basıncı yerine c denge derişimi alınır. Deney verilerinden son eşitliğe göre çizilen p/n-p ya da c/n-c doğrusunun eğim ve kaymasından sırayla 1/nm ve 1/knm niceliklerinin değerleri bulunur. Bu şekilde elde edilen iki basit denklemin ortak çözümünden k sabiti ve nm tek tabaka kapasitesi bulunur. Tek tabaka kapasitesi kullanılarak (1.25) eşitliği ile adsorplayıcının özgül yüzey alanına geçilir.

b- Freundlich izotermi : Heterojenli yüzeylerdeki dengeyi tanımlar ve bundan dolayı tek tabaka kapasitesini yansıtmaz. Matematiksel olarak;

$$q_s = a_F C_s^{b_F} \quad \text{ile ifade edilir.} \tag{1.26}$$

burada a_F (lt/gr) ve b_F birer Freundlich sabitleridir. a_F adsorbent kapasitesini ifade eder. Kapasite yükseldikçe değeri büyür. b_F heterojenlilik faktörüdür. Değeri 0 ve 1 arasında değişir. Yüzey heterojenliliği arttıkça b_F 'nin değeri 0' a yaklaşır. Bu izoterm doğruluğundan dolayı yaygın bir şekilde tavsiye edilir. Heterojenli adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izoterminden daha doğru sonuçlar verir. Doğru ve matematiksel olarak uygun olmasına rağmen, Freundlich izotermi düşük yüzey kaplamada Henry kanunuyla birleşmemesi ve bu nedenle $q \rightarrow 0$ olarak dengeyi tanımlamada başarısız oluşu ve termodinamik olarak kararsız olması bir dezavantajdır. Bununla beraber bu problem 0 konsantrasyonuna verinin extrapolasyonu ile aşılar (Fritz and Schlünder,1981). Freundlich sabitleri Eşitlik.1.26'nın linerizasyonu ile bulunur.

$$\log q_s = \log a_F + b_F \log C_s \tag{1.27}$$

a_F ve b_F sırasıyla eğim ve y noktasını kestiği noktadan bulunabilir.

c- Redlich-Peterson izotermi : Bu hem Langmuir ve hem de Freundlich izotermelerinden çok daha genel bir formüldür.

1.20 eşitliğindeki $A=1$ ve $D=\beta$ alınarak elde edilir.

$$q_s = \frac{K_j C_s}{1 + b_j C_s^\beta} \quad (1.28)$$

K_j, b_j ve β ile isimlendirilen 3 sabite sahiptir. Redlich-Peterson izoterminin grafiksel çizimi eğride devamlı bir yükselişten sonra bir “düzlüğe” erişildiğini gösterir. Bu izoterm heterojenlilik faktörü β ‘yı içerdiğinden heterojenli yüzeyler için dengeyi tanımlar. Düşük yüzey kaplamalarında Henry kanununa uyar ve bu nedenle termodinamiksel olarak kararlıdır. Bununla beraber üç izoterm sabitlerinin bulunmasındaki uygunsuzluktan dolayı Freundlich ve Langmuir izotermi gibi yaygın ve pratik bir uygulamaya sahip değildir.

d- Tempkin izotermi : Tempkin ve Pyzhev adsorbat/adsorbent ilişkisini doğrudan etkilemeyen bazı parametreleri incelemişlerdir. Bu ikili bütün moleküllerin adsorpsiyon ısılarının her tabakada q_e ile lineer bir şekilde değiştiğini ortaya koymuşlardır, eşitlikler şunlardır;

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A C_e) \quad (1.29)$$

Bu eşitliğin lineer formu;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (1.30)$$

bu eşitlikte

$$B = \frac{RT}{b} \quad (1.31)$$

ise, q_e karşı $\ln C_e$ çizilirse A ve B sabitleri bulunabilir.

e- Toth izotermi : Varsayım olarak quasi-Gaussian enerji dağılımını kullanır. Bir çok sitelerin adsorpsiyon enerjisi adsorbentten ve maksimum adsorbent enerjisinden düşüktür, eşitlik ise;

$$q_e = \frac{K_T C_e}{[a_T + C_e^t]^{1/t}} \quad (1.32)$$

şeklinde ifade edilebilir.

f- Lagergren adsorpsiyon kinetiği : Adsorbent üzerinde boyar maddelerin adsorpsiyon kinetiği Lagergren tarafından aşağıdaki formül ile ifade edilmiştir.

$$\begin{aligned} q_e - q_t &= q_e \cdot e^{-k_{ads} \cdot t} \\ \ln(q_e - q_t) &= \ln q_e - k_{ads} \cdot t \end{aligned} \quad (1.33)$$

q_t ; t zamanında adsorbe edilmiş madde miktarı (mg/gr)

q_e ; denge zamanında adsorbe edilen madde miktarı (mg/gr)

k_{ads} ; adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir.

Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki boyar maddelerin k_{ads} değerleri zamana karşılık, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin grafiğe geçirilmesiyle doğruların eğimlerinden hesaplanır. Grafiklerin liner olması yukarıdaki denklemin uygulanabilirliğini gösterir. (Lagergren, 1898).

Yukarıda açıklanan bu formül birinci dereceden hız denkleminde türetilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)^n \quad (1.34)$$

Eşitlikte n yerine 1 yazılıp integrali alındıktan ve başlangıç şartı $q_t=0$, $t=0$ sağlandıktan sonra denklemin logaritması alınır aşağıdaki şekle döner.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (1.35)$$

Adsorpsiyon denge kapasitesi üzerine kurulu olan 2.dereceden hız denklemi ise aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.36)$$

İntegrali alındıktan s ve başlangıç şartı $q_t=0$, $t=0$ sağlandıktan sonra denklem aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (1.37)$$

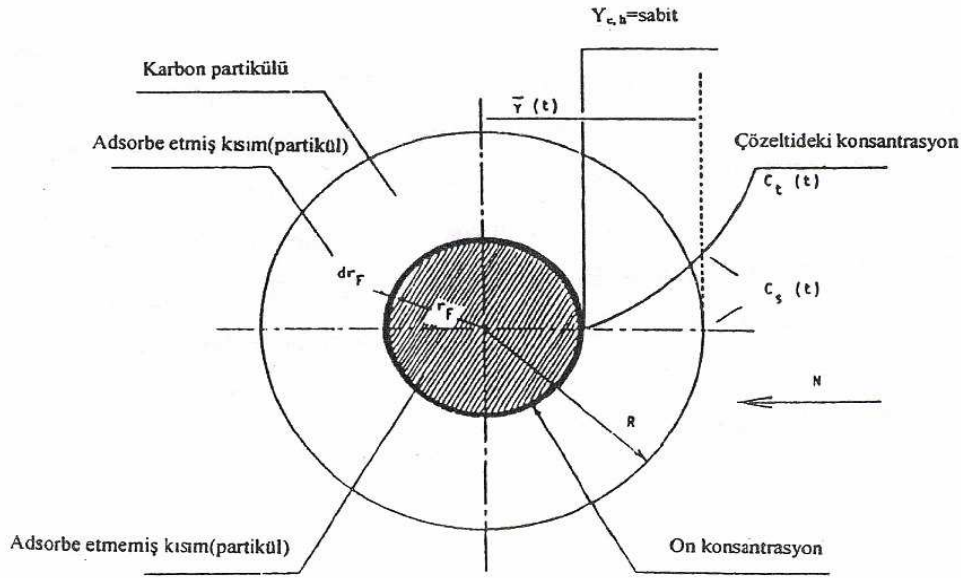
Buna denk olarak;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.38)$$

Bu eşitlikte t/q_t 'ye karşı t grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden q_e , kaymasından ise k_2 hesaplanabilir.

k_1 ve k_2 sırayla 1. ve 2. derece hız denklemlerinde adsorpsiyon oran sabitleridir.

1.3. Adsorpsiyon Kinetikleri İçin Model



Şekil 1.6. Adsorpsiyon sistemlerine uygulanabilen sıkıştırılmış çekirdek modeli

Adsorpsiyonda materyallerin transferi genel olarak tepkime vermemiş, küçültülmüş çekirdek modeliyle tanımlanır (Levenspiel, 1972)

Buna göre, adsorpsiyon (reaksiyon) bölgesi, adsorbentin dış yüzeyinden başlayan ve merkezde saklı bulunan tepkime vermeyen bölgeye doğru hareket eden bir ön kısım oluşur. Adsorbe edilmiş bölge (ön konsantrasyon ile isimlendirilen) belli bir hızla hareket eder. Şekil 1.6 modelin kavramlaştırılmış bir diyagramını gösterir ve adsorpsiyon hızını kontrol eden, sınır tabakada dış rezistansı ve intrapartikül rezistansı diye isimlendirilen iki rezistansı açığa vurur. Diğer taraftan, denge adsorbe olan faz ve sıvı faz konsantrasyonu arasındaki ön konsantrasyonda oluşur.

1.3.1. Film-gözenek difüzyonu modeli

Bu model partikülün içinin her yerinde sıvı-dolu gözenekler yolu ile oluşan intra partikül difüzyonu tanımlayan Spahn ve Schlünder (1975) tarafından önerildi. Buna göre adsorpsiyon adsorbat moleküllerinin alındığı sorpsiyon sitelerine gözenek difüzyonu ile izlenen film kütle transferi olur.

1.3.2. Film-katı difüzyonu modeli

Bu teorik olarak en çok onaylanan modeldir (Weber and Mathews, 1976). Film Katı Difüzyonu Modeli'ne göre, intra partikül difüzyon umulan yüzey mekanizması tarafından oluşur. Adsorbat molekülleri adsorbent partiküllerinin içinde dış tabaka yüzeyinde ve gözenek duvarlarında bir siteden diğerine yüzey göçü sayesinde difüze olur. Bu model değişmez bir iç yapı ile adsorbenti homojenli bir adsorbent olarak kabul eder. Bu yüzden “ Film- homojenli” model diye de çağrılır. Adsorpsiyon radyal yönde ve benzer adsorpsiyon enerjilerine sahip aynı radyal pozisyondaki sitelerde oluşur. Bununla beraber, bu model heterojenli adsorpsiyon sistemlerinde de başarıyla uygulanmıştır.

1.3.3. Film-dallanmış gözenek difüzyonu modeli

Film- Gözenek ve Film- Katı Difüzyonu Modellerinin her ikisi de adsorpsiyon hızını sorbentin iç yapısıyla ilişkilendirmeden yapısal olarak adsorbenti homojen kabul eder. Bununla beraber Beck ve Schultz (1970) katı partiküllerde difüzyonun gözenek çapıyla difüze olan partiküllerin moleküler çapının oranına bağlı olduğunu

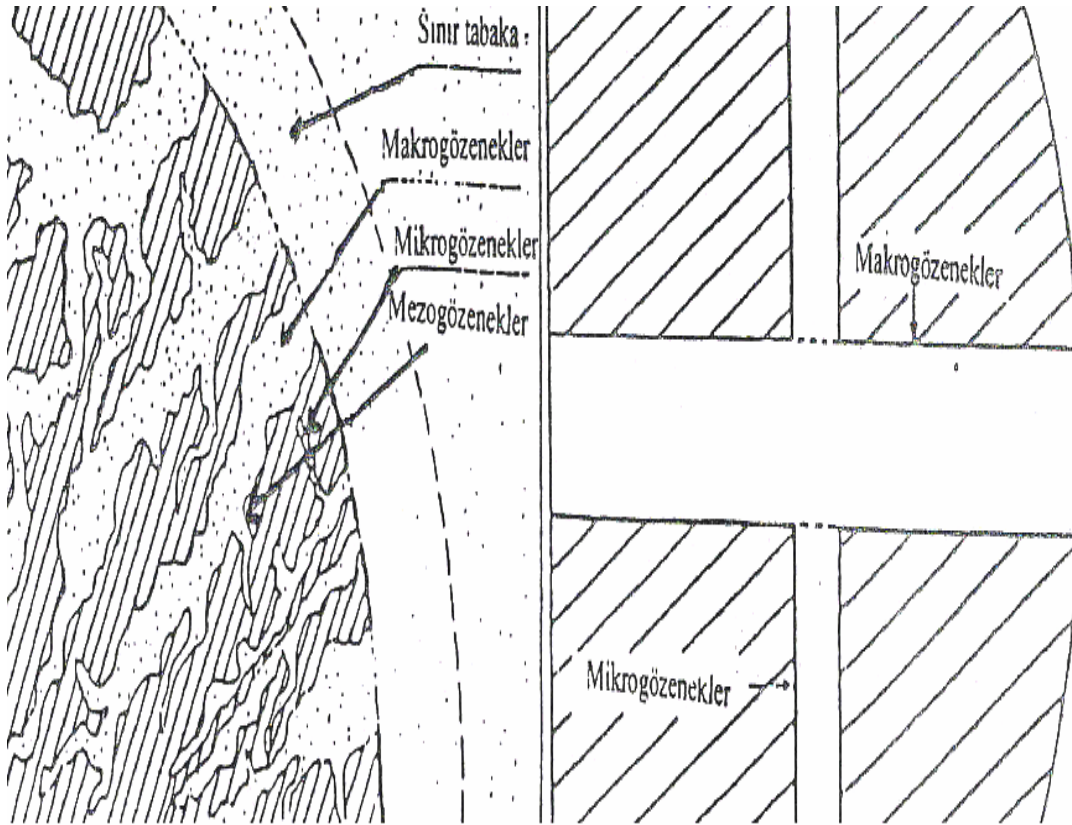
buldu. $\frac{d_{molekül}}{d_{gözenek}}$ oranı daha büyüdükçe adsorbat molekülleri ve gözenek duvarları

arasındaki çok sayıda doğrudan etkileşmeler difüzyon hızını kontrol eder. Bu yüzden bu etkileşmeler dengeye yavaş yaklaşımdan sorumlulardır. Böylece bahsedilen modeller çok sayıda doğrudan etkileşmelerin etkisini ihmal ettikleri için belli bir zaman aralığında adsorpsiyon kinetiklerini tanımlamada başarısız olurlar. Diğer taraftan sorbentin iç yapısını da içine alan bir modelin kinetik dadasını çıkarmak için 180 dakika gibi bir zaman aralığına ihtiyaç duyulur. Dallanmış-Gözenek Difüzyonu Modeli karbon molekülünün detaylı bir açıklamasına bağlıdır. Aktif karbon polidispers bir yapılı (yani partikülün içi boyunca serpilmiş geniş boyutlu

gözeneklerden oluşmuş bir ağ şebekesi) partiküllere sahiptir. Dallanmış- Gözenek Modeli, bu boyut dağılımını işgal edilmiş iki bölgeyi $d_p \geq 2$ nm olan yerde makro gözenek bölgesi ve $d_p < 2$ nm olan yere mikro gözenek bölgesi diye isimlendirilen iki aralığa yaklaştırır. Mikro gözeneklerde çok sayıda ve doğrudan karşılıklı etkileşimler önemliyken; makro gözeneklerdeki difüzyon başlıca katı difüzyonuyla tanımlanır. Böylelikle mikro gözenek difüzyonundan onlar sorumludur.

1.3.3.1. Teorik temel

Şekil. 1.7 karbon partiküllerinin bu model tarafından tarif edildiği yapıyı yansıtır. Makro gözenekler partikül içine giren baş giriş yoludur. Mikro gözenekler ise partikül boyunca bir ağ oluşturmak üzere dallanmıştır. Dallanmış- Gözenek Modeline göre difüzyon için 3 rezistans tanımlanır ve adsorpsiyon hızı 4 parametreyle ölçülür.



Şekil 1.7. Karbon partikül yapısı

1) Sınır tabakaya geçen Dış Kütle Transferi: Dış Kütle Transferi Sabiti tarafından ölçülür. k_f (cm s^{-1})

2) Makro Gözenek Difüzyonu: katı difüzyonuyla oluştuğu açıklanan makro gözenek difüzyonu katı diffusivity $D_s(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$ ile ölçülür.

3) Mikro Gözenek Difüzyonu: İç kütle transfer sabiti $k_b(\text{cms}^{-1})$ ile ölçülür.

4) Makro Gözenek / Mikro Gözenek Oranı

1.4. Endüstriyel Kirleticiler

Çoğu ülkelerde endüstriyel proseslerden oluşan atıklar her seferinde artan miktarlarda üretiliyor ve zehir(toksik) içerebiliyor.Bu nedenle bunları önemsemek mümkün değil. Öyle ki bunlar, ev lağım pisliğinden daha da güçlü ve tehlikelidir. Kısaca; endüstriyel kullanım ve ev için suyun tüketimi; nehirlerin kaliteli birer su kaynağı olarak varlıklarını sürdürebilmeleri için yeterli miktardan daha fazla atık bulundurduğu şu günlerde,bu tehlikeli atıkları içinde barındırmaması için, endüstri ve evlerden atılan suların temizlenerek dışa bırakılması çok önemlidir.

Atık suları işleme endüstrisinde kullanılan teknolojik gereçler, hala arıtma ve saflaştırma için başlıca izlenen yol olan mikrobiyoloji, biyokimya ve kimya anlamında bir hayli ilerleme kaydedilmesine rağmen atıkların kompleksliliğindeki değişimlere ayak uyduramamıştır.

1.4.1. Kirleticiler

Atık sular doğal su sistemlerine potansiyel bir tehlike oluşturur. Bu atık sular ya mikrobiyal aktiviteyi yükselterek deoksijenasyona neden olan organik maddeler içerir ya da sistemlerdeki çeşitli hayat formlarına direkt olarak toksik etkisi olan materyaller içerir. Bu yüzden bu atıkların işlenmesi çok fazla önem taşır. Proses suları Çizelge 1.4.1’de gösterildiği gibi kompleks kimyasal karışımlarla yüklü ağır kirleticileri içerebilir.

Kimyasallar çevreye çok önemli (hayati) proseslerden salınır. Bu kimyasalların etkisi hemen gözlenmeyebilir. Ve bunlar kompleks olabilir.

Çizelge 1.1. Spesifik endüstriyel kirleticiler

Parametreler	Otomobil San.	İnorg. Kimya Sanayii	Organik Kimya Sanayii	Metal Sanayii	Plastikler ve Sentetikler	Petrol Rafine Sanayi	Çelik	Tekstil
pH	-	x	x	-	x	x	x	x
Asılı Katılar	x	x	x	x	x	x	x	x
Yağ	x	-	x	x	x	x	x	x
Kadmiyum	x	x	-	-	-	x	x	x
Bakır	-	-	-	-	-	x	-	-
Nikel	x	-	-	-	-	-	-	-
Demir	x	x	-	-	x	x	x	-
Çinko	x	-	-	-	-	-	-	-
Kurşun	x	-	-	-	-	-	-	-
Civa	-	-	-	-	-	-	-	-
Arsenik	-	-	-	-	-	-	-	-
Kalay	x	-	-	-	-	-	x	-
Kadmiyum	x	-	-	-	-	-	-	-
Kalsiyum	-	-	-	-	-	-	-	-
Flor	-	x	-	-	-	-	-	-
Siyanür	-	-	-	-	-	-	-	-
Klor	x	x	x	-	-	x	x	-
Sülfat	x	-	-	-	x	x	x	-
Amonyak	x	-	x	-	x	x	x	-
Sodyum	-	-	-	-	-	-	-	-

1.4.1.1. Organik kirleticiler

Biyolojik küçülme ve toksiklik, atık suyun biyolojik işlenmesi sırasında ve doğal çevrede organik maddelerin davranışı belirleyen iki temel kriterdir. Bu iki kriteri kullanarak organik maddeler 4 gruba ayrılabilir.

- Biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmayan maddeler,
- Biyolojik olarak parçalanabilen ve toksik olan maddeler,
- Biyolojik olarak parçalanamayan ve toksik olmayan maddeler,
- Biyolojik olarak parçalanamayan ve toksik olan maddeler

İkinci grup bileşikler sorunlu iken; birinci grup bileşikler sorunlu değildir ve yeterli seyreltmeden sonra biyolojik prosesler tarafından bertaraf edilebilirler. Üçüncü grup bileşiklerin özellikle de dördüncü grup bileşiklerin bertaraf edilmesi sınırlıdır veya tamamen imkansızdır.

Renkli organik maddeler atık sulara yüklü bulunan bütün organiklerin sadece küçük bir bölümünü oluşturur. Bununla beraber yüksek derecede renkli oluşları nedeniyle kolaylıkla ortaya çıkarılabilirler. Nehirlerin ve suların estetik değerini azaltır. İlaç endüstrisinden oluşan atık kaynakları mycelium, filtratlar ve yıkamalardan yayılır ve bunlar antibiyotikleri veya diğer aktif maddeleri içerebilir. Bu yüzden bu maddelerin düşük konsantrasyonları bile önemli etkilere sahip olabilir.

Sulu atıkların büyük bir kısmı, tekstil, deri ve çamaşırhane içeren kumaş sektörü tarafından boşaltılır. Kirler, boyar maddeleri, asılı katıları, sülfid, krom, bulanıklık (çamurluluk), bazlık ve organik katıları içerir.

Çizelge 1.2. Tipik endüstriyel atıklar

Kimyasal madde endüstrisi	İçeriği	Bileşikler ve karakteristiği
Asitler	Yıkama suları	Düşük pH
Deterjanlar		
Nişasta	Evaporasyon, yıkama	Nişasta
Patlayıcılar	TNT saflaştırma ve yıkama,	TNT, organik asitler, alkol, asit, yağ ve sabunlar
Böcek ilaçları	Yıkama, saflaştırma	Organikler, benzen, zehirli asitler
Fosfat	Yıkama, yoğunlaştırıcı atıklar	Asılı katılar, fosforlu bileşikler, silika, flor, killer, yağlar, düşük pH
Materyal endüstrisi		
Kağıt		Büyük katılar, asırı yüksek pH
Fotoğrafik ürünler		Bazik organik ve inorganik indirgeyici reaktifler
Çelik	Pişirme, yüksek derecede fırınlarda yıkama, mavi gazlar	Asit, fenol, kok, yağ
Metal kaplama	Temizleme ve kaplama	Metaller, asit
Demir dökümü	Çeşitli	Kum, kil, kömür
Yağ		Sodyum klor, sülfür, fenol, yağ
Plastik	Yıkama,	Asılı katılar, değişebilen pH
Cam	Parlatma, temizleme	Asılı katılar

1.4.1.2. İnorganik kirleticiler

Doğal inorganik kirleticiler başlıca suda sertliğe neden olan +2 değerlikli metal tuzlarıdır(Sr^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi) metal tuzlarıdır. Su dağıtım boruları ve tankları su sertliğine neden olan kireç miktarının tortulanmasından dolayı kireç tabakası oluşumuna yatkındır. Bazı tuzlar, nitratlar ve fosfatlar gibi biyolojik gıdalardır(besinlerdir). Bu tuzlar taze su (kaynak suyu) göllerinde ve barajlarda alglerin gelişmesine yardım eder.

Ekosistemler pH değişimine duyarlıdır ve asitlerin veya bazların tümü ekolojik dengeyi yok edebilir. Bu herhangi bir aquatik hayatı yavaş yavaş öldürür. Asılı duran katılar alüvyon problemlerine neden olabilir. Katılar balık yumurtlama yerlerinde yerleşerek balık neslini azaltacaktır. Süspansiyonlar fotosenteze engel olur ve suyun derinliklerinde ışık yoğunluğunu azaltır.

Radyoaktif atıklar farklı bir tür problemdir ve nehirde herhangi bir gözle görülür değişiklik olmadan aquatik hayatı direkt olarak etkiler. Balık radyoaktif izotopu bünyesinde biriktirecek ve bünyesinde radyoaktif madde bulunan balık insanlar tarafından yenilebilir. Bu izotop kümülatif (giderek artan) bir etkiye sahip olabilir. Endüstriden gelen inorganik kirleticiler çeşitli anyonik ve katyonik bileşiklerden oluşur.

1.5. Adsorbent Karakterizasyonu

Atık suların arıtılması artan bir problemdir. Atık sulardan kirleticilerin ayrılmasında kullanılan temel proseslerden biri gözenekli katı adsorbentleri kullanmaktır.

Su arıtımında gözenekli katıları faydalı kılan özellikleri, iç adsorptif yüzeylerin kimyasal ve fiziksel yapısı,yüksek gözeneklilik ve yüzey alanını içerir. Bu bölüm gözenekli katıları başlıca karakterize eden metotları tanımlar ve bazı yaygın kullanılan adsorbentler için şekillerle örnekler verir.

1.5.1. Toplam yüzey alanı

Bu belki de atık su arıtımında kullanılan bir adsorbentin faydasını belirlemek için yapılan en bilgilendirici testlerden biridir. Yüzey alanı gram başına metrekare olarak ifade edilir ve B.E.T metoduyla ölçülür (Brunnauer et al. 1938).

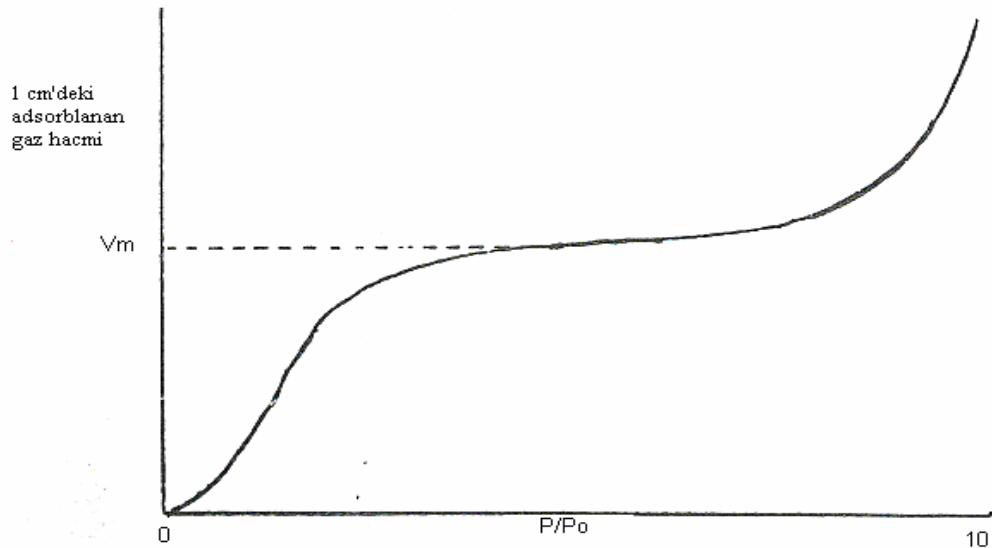
1.5.1.1. B.E.T teorisi

Bir gaz, bir katının yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe olduğu zaman (kondense olduğu zaman) Şekil 1.8'de gösterildiği gibi adsorbe olan miktar P/P_0 oranının artışıyla değişir. B.E.T eşitliği, katı yüzeyini bir sıvıyla tek tabaka halinde kaplamak için gerekli gaz hacmi V_m 'in ölçümünü vermek için geliştirilmiştir.

$$\text{Eşitlik,} \quad \frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m} + \frac{(c-1)x}{v_m} \quad (1.39)$$

ile verilir. Burada x bağıl basınç $\frac{P}{P_0}$ burada P gazın basıncı; P_0 adsorbent tutulduğu kap sıcaklığındaki doymuş buhar basıncıdır. V_m , sistem sıcaklığında adsorbent üzerinde tek tabaka oluşturmak için gerekli gazın hacmidir. C ise bir sabittir. Böylece x 'e karşı çizilen $\frac{x}{v(1-x)}$ grafiği lineerdir ve eğim $\frac{c-1}{v_m}$ 'yi verir. y eksenini kestiği nokta ise $\frac{1}{v_m}$ 'yi verir.

Grafikten bu değerlerin tayini(belirlenmesi) V_m 'nin hesaplayabilen iki aynı eşitliği verir. Grafik ancak $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.3$ aralığında lineerdir.



Şekil 1.8. Gaz basıncına karşı (P/P_0) adsorplanan gaz hacmi

Eşitlik 1.21 Langmuir adsorpsiyon izoterminin multi tabaka adsorpsiyonu için uygulanmasının genelleştirilmiş şeklidir. Teori gaz fazı ve yüzey arasındaki dinamik molekül transferini içeren adsorbe olmuş materyal ve gaz arasındaki dengenin kurulmasına dayanır.

B.E.T metodu katı yüzeyinde tek tabaka halinde adsorbe olan gazın hacmi için bir değer verir. Adsorbe olmuş gazın(adsorbat) bir molekülünün yüzey alanı, yoğunluğundan ve moleküler ağırlığından hesap edilebilir. Bu katının toplam yüzey alanı bu veriler kullanılarak hesap edilebilir.

1.5.2. Aktif karbon

Aktif karbonlar (genelde karbonlar) en eski ve yaygın bir şekilde kullanılan adsorbentlerdir. Gerçekte saflaştırmada karbonun bilinen ilk kullanımlarından biri Mısırlılara kadar dayanmaktadır. Bununla beraber adsorbent olarak karbon ve aktif karbonların bir adsorbent olarak rolü ve gerçek modern tarihçesi 18.yy'dan itibaren başlamıştı.

Aktif karbon için artan bir pazar trendi vardır. Bu belki de kömür ve turba kömürü, linyit, hindistan kabuğu, tahta ve diğer karbon içerikli materyaller gibi ham materyallerden elde edilen aktif karbon kullanımı ve yapımında gün geçtikçe yaygın bir ilginin var olmasıyla gösterilir.

Aktif karbon çok sayıda karbon içerikli başlangıç maddelerinden elde edilen yüksek kapasiteli maddelere verilen addır. Aktif karbon diye anılan adsorplayıcı odunun, hindistan cevizi kabuğunun, ayçiçek çekirdeği kabuğunun, şeftali çekirdeğinin, odun talaşı, odun kömürü, balık, lignin, petrol koku(zifti), kemik, pirinç kabuğu, karbon siyahı, ağaç fosili, polimerik madde vb. gibi başka türen organik ham maddelerin fiziksel ya da kimyasal aktiflenme yollarıyla karbonize edilmesiyle elde edilir. Aktivasyon genellikle hem yüzey alanını büyütme ve ham de yüzey oksitlerini arttırarak aktif kömür elde etmek için uygulanır.

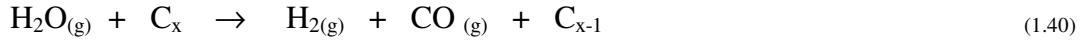
Karbon aktivasyonunda elde edilen aktif karbonun kimyasal ve adsorplama özelliklerini etkileyen değişkenler;

- a) Başlangıç maddesinin doğası,
- b) Aktivasyon ortamının bileşimi,
- c) Aktivasyon süreçlerinin sıcaklığı ve süresidir.

Karbonize edilen başlangıç maddesi gözenek büyüklük dağılımı, yüzey alanı ve kimyasal etkinliğini değiştiren aktifleşme yöntemleri kabaca iki gruba ayrılır

Kimyasal aktivasyon; Genellikle karbonize edilmemiş bitkisel kökenli karbonlu hammaddelere uygulanır. Bu hammaddeler ilk önce $ZnCl_2$, H_3PO_4 veya H_2SO_4 gibi su çekici ve oksitleyici etkisi olan kimyasal maddelerle karıştırılarak muamele edilir. Daha sonra uygun yüksek sıcaklık aralığında ve sürede karbonlaştırılır. Aktifleyici madde fazlası yıkanarak uzaklaştırılır. bu süreç karbon iskeletinin aromatikleşmesi yanında gelişmiş bir gözenek yapısı ve yüzey alanı ile sonuçlanır.

Fiziksel aktivasyon; Genellikle karbonize edilmiş malzemenin kısmi gazlaştırılmasından ibarettir. Fiziksel aktivasyon süreci de karbonize edilmiş malzemenin geniş yüzey alanı ve moleküler boyutta bir gözenek yapısı elde etmek için uygulanır. bu süreç için kullanılan gaz aktifleyiciler; su buharı, karbondioksit, azot gazı v hava ya a bunların bileşimidir. Gazlar tane içlerine kadar difüzyonlanır. Bu sırada gözenek çeperlerindeki karbon atomları



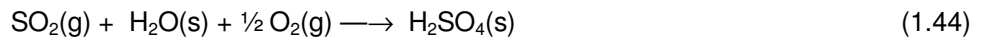
reaksiyonlarına göre yanarak uzaklaşır ve buralarda makro gözenekler oluşur. Karbon ile su buharı ve karbondioksit arasındaki reaksiyon endotermik, oksijen ile olan reaksiyon ise ekzotermiktir.

Aktif karbonun en başta gelen kullanım alanı, içme ve kullanma suyu elde etmek üzere kirli sularda organik ve anorganik safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır ve bu konuda rakipsiz bir adsorplayıcıdır. İçme suyu eldesinde adsorplayıcı olarak kullanılan aktif karbonun işlevi şunlardır;

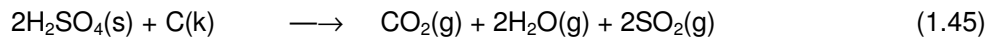
- 1) Mikroorganizmalar için beslenme maddesi olarak katkısı olan veya tat ve kokuyu bozan çözülmüş organik safsızlıkların adsorpsiyonu,
- 2) Suya mikrop öldürücü olarak aşırı miktarda katılan klor ve ozon, aktif karbon üzerinde Cl^- ya da O^{2-} ye dönüşürler,
- 3) Çözülmüş Fe^{+2} ve Mn^{+2} , aktif karbon üzerinde katalitik olarak oksitlenir ve çözülmemiş oksit ya da hidroksit olarak ayrılır,
- 4) Katı atıkların uzaklaştırılması için mekanik süzgeç görevini görür ve
- 5) Atık sulardaki eser miktarlarda bulunan metal iyonlarının geri kazanımıdır.

Bunlar adsorplanabilen bir organik ayıraçla kompleksleştirilir. Bu kompleks aktif karbon tarafından kolaylıkla adsorplanır. Aktif karbon ile silikajen türü adsorplayıcılar arasındaki en büyük fark aktif karbonun hidrofobik karakterinden ileri gelir. Bu özelliğinden dolayı teknikte kömür gazında bulunan benzen kalıntılarını uzaklaştırmada seçici olarak aktif karbon kullanılır. Aktif karbonlar reçinelerin, gliserinin, parafin ve vazelinin, meyve sularının, şeker şerbetinin rengini giderme de, bira, şarap, şıra ve yemeklik yağların tat, koku ve renk giderilmesinde de kullanılır.

Pestisit, herbisit, insektisit vb. gibi toksik maddelerin kontrollü uygulaması gerek sağlığa gerekse ekonomiye fayda sağlar. Ancak bunların gelişi güzel kullanılması çevreye kirlenme kaynağı oluşturabilir. Aktif karbon bu tür toksik maddelerin uzaklaştırılmasında da başarılı bir adsorplayıcıdır. Aktif karbonların en önemli kullanım alanlarından biri de üretim tesislerinde açığa çıkan karbon tetra klorür, metil etil keton vs. gibi organik çözücülerin adsorpsiyon yoluyla geri kazanılmasıdır. Atık gazlar içindeki organik çözücü buharları aktif karbon balonu içinden geçirilip adsorplanır, sonra desorplanarak kıymetli maddeler ele geçer. Çözücü geri kazanımı kağıt, sentetik elyaf, patlayıcı madde, folye, sentetik deri, lastik ve asbest sanayilerinde uygulanır. Hava kirliliği açısından en önemli kirlilik bileşeni kükürt dioksit gazıdır. Baza gazından kükürt dioksitin uzaklaştırılması çok zordur. Adsorpsiyonda tersinmez durumlar oluşabilir. Bu amaçla aktif karbon kullanılabilir.



Sülfirik asit tutmuş olan aktif karbonun dejenerasyonu, su ile yıkayıp 500°C'nin üstünde ısıtılarak yapılır. Isıtma sırasında sülfirik asit ile aktif karbon arasında bir reaksiyon oluşur, tekrar kükürt dioksit gazı meydana gelir.



Aktif karbon farmakolojide de iyi bir adsorbent olarak kullanılır. Bu amaçla sindirim sisteminde bağırsak gazlarının adsorpsiyonunda, oral yolla alınan mantar zehirlerinin adsorpsiyonunda, dispepsi (hazımsızlık) ve diyarede (ishal) aktif karbon kullanılır.

1.5.2.1. Aktif karbon üretimi

Granüllü aktif karbonlar(GAC) atık su işlemede yaygın bir şekilde kullanılır. Çoğu karbonlu materyaller gözeneklidir ve $10 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'lık bir iç yüzey alanına sahiptir. Aktivasyon prosesi iç yüzey yapısını büyük bir biçimde genişletir ve karbonlar $1800 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'lık bir iç yüzey alanı kazanır.

Aktivasyon prosesi iki belirgin fazdan oluşur. 1.faz, yada karbonizasyon fazı, havasız ortamda $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta karbon kaynağının ısıtılmasını içerir. Bu karbonize edilmiş char daha sonra $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de buharla ya da asit veya asit tuzlarıyla kimyasal işlem tarafından aktifleştirilir. Aktivasyon prosesi esnasında yeni adsorbent karbonlarının özellikleri özel affiniteli karbonların üretimi kontrol edilebilir ve geliştirilebilir. Aktivasyon prosesi yüzey alanını artırır ve gözenekliliği geliştirir.

1.5.2.2. Adsorbent olarak aktif karbon

Aktif karbon belki de endüstride en geniş kullanılan adsorbentlerden biridir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi sadece toplam yüzey alanıyla değil, aynı zamanda iç gözenek yapısı ve gözenek yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplarıyla da belirlenir. Karbon yüzeyleri adsorpsiyon kapasitesini belirleyen bir gözenek boyutuna, apolar ve polar adsorbatlarla karşılıklı etkileşmelerini etkileyen kimyasal bir yapıya ve diğer moleküllerle olan kimyasal reaksiyonun türünü belirleyen aktif sitelere sahiptir (Bansal et al.,1988). Örneğin, küçük gözenekli karbonlar geniş adsorbat moleküllerini yakalayamayacak ve geniş gözenekli olanları ise küçük adsorbat moleküllerini alıkoymayacaktır. Yüzey gruplarının elektriksel yükü hedef moleküllerin karbon yüzeyindeki adsorpsiyonunu çoğaltabilir yada engelleyebilir. Sorbat molekülleri karbon yüzeyiyle aynı elektrostatik yüke sahipse itme gerçekleşecek ve böylece adsorpsiyon prosesi inhibe olacaktır. Bununla beraber, eğer moleküllerin yükü karbon yüzeyinin taşıdığı yükün tersiyse adsorpsiyon çoğalacaktır. Bu nedenle aktif karbonun adsorpsiyon davranışı sadece yüzey alanına bağlı yorumlanamaz. Kullanımı atık arıtımı, içme suyu arıtıma, çözücü geri kazanma, hava arıtımı, renk giderimi, metal madenleri arıtımı ve bir çok genel ev uygulamaları gibi alanlara ayrılabilir.

İçme suyu standartlarında EC direktifi sudaki kirleticilerin seviyesi konusunda sıkı kısıtlamalar koyar. Bazı su otoriteleri kimyasal işleme proseslerinin bir kısmı olarak aktif karbon kullanıyor. Toz ve granüllü aktif karbon renk,koku,tat gideriminde kullanılır. Aktif karbon adsorpsiyon sistemleri, su kaynakları ve atmosfere gaz yayılımını azaltma konusunda yapılan mücadelede baş rolü oynar. Bazı organik bileşikler aktif karbon üzerine adsorbe olabilirler. Fenol gibi organik maddelerin düşük konsantrasyonları aynı yolla kendilerini açığa vurabilirler. Karbon adsorpsiyonu tüm organikleri çekmemesine rağmen,istenmeyen bileşenleri uzaklaştırmak için etkili bir yöntem olarak ortaya çıktı. Fenollerin,klorfenol ve nitrofenollerin uzaklaştırılması iyi bir şekilde yapılandırılmıştır. Granüllü karbonla fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu tamamen hızlıdır;yaklaşık bir saatlik bir temasla %60-80'lik bir adsorpsiyon gerçekleşir.

Furusawa ve Smith (1973) aktif karbon üzerinde benzen adsorpsiyonunu incelemişlerdir ve sadece 3 saatlik bir temastan sonra dengeye ulaşıldığını gözlemişlerdir. Benzen-Su sistemlerini kullanarak desorpsiyonun azaltılmış bir sürücü kuvvetle meydana geldiğini kaydettiler. Mckay ve Al-Duri (1991) granüllü aktif karbon üzerine temel renklerin adsorpsiyonunu incelemiş ve tekli ve çoklu karışımlarında 3 farklı temel boyar maddeler için adsorbent karbonun yarışmalı doğasını ortaya koymuştur.

Aktif karbonlar şeker ve alkol gibi üretime estetik bir anlayış vermek için kullanılan renksizleştirme ürünlerinde kullanılır. CFC'ler ve organik çözücüler aktif karbon üzerinde adsorbe edilebilirler. Birkaç endüstri atmosfere karışan hidrokarbon çözücüler kullanır. Aktif karbonlar endüstriyel çözücülerin çoğunu adsorbe etmede etkilidir.

1.6. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasallarla veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtmadır.

1.6.1. Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanır. Kimyasal oksidasyon serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin diğer bir deyimle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanır.

Başlıca kullanımlar arasında,

- Organik bileşiklerin giderilmesi
- Dezenfeksiyon
- Renk giderilmesi
- Siyanür giderilmesi
- Sülfür giderilmesi
- Amonyak giderilmesi
- Demir ve mangan giderilmesi sayılabilir.

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyar madde giderili

1.6.1.1. H₂O₂-Fe(II) tuzları (Fenton ayırıcı)

Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici yada toksik atık suların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir. Atık suların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H₂O₂ kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır. KOİ, renk ve toksisite

giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar.

1.6.1.2. Ozon

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Strickland ve Perkins (1995) tarafından yapılan çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atık sularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, vat boyar maddesi içeren atık su için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atık su arıtma tesisinin yükü azalmaktadır.

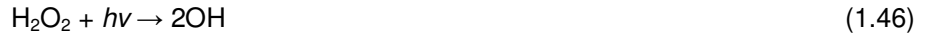
Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaşı proseslerinden kaynaklanan atık sularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olankütle transferidir. Azo boyar madde içeren atık suların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon **azalması** ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir.

Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ile %87 oranında düşürebildiği ve atık suyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ile 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte

azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atık suyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir. Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir.

1.6.1.3. Fotokimyasal yöntem

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar.



Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Başka bir çalışmada civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım önerilmiştir. Ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve daha etkili bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır. Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır. Genellikle, pH 7 olduğunda, UV radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi söz konusudur. Boya içeren atık suların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

1.6.1.4. Sodyum hipoklorit (NaOCl)

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl⁻ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının

kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metalkompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır.

1.6.1.5. Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar.

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmakta idi ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle kaplanmış titanyum elektrodlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır.

Tekstil boyarmaddesi içeren atık sularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı belirlenmiştir. Pelegrini tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Blue 19 boyar maddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında

mineralizasyon sağlanmıştır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Naumczyk tarafından yapılan çalışmada tekstil atık sularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir.

1.6.1.6. Permanganat ile kimyasal oksidasyon

Güçlü bir oksijen maddesidir. Fe^{+2} , Mn^{+2} , CN^- , fenoller ve diğer tad ve koku oluşturan maddelerle reaksiyona girer. Başlıca kullanım alanları proses suyu hazırlanması (alg kontrolü, organik madde giderme, Fe^{+2} , ve Mn^{+2} giderme), Endüstriyel atıkların arıtılması ve içme suyu arıtımıdır.

1.6.1.7. Klor ile kimyasal oksidasyon

Klor, H_2S , NO_2^- , Mn^{+2} , ve Fe^{++} yi kolaylıkla oksitler. Oksitleme gücü pH ile artar. Klor en yaygın olarak dezenfeksiyonda kullanılır. Klorun dezenfeksiyon verimliliği pH'ın azalması ile artar. Oksidasyon verimi ise pH'ın artması ile artar. Siyanür arıtımı, renk arıtımında hipokloritle oksidasyon yapılır.

1.6.2. Enzim kullanımıyla arıtım yöntemi

Enzimlerin atık su arıtımında kullanımı kavramı 1930'lara dayanır. Bununla beraber ancak 1970'lerde endüstriyel atık sularındaki hedef kimyasal bileşiklerin seçimli olarak uzaklaştırılması için en uygun maddeler oldukları anlaşıldı. Bunlardan en önemlisi ligninolitik enzimlerdir. Lignin degradasyonu ligninin spesifik olmayan yanışından dolayı enzimatik yanma olarak anılır. Biyokimyasal araştırmalar iki hem peroksidazının lignin degradasyonu ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Peroksidazlar, yaygın substrat spesifikliğine sahip enzimlerdendir. Bazı araştırmacılar kara turptan elde edilen peroksidazların sulu karışımlarından fenol ve diğer aromatik kirleticilerin uzaklaştırılmasında yararlanılabileceğini ortaya koymuşlardır.

MnP'lar : Hidrojen peroksit oksidoredüktaz Mn^{2+} , Mn^{3+} , ara redoks çifti olarak kullanılarak fenolik substratlar üzerinde tamamen bir fenol oksidaz gibi davranır.

Lakkazlar (Lac), Benzendiol : O₂ oksidoredüktaz geniş bir substrat spesifikliğine sahip gerçek bir fonol oksidazdır. Bu enzim ile fenolik bileşikler ve fenolik lignin alt birimleri ya radikallerden tek elektron çekilerek yükseltgenir veya polimerizasyona yada depolimerazasyona uğrarlar.

LIP diarilpropan : oksijen, hidrojen peroksit oksidoredüktaz için uygun substratlar, fenolik olmayan metoksiller için uygun substratlar, fenolik olmayan metoksiller ve lignin alt birimleridir. Genelde, moleküler oksijen katyon radikalleri ile çok yavaş reaksiyon verir. Radikal katyonlar oksijenle hemen reaksiyon veren diğer radikallere kolayca dönüşürler.

1.6.3. İleri koagülasyon ile arıtım

Çoğu arıtma tesisinde bulanıklığı arıtmak için kullanılan kimyasal koagülasyon işlemi, optimize edildiği zaman bulanıklığın yanı sıra dezenfeksiyon yan ürünlerini oluşturun organik maddelerin de arıtımını sağlamaktadır. Bu prosesin, aktif karbon adsorpsiyonuna göre avantajları;

1. İlk yatırıma gerek olmaması yada çok az miktarda olması
2. Proses maliyetine çok az bir artış getirmesi
3. Proses detaylarının iyi bilinmesi

olarak belirtilmektedir. Bu amaçla, hem aliminyum hem de demir tuzları etkin olarak kullanılabilir.

1.6.4. Membran filtrasyonu ile arıtım

Etkin ama pahalı bir diğer seçenek olan membran filtrasyonu sık uygulanmamaktadır. Bu teknoloji ile, %75'den daha fazla organik karbon giderimi elde etmek için molekül ağırlıkları 200-500 detan arası olan organikleri tutabilen özellikle membran içeren nanofiltrasyon cihazlarının kullanımı gerekmektedir. Çoğu uygulamada, membran bozulmasını önlemek amacıyla ön arıtma gerekli olmaktadır. Buda maliyeti arttıran bir diğer unsur olarak ortaya çıkmaktadır. Membran sistemlerinin hali hazırda atık sudan boyayı uzaklaştırmada, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi çok iyi avantajları

vardır. Şu anda ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri olarak ultrafiltrasyon, ters osmoz, gaz ayırma ve elektrodializ sayılabilir.

1.6.5. pH ve nötralizasyon ile arıtım

Endüstriyel atık sular, kullanılan prosese göre asidik veya bazik karakter gösterir. Bu atıklara boşaltım işlemi yapılmadan yada diğer arıtım yöntemleri kullanılmadan önce nötralizasyon işlemi yapılması gerekir. Bir biyolojik arıtım ünitesindeki optimum pH 6.5-8.5 arasındadır.

1.6.6. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde flokleştirme ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen flokleştirme ile çözülmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Yapılan başka bir çalışmada asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir.

Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle flokleştirme maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir.

1.6.7. Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boya için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların

adsorbsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boya-katyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin katyonların varlığıyla bozunması engellenebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerinde yoğunlaşmakta ve proses üzerine pH'ın, sıcaklığın ve hidrolizin etkileri araştırılmaktadır. Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj maliyettir.

1.7. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. 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 atıksudan 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.

1.7.1. Aerobik yöntem

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki bir çok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri

biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun 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. Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir. Atıksudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişler ve azo boyar madde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır. Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur. Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganeze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir. Ancak beyaz küflerin, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4.5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır.

1.7.1.1. Aerob aktif çamur

Aerob aktif çamur, insan faaliyetleri sonucu gelişen doğal biyolojik süreçtir. Kanalizasyon ve herhangi bir organik atığın belirli bir süre havalandırılması, içerdiği organik maddelerin indirgenmesi ve yumaklanmış çamur oluşumuyla elde edilir. Aerob aktif çamur, içerdiği mikroorganizmalarla organik atıkları, CO₂, su ve enerjiye dönüştüren havalı (aerobik) biyokimyasal bir süreçtir. Bu proses sırasında mikroorganizmalar hem kendi enerjilerini hemde sentez gereksinimlerini karşılarlar.

Arıtılan atık suyun niteliği, kullanılan biyolojik arıtma sistemi ve çalışma koşullarına göre çok geniş bir dağılım gösteren bu mikroorganizma karışımı genelde dört ana grupta toplanır. Bunlar; topaklaşmayı sağlayan mikroorganizmalar, saprofitler, diğer canlılarla beslenen organizmalar ve zararlı organizmalardır. Topaklaşmayı sağlayan mikroorganizmalar en önemli mikroorganizmalardır. Çünkü bunlar atık sudan aktif çamurun ayrılmasını kolaylaştırırlar. Saprofitler organik maddelerin parçalanmasını sağlar. İki tür olup birincil saprofitler doğrudan organik maddelerin parçalanmasını, ikinciller ise birincil saprofitlerin ürettiği metabolitlerin yükseltgenmesini sağlarlar.

Aerob aktif çamur içerisinde diğer mikroorganizmalarla beslenen organizmaların çoğunu bakterilerle yaşamını sürdüren protozoalar oluşturur. Aerob aktif çamur içerisindeki organizma popülasyonu, sadece çok geniş ekolojik organizma grupları tanımı ile ifade edilebilecek kadar karışıktır. Bunlar çoğunlukla bakteriler protozoalar (Sarcodina, Mestigofona, Öglena, Silomonas, Oi komonas, Siliset-Paramecium, Tetrahimena, Verticelle, Glaucomo, Espistile) metozoalar ve mantarlardır. Güneş ışığının varlığında algler de bulunur.

1.7.2. Anaerobik yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler.

Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir. Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtımın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksite dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani

azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağıını indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır.

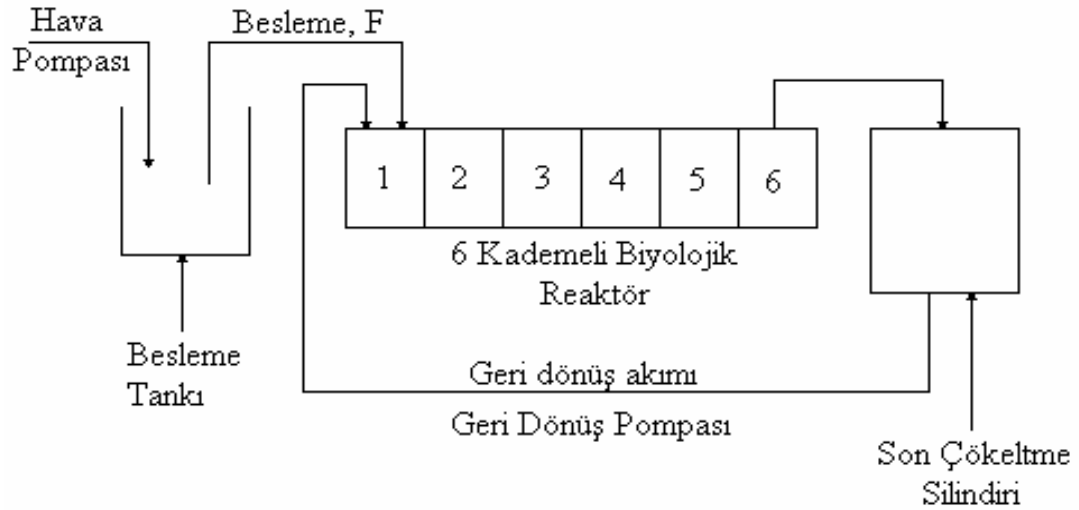
Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır. Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmıştır. Sponza tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleşebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağılı olarak %23 ile %78 arasında değışen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceğı belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOİ'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır. Azo bağıının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir.

Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değılken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşimin halkasının açılması ve hidrosilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir.

1.7.2.1. Anaerob aktif çamur

Anaerobik aktif çamur prosesleri mikrobiyolojik olarak karmaşıktır. Ortamda az miktarda mantar ve protozoa bulunmasına karşın, proses bakteri aktivitesine bağılı olarak ilerler. Bu işlemden ortamda bulunan bakteriler üç grupta toplanır. Bunlar; hidrolitik, fermantasyon yapabilen ve metanojenik bakterilerdir.

Anaerobik aktif çamurun üremesinden sonra ortamdaki metanojenik organizmaların miktarı oldukça fazladır. Bu türler saf kültür içinde üreyemez. Fermentasyon yapan organizmaların üremesi işleminden sonra ortaya çıkan metan gazı varlığında son ürün olarak ortaya çıktıkları düşünülmektedir. Atık suların biyolojik yollardan arıtılmasında bazı üstünlükleri nedeni ile sürekli karıştırırmalı biyolojik reaktörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Tek kademeli biyolojik reaktörlere göre çok kademeli biyolojik reaktörler arıtım için daha kullanışlıdır. Çünkü bir kademeden diğerine geçiş olduğu için mikroorganizmalar toksik ortama uyum sağlamakta ve böylelikle toksik madde mikroorganizmalara şok etkisi yapmamaktadır. Çok kademeli biyolojik reaktör şeması Şekil.1.9' da görülmektedir.



Şekil 1.9. Çok kademeli biyolojik reaktör şeması

1.7.3. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, çeşitli bileşenlerin (organik, inorganik, metal iyonu, vb.) biyolojik kökenli malzemeler tarafından (biyokütle, biyopolimer vb.) ortam pH'ına bağlı olarak aktif yada pasif alınımı olarak tanımlanır. Pasif alınımlar, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşirken, aktif alınımlar ise, kirleticinin hücre içine alınımı şeklinde olup, kovalent bağ oluşumu, yüzey çöktürme, redoks reaksiyonları, hücre zarında stoplazmaya taşınım ve stoplazmadaki protein, lipit gibi yapılara bağlanma şeklinde olur.

Tekli organik kirleticilerin mikroorganizmalarla biyosorpsiyonu konusundaki çalışmalar ise oldukça yeni olup, literatürde *R. arrhizus* ve aktif çamurla fenol ve türevlerinin biyosorpsiyonu ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Bilindiği gibi endüstriyel atık sular ise çok sayıda ağır metal iyonunu ve organik kirleticiyi bir arada içermektedir. Literatürde çoklu metal iyonu karışımıyla ilgili yeterli sayıda biyosorpsiyon çalışması bulunmasına karşın, organik kirletici ve metal iyonu bir arada içeren atıksuların biyosorpsiyonla arıtımı üzerine araştırmalar oldukça yenidir. Mikroorganizmanın ve adsorplanan bileşenin türü, mikroorganizmanın yüzey özellikleri ve yapısındaki bileşenler biyosorpsiyonu etkileyen parametrelerdendir. Ayrıca adsorpsiyonu etkileyen bütün parametreler biyosorpsiyonu da etkilemektedir. Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütle için spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu tez projesinde bize rehberlik yapan bilimsel çalışmaların literatüre geçmiş olanlarının bir kısmını aşağıda özet olarak açıklayacağız.

Kadirvalu ve ark., (2000), fındık kabuğu ve ağaç talaşından elde ettikleri aktif karbonla boya endüstrilerindeki atık sulardan boyar madde giderme çalışmışlardır. Çalışmalarında 60 dakika sonunda adsorpsiyon dengesine ulaştıklarını ve sudaki toplam boya madde, kimyasal oksijen, biyolojik oksijen, toplam katı ve toplam sertliğe ilişkin sırasıyla %100, %56, %35, %60 ve %36 lık bir giderme sağladıklarını ifade etmişlerdir.

Yamada ve ark., (2003), taş kömürü külünü adsorbent olarak kullanarak sulu ortamdan rodamin ve metil mavisi gidermeğe çalışmışlardır. Çalışmalarında 30-60 dakika sonunda adsorpsiyon dengesine ulaştıklarını ve 1 gram adsorbent başına 50 ml çözeltilerden $2 \cdot 10^{-5}$ mol boya gidermeyi başardıklarını anlatmışlardır.

Viraraghavan, (2003), küresel bir yatakta polisülfon destek maddesinde bakteri üreterek oluşturduğu biyolojik aktif yüzeyde bir seri boya madde adsorpsiyonu çalışmış ve 8mg/g ile 65mg/g aralığında değişen değerlerde bir boya madde adsorpsiyon verimi elde etmiştir.

Chowdhury ve ark., (2004), adsorbent madde olarak anilinden sentezledikleri polianilin polimerini kullanarak sudan metil mavisi ve procion kırmızısı gidermeğe çalışmışlardır. Bu yazarlar, polianilin boyalara karşı yüklü bir yüzey gibi davrandığını, bir katyonik boya olan metil mavisini iyi bir şekilde sudan adsorbe ettiği halde bir anyonik boya olan procion kırmızısını aynı ölçüde adsorbe etmediğini yaptıkları bu çalışmalarında anlatmışlardır.

Pandit ve ark., (2004), metil mavisi, eosin sarısı, malahat yeşili ve metil turuncusu gibi organik boyaları ters misel kullanarak adsorpsiyon yoluyla sulu ortamdan gidermeğe çalışmışlardır.

Bahatnagar ve ark., (2005), aktif çamuru adsorbent olarak kullanarak sulu ortamdan boyar madde gidermeğe çalışmışlardır. Bu araştırmacılar kendi çalışmalarını, mangal kömürüyle sudan boyar madde giderme şeklindeki diğer benzer bir çalışmayla karşılaştırmışlar, kendi çalışmalarını %95 oranında daha başarılı bulmuş ve 272 mg/g gibi bir adsorpsiyon verimi elde ettiklerini ifade etmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

- Aktif karbon (Pamuk sapı ile hazırlanan)
- Kül fırını
- Etüv
- Elek ve eleme cihazı
- Hassas terazi
- Boyar maddeler
- Na(OH)
- HCl
- 1L'lik balonjoje
- Su banyosu (Çalkalayıcı)
- pH metre cihazı
- Otomatik pipet
- UV-VIS spektrofotometre

3.2. Çözeltilerin Hazırlanışı

Ayrı ayrı 1 gr methylene blue, 1 gr methyl violet, 1 gr Rhodamine B, 1 gr alizarin red ve 1 gr bromocresol green hassas terazide tartılarak 1000ml'lik'lik bir balon jodede bir miktar distile suda çözüldükten sonra distile su ile 1000 ml'ye tamamlanıp 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlandı. Stok çözeltilerden 100 ml alınarak 900 ml su ilave edilerek 100 ppm'lik methylene blue, methyl violet, Rhodamine B, alizarin red ve bromocresol green çözeltileri hazırlandı. Başlangıç konsantrasyonları 100 ppm olan çözeltilerden 150'şer ml alınarak farklı pH'larda çözeltiler hazırlandı ve adsorbsiyon deneyleri için kullanıldı.

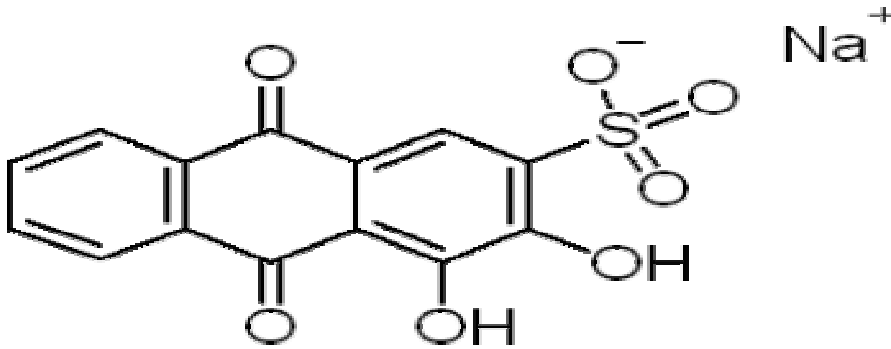
Bu 5 boyar maddeden hazırlanan stok çözeltiler 100 ppm'e seyreltilerek her bir erlene 150 ml olacak şekilde ilave edildikten sonra, önceden hazırladığımız 0,5 M NaOH ve 0,5 M HCl çözeltileri ile pH ayarlamaları yapıldı. Çözelti pH'ları 2, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 12 olacak şekilde ayarlandı.

3.3. Pamuk Saplarının Hazırlanması

Toplanan pamuk sapları iyice yıkanarak güneş ışığında kurutuldu. El ile kırılarak iç kısmı çıkartıldı (yeşil özü). Bu partiküller 1-1,5 gün NaOH çözeltisinde bekletildi. Kül fırınında 900 °C'de CO₂ atmosferinde 3 saat tutularak karbonlaştırıldı. Bet yüzey alanı ölçüm cihazında yüzey alanı 1346 m²/gr olarak hesaplandı. Pamuk sapları kırıcı ile kırıldı ve eleklerle 300-400 µm, 400-600 µm, 600-710 µm boyutlu partiküllerine ayrıldı. Daha sonra saf su ile yıkanarak 100 °C etüvde iyice kurutuldu. Bu şekilde hazırlanan pamuk sapları adsorbsiyon deneylerinde adsorbent olarak kullanıldı.

3.4. Kullanılan boyar maddeler ve özellikleri

Alizarin red (C₁₄H₇NaO₇S)'nin kimyasal formülü Şekil 3.1'de ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.4.1'de gösterilmiştir.

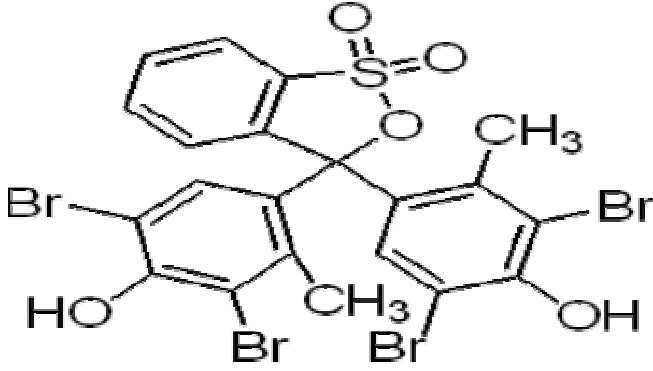


Şekil 3.1. Alizarin red boyar maddesinin açık formülü

Çizelge 3.1. Alizarin redin fiziksel özellikleri

Suda çözünürlük	İyi derecede
Alkolde çözünürlük	İyi derecede
λ_{max}	420 nm
Molekül ağırlığı	342 g/mol

Bromocresol green (C₂₁H₁₄BrO₄S)'nin kimyasal formülü Şekil 3.2'de ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.2.'de gösterilmiştir.

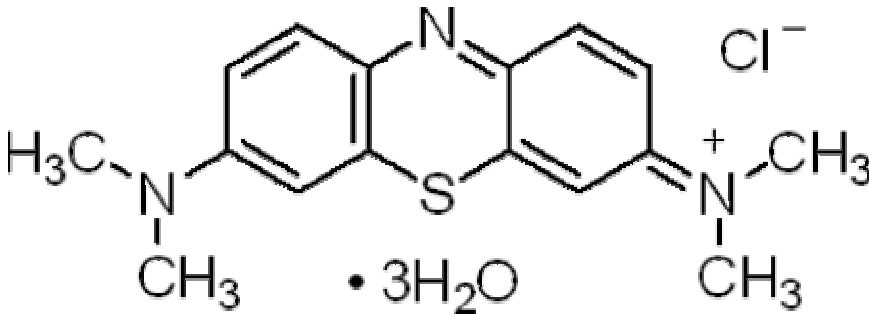


Şekil 3.2. Bromocresol green boyar maddesinin açık formülü

Çizelge 3.2. Bromocresol green 'in fiziksel özellikleri

Suda çözünürlük	Az derecede
Alkolde çözünürlük	İyi derecede
λ_{\max}	424 nm
Molekül ağırlığı	698 g/mol

Methylene blue ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$)'nin kimyasal formülü Şekil 3.3'te ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.3.'de gösterilmiştir.

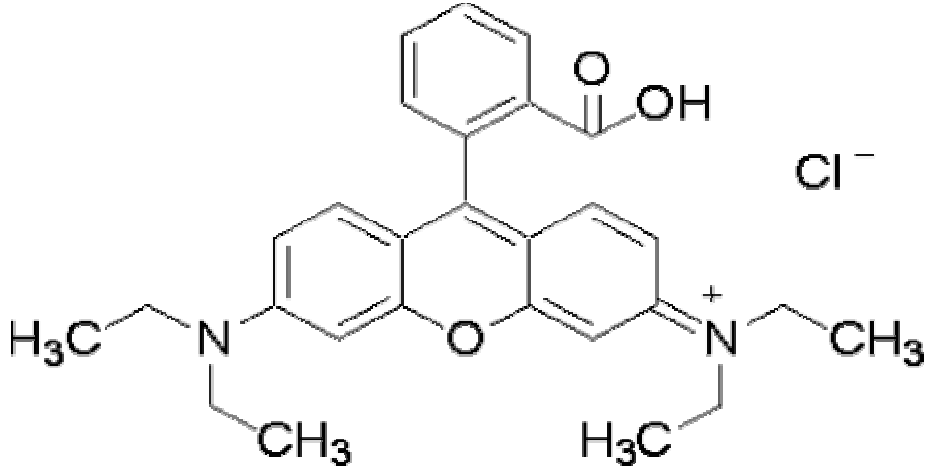


Şekil 3.3. Methylene blue boyar maddesinin açık formülü

Çizelge 3.3. Methylene bluenin fiziksel özellikleri

Suda çözünürlük	iyi derecede
Alkolde çözünürlük	İyi derecede
λ_{\max}	543 nm
Molekül ağırlığı	373.90 g/mol

Rhodamine B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)'nin kimyasal formülü Şekil 3.3'te ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

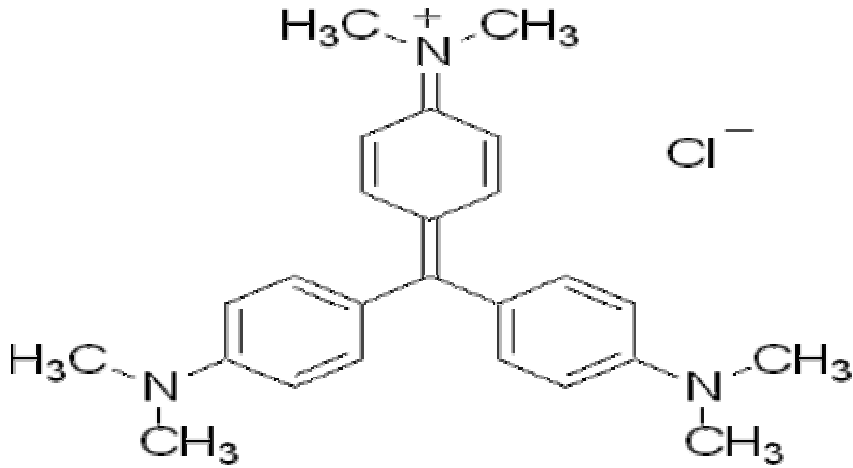


Şekil 3.4. Rhodamine B boyar maddesinin açık formülü

Çizelge 3.4. Rhodamine B nin fiziksel özellikleri

Suda çözünürlük	az derecede
Alkolde çözünürlük	İyi derecede
λ_{max}	543 nm
Molekül ağırlığı	479.01 g/mol

Methyl violet ($C_{24}H_{28}ClN_3$)'nin kimyasal formülü Şekil 3.5'te ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Methyl violet boyar maddesinin açık formülü

Çizelge 3.5. Methyl violet'in fiziksel özellikleri

Suda çözünürlük	iyi derecede
Alkolde çözünürlük	İyi derecede
λ_{\max}	543 nm
Molekül ağırlığı	393.94 g/mol

3.5. Yöntem

Çalışmanın deneysel kısmında kullanılan adsorbent üzerinde sulu boyar madde absorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden 5 farklı parametre incelendi. Bu parametrelerden 4'ü sabit tutularak 5. faktörün değişen değerlerine karşılık adsorpsiyon miktarı hesap edilip adsorbentın verimliliği hakkında bilgi edinilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinden Freundlich, Langmuir ve Tempkin adsorpsiyon izotermelerine uygunluğu araştırıldı.

Yapılan işlemler şunlardır; Deneysel çalışma için hazırlanan adsorbentın 0,05 gramı stok çözeltilerden hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlu 150 ml'lik çözeltilere ilave edilerek çalkalayıcıda sabit bir sıcaklıkta 180 dk çalkalandı. Belli dakikada alınan numuneler standart metodla aşağıdaki şekilde hazırlanarak UV spektrofotometresinde boyar maddenin özelliğine uygun maximum dalga boyunda ölçüldü. Hazırlanan standart çözeltilerin karşılık geldiği absorbans değerlerinin excel programında grafiği çizilerek doğru denklemi bulundu. Bu denklemden faydalanılarak absorbansların temsil ettiği konsantrasyonlar bulundu ve uygun grafikler çizildi.

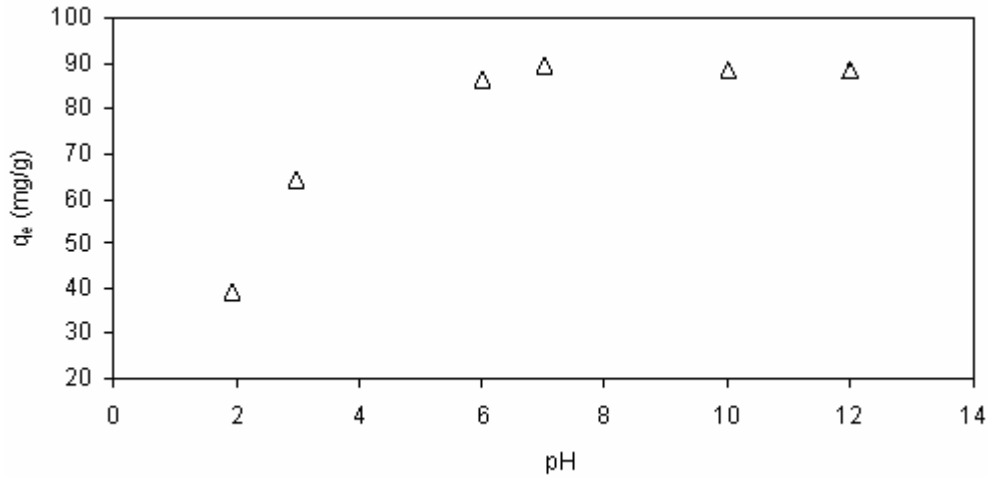
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada tarafımızdan pamuk sapları kullanılarak üretilen yeni bir aktif karbon üzerine alizarin red, bromocresol green, methyl violet, methylene blue ve Rhodamine B gibi boyar maddelerin adsorpsiyonu farklı pH, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonları, çalkalama hızı ve partikül boyutuna bağlı olarak incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar yukarıda sayılan parametreler göz önüne alınarak her bir madde için ayrı ayrı aşağıda açıklanmıştır.

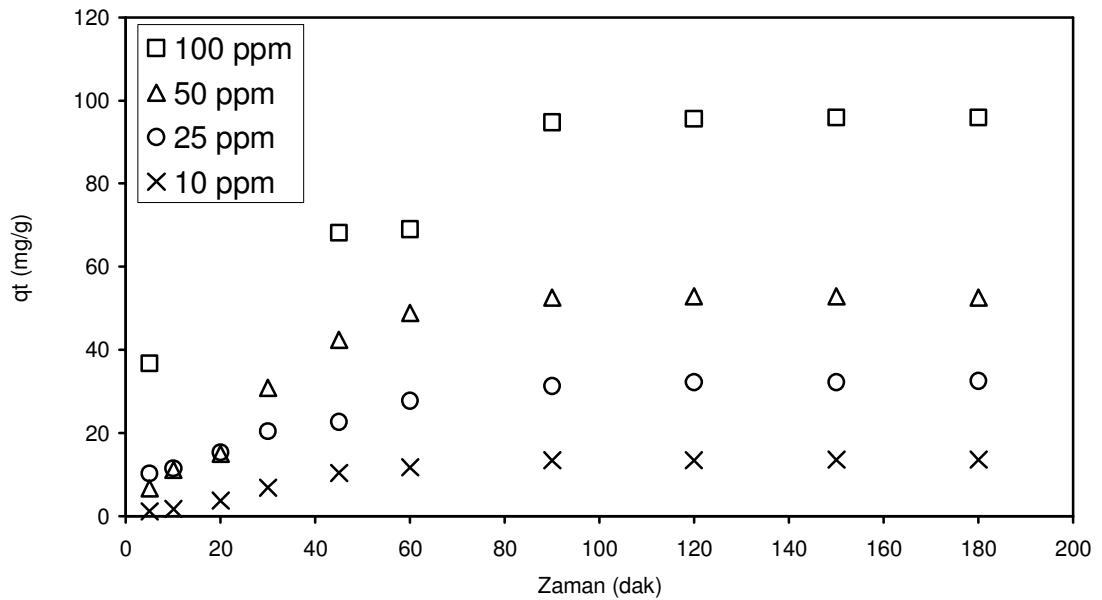
4.1. Alizarin Redin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Alizarin redin üretilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna etki eden en önemli parametrelerden biri olan çözeltinin başlangıç pH değerinin etkisi ilk önce incelenmiştir. Bu amaçla 0.05 gram aktif karbon 100 ppm alizarin red içeren 150 ml çözelti içerisine konulmuş ve 150 rpm ile 3 saat boyunca 30 °C' de çalkalanmış bu zaman süresi sonucundan her bir başlangıç pH' ında 2 farklı numune çekilerek analize 2 farklı numune çekilerek analizi yapılmıştır. Aktif karbonumuz tarafından adsorbe edilen Alizarin red miktarlarının başlangıç pH miktarları ile değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorbent tarafından adsorbe edilen alizarin red miktarının çözeltinin başlangıç pH değerleriyle değişimi

Şekil 4.1’de görüleceği gibi başlangıç pH değeri 6’ya ulaşana kadar adsorbent tarafından tutulan alizarin red miktarının 40 mg/g dan 90 mg/g ‘a kadar yükselmiştir. Daha yüksek pH değerlerinde ise adsorpsiyon hemen hemen sabit kalmıştır. pH 6’nın altındaki değerlerde adsorpsiyonun azalmasının muhtemel nedeni alizarin red maddesi bir sülfonik asit tuzu olup asit ortamda $R^- + H^+ \rightleftharpoons RH$ dengesini kurmaktadır. $pH \leq 4$ olunca denge tür oranları olan $RH/R^- \geq 10$ olurken $pH \geq 6$ bölgesinde de $RH/R^- \leq 10$ olmaktadır. Kullanılan adsorbentin pozitif yüklü olduğu düşünülecek olursa (R^-) konsantrasyonunun düşük olduğu düşük pH’larda düşük adsorbsiyon, yüksek olduğu bölgelerde ise yüksek adsorbsiyon beklentisi deneysel sonuçlarla uyuşmaktadır. pH 6’da adsorbsiyon dengesine ulaşılarak, bundan daha yüksek pH’larda adsorbsiyon sabit kalmaktadır. Çözeltideki adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktör ise çözelti ortamındaki adsorbe edilen maddenin başlangıç konsantrasyonudur. Zira başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonunda artması gerekir. Fakat her ne kadar adsorpsiyon artarsa da artsın fiziksel adsorpsiyon durumunda çözeltide bir kısım boyar maddenin kalması söz konusudur. Çünkü adsorpsiyon çözeltiyle katı arasındaki bir denge olayı ile gerçekleşir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan alizarin red çözeltilerinin aktif karbonumuzu tarafından adsorpsiyonun zamanla değişimi Şekil 4.2’de verilmiştir.

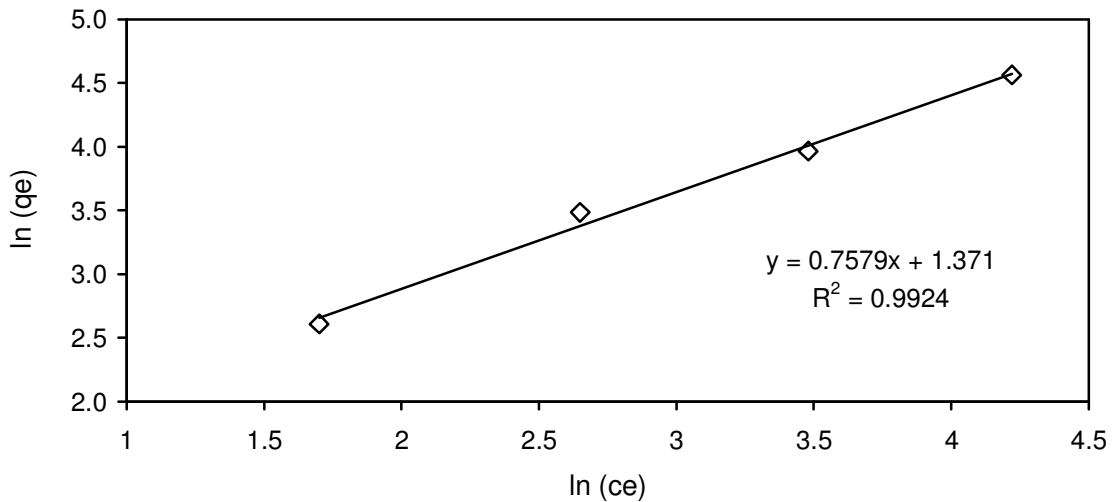


Şekil 4.2. Adsorbent tarafından adsorbe edilen ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan alizarin red miktarlarının zamanla değişimi

Şekil 4.2’de görüleceği gibi başlangıç alizarin red konsantrasyonu düşük olan çözeltilerde adsorpsiyon düşmekte, çözelti konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonu artmaktadır. Şekil 4.2’de görüleceği gibi yaklaşık 90 dak. Sonunda çözelti ile adsorbent denge değerine ulaşmaktadır. Yukarıda da bahsettiğimiz gibi adsorpsiyon olayı bir denge olayıdır.

Örneğin en düşük başlangıç konsantrasyonu olan 10 ppm’de gram adsorbent başına tutulan mg alizarin red miktarı 15 iken aynı denge 100 ppm başlangıç konsantrasyonu için 100 mg/g ‘ a ulaşılmıştır. Halbuki alizarin redin hepsi tutulmuş olsaydı 10 ppm başlangıç konsantrasyonu için 30 mg/g , 100 ppm başlangıç konsantrasyonu için 300 mg/g olması beklenir. Bütün bu bilgiler ışığında Şekil 4.2’ye bakarak şu sonuca varabiliriz. Mademki hem düşük konsantrasyonlarda hemde yüksek konsantrasyonlarda alizarin redin hepsi adsorbe edilemiyor, dolayısıyla fiziksel bir adsorpsiyon söz konusudur.

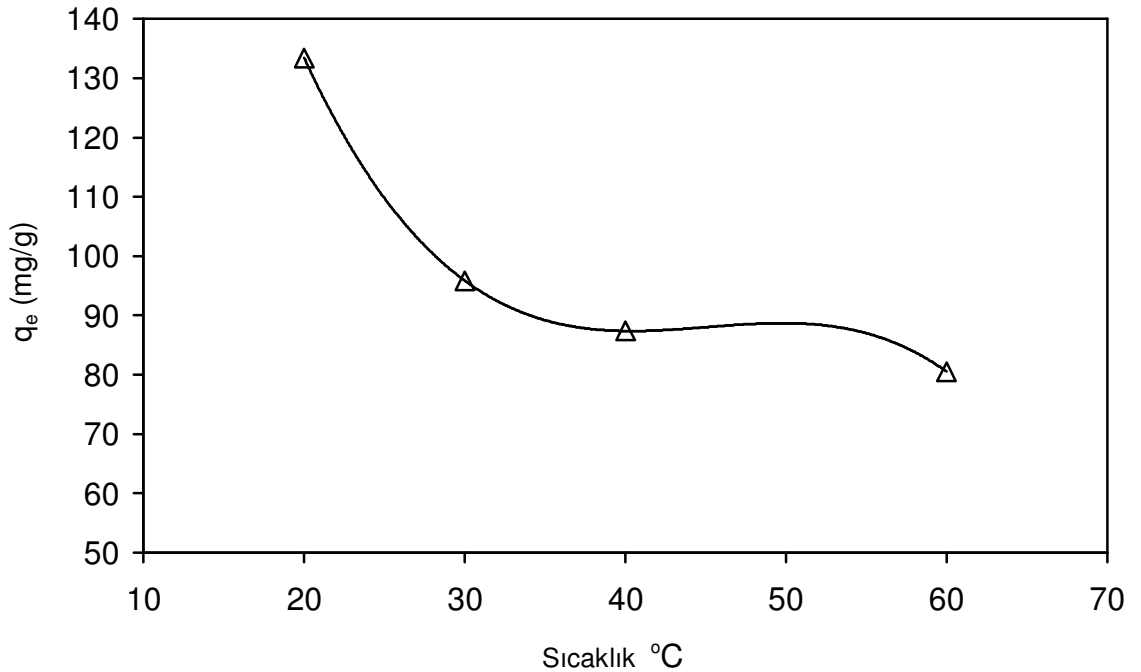
Şekil 4.2’de verilen farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip alizarin red çözeltilerinin gerek katı tarafından tutulan ve gerekse çözeltide kalan 180 dakika sonundaki denge değerleri kullanılarak Freundlich izotermi tarafından temsil edilmektedir. Şekil 4.3 farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan alizarin red çözeltilerinin denge durumundaki değerlerine Freundlich izotermi uygulamasını göstermektedir.



Şekil 4.3. Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip olan alizarin red çözeltilerinin denge değerlerine Freundlich izotermi uygulanması

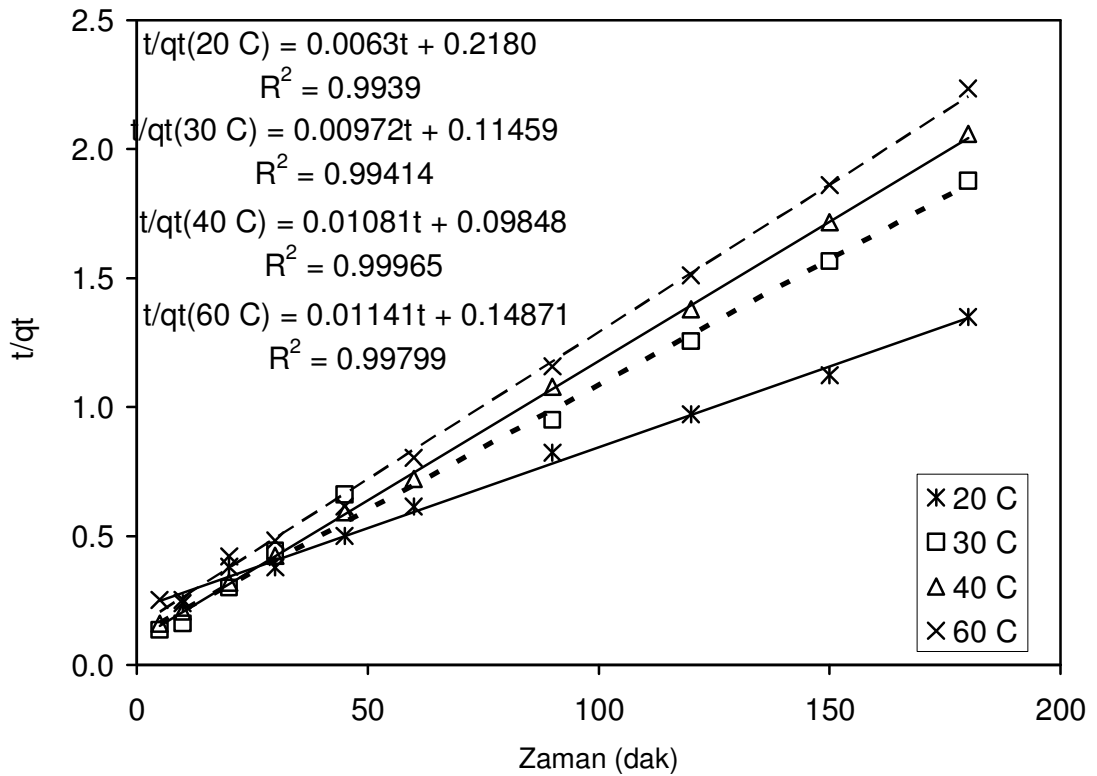
Şekil 4.3’de görüleceği gibi reklukasyon katsayısının 0,99’un üstünde olması freundlich izoterminin bu maddenin adsorpsiyonunu temsil ettiğini ve $1/n$ oranının ise 0,7579 değerini almış olması adsorbent yüzeyinin homojenliğe yakın olduğunu göstermektedir. Zira freundlich izotermindeki $1/n$ heterojenite faktörü olu 0-1 aralığında değer alır. Bu nedenle yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar 0 (sıfır)’ a yakın olur (Freundlich, 1906). Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip olan alizarin red çözeltilerinin denge değerlerine Langmuir ve Tempkin izotermi de uygulanmış ancak reklukasyon değeri 1’den uzak olduğu için grafiksel olarak verilmemiştir.

Adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktör ise adsorpsiyon adsorpsiyonun yapıldığı ortamın sıcaklığıdır. Normal bir adsorpsiyon sisteminde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon düşmesi, sıcaklık azaldıkça adsorpsiyonun artması beklenir. Fakat bazı istisna durumlarda söz konusudur. Alizarin redin farklı sıcaklıklardaki aktif karbonumuz üzerine denge adsorpsiyon değerlerinin değişimi Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan alizarin red miktarlarının sıcaklıkla değişimi

Şekilde görüldüğü gibi en iyi adsorpsiyon 20 °C ' de 130 mg/g olarak gerçekleşirken, en düşük adsorpsiyonun ise 60 °C ' de 80 mg/g olarak gerçekleşmektedir. Farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon değerlerinin zamanla değişimi kullanılarak adsorpsiyon kinetiğine ait adsorpsiyon hız derecesi, adsorpsiyon hız sabiti hesaplanabilir. Bu amaçla Şekil 4.4'de verilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon değerlerinin Lagergren eşitliği I. derece ve Ho'nun yalancı II. dereceden kinetik modeline uygulandığında alizarin red'in üretilen adsorbent tarafından adsorpsiyon kinetiğinin Ho'nun yalancı II. dereceden kinetik modeline uyduğu Şekil 4.5'de elde edilen doğruların reaksiyon katsayısındaki 1 'e yakın değerlerine bakılarak kolaylık anlaşılır.

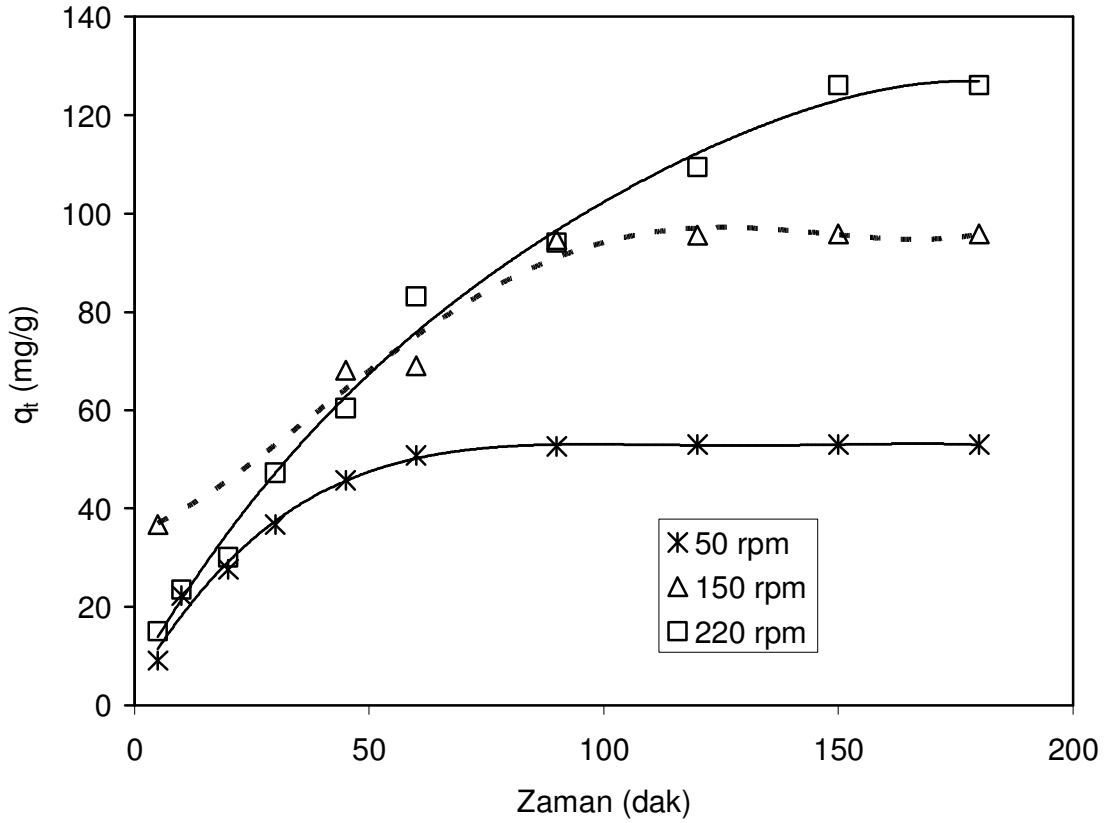


Şekil 4.5. Adsorbent tarafından adsorbe edilen alizarin red davranışına Ho'nun yalancı II. dereceden kinetik modeline farklı sıcaklıklar için uygulanışı

Eşitlik (1.38) kullanılarak 20°C, 30°C, 40°C, 60°C de hesaplanan hız sabitleri sırasıyla 0.0289, 0.0848, 0.1096, 0.1276 şeklindedir. Görüleceği gibi sıcaklık arttıkça reaksiyon hız sabiti de artmaktadır. Fakat reaksiyon sabitinin artması adsorpsiyonun artacağı anlamını taşımamakta sadece dengeye varma zamanının yüksek sıcaklıklarda daha hızlı ola bileceğini göstermektedir.

Bir adsorpsiyon işleminde adsorpsiyonu etkileyen 4 ana basamak mevcut olup bunlardan bir tanesi de su fazda bulunan adsorbatın adsorbanı çevreleyen bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu adım çoğunlukla adsorpsiyon sistemlerinde karıştırma olduğu için adsorpsiyon üzerine etkinliğin olmadığı kabul edilir ve genellikle ihmal edilir. Eğer adsorpsiyon sisteminde karıştırma yoksa bu basamak en yavaş şekilde hareket eder ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilir. Bunun tersi durumda ise yani çözelti hareket ettirilirse yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızla artacaktır.

Alizarin red çözeltisinin adsorbentimize adsorpsiyonunun yüzey tabakasının adsorpsiyon üzerine etkinliğini belirlemek için bütün şartları sabit olan üç farklı çalkalama hızında zamana bağlı olarak adsorpsiyon davranışı incelenip Şekil 4.6'da verilmiştir.



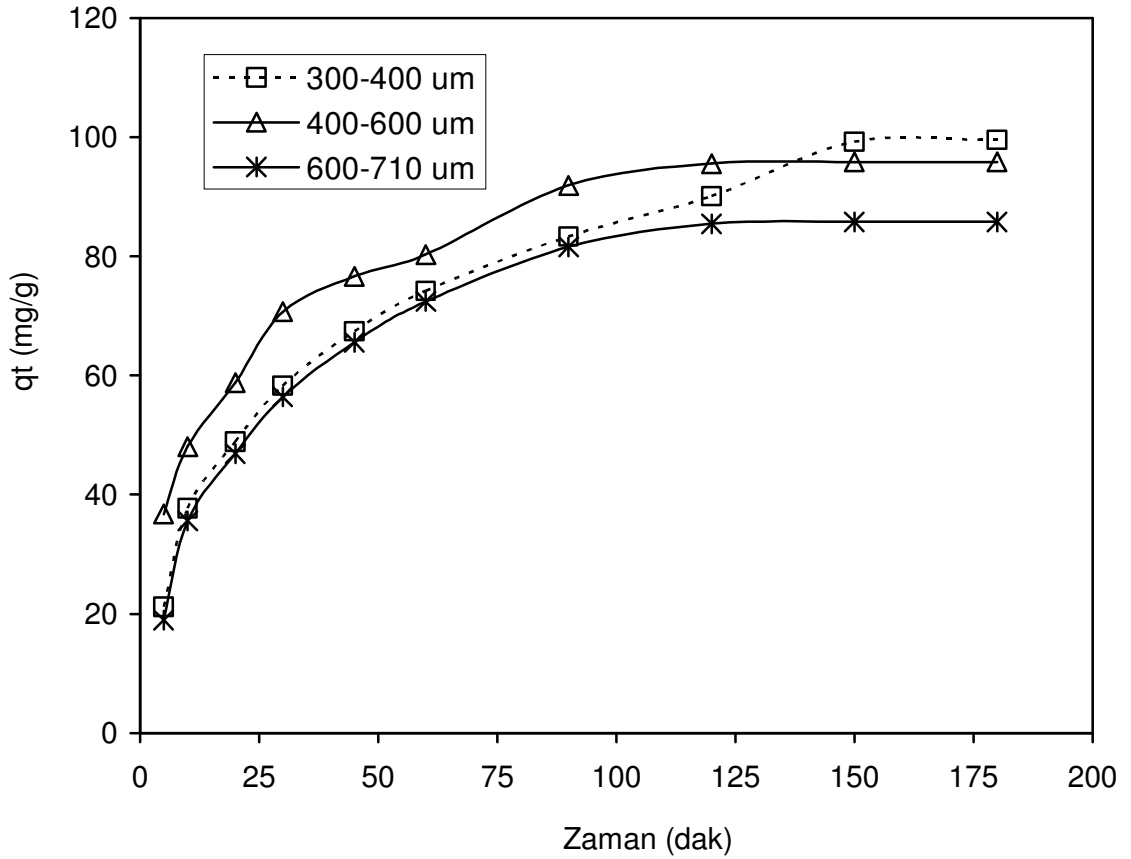
Şekil 4.6. Çalkalama hızına bağlı olarak adsorbent tarafından tutulan alizarin red miktarının zamanla değişimi.

Şekilde görüldüğü gibi 50 rpm durumunda katı tarafından adsorbe edilen madde miktarı 40 mg/g iken aynı şartlarda 220 rpm de 3 katına çıkarak 120 mg/g ' a

ulaşmıştır. Bütün bu bilgiler ışığında şunu söyleyebiliriz. Alizarin redin adsorbentimiz tarafından adsorpsiyonu katı partikülleri çevreleyen film tarafından ihmal edilmeyecek kadar etkin olduğunu söylemek yerinde olur.

Adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktör ise aktif karbonun yüzey alanı olup, partikül boyutu arttıkça sahip olunan yüzeyde azalmakta aynı zamanda adsorbe olan maddenin adsorbentın iç kısımlarına ulaşmasını da güçleştirmektedir.

Çalışmanın bu kısmında ise alizarin redin üretilen aktif karbonun farklı boyutlara sahip olan partiküllerin adsorpsiyonunun zamanla değişimi Şekil 4.7’de verilmiştir.



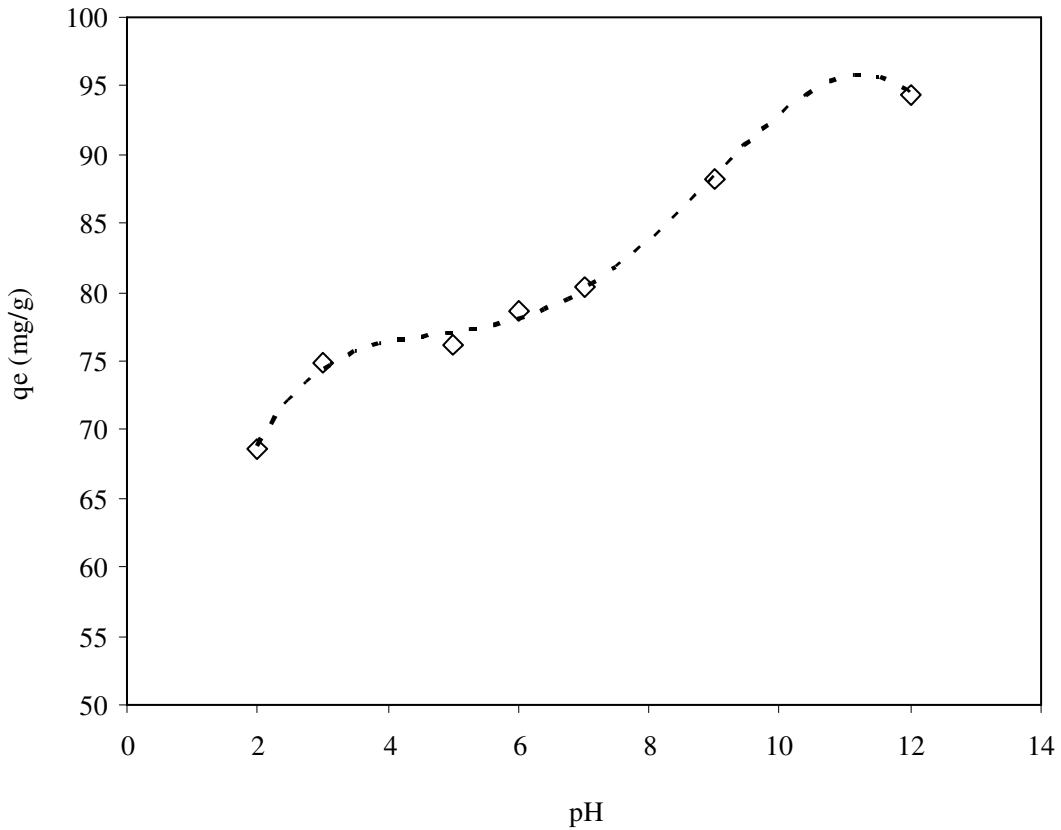
Şekil 4.7. Farklı partikül boyutlarına sahip olan aktif karbon tarafından adsorbe edilen alizarin red miktarının zamanla değişimi

Şekilde görüleceği gibi 600 µ kadar olan partikül boyutlarında adsorpsiyon denge değerleri hemen hemen aynı iken 600 µ’den daha büyük partikül boyutuna sahip aktif karbon için adsorbent tarafından tutulan madde miktarı azalmaktadır.

4.2. Bromocresol Greenin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Pamuk sapından ürettiğimiz ve daha önceden alizarin red adsorpsiyonunda kullandığımız aynı aktif karbonun bromocresol greene karış adsorpsiyon özellikleri için farklı başlangıç pH değerlerinde, değişik konsantrasyonlarında, farklı sıcaklıklarda değişik çalkalama hızlarında ve farklı partikül boyutları için incelendi.

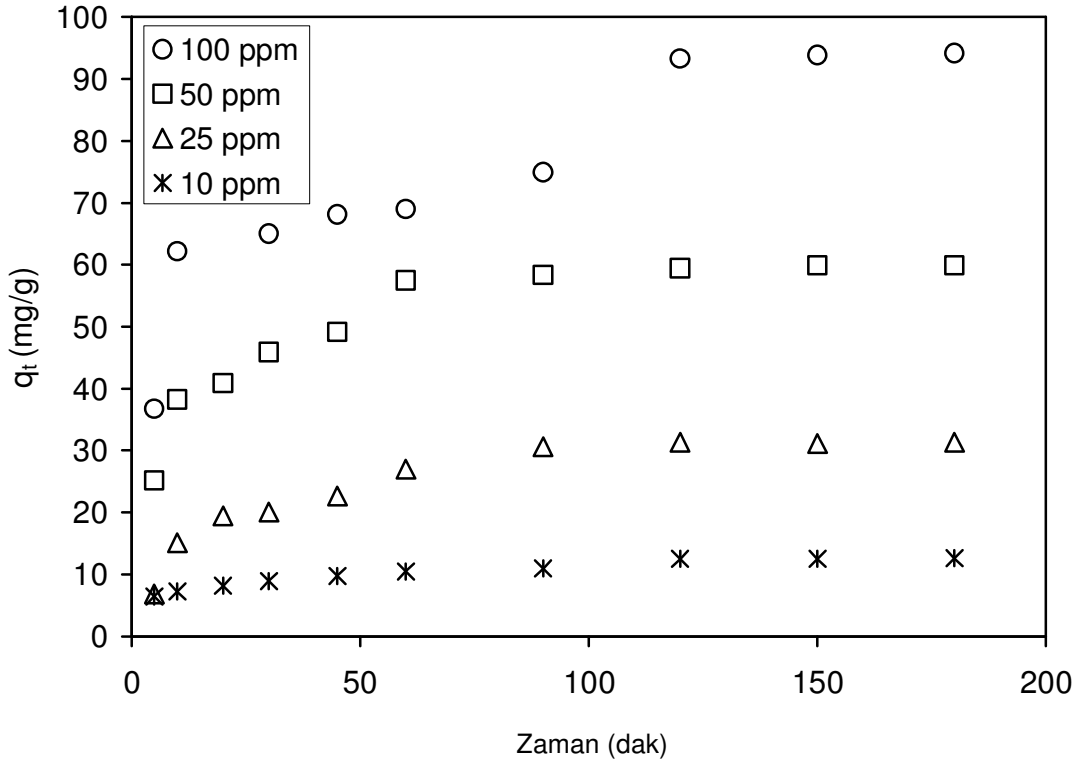
Çalışmanın en başında adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri olan başlangıç pH değerlerinin bromocresol greenin denge adsorpsiyonu üzerine etkinliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8’de incelenmiştir.



Şekil 4.8. Adsorbent tarafından adsorbe edilen bromocresol green miktarının çözeltinin başlangıç pH değerleriyle değişimi

Şekil 4.8’de görüleceği gibi en düşük adsorpsiyon pH 2 değerinde elde edilirken en yüksek adsorpsiyona ise pH 12 değerinde ulaşılmaktadır. Bromocresol green zayıf bir organik asit maddesidir. Bu maddede, daha önce pH adsorpsiyon değişimini incelediğimiz alizarin red maddesinin sulu ortamda oluşturduğu dengeye benzer bir dengeyi sulu ortamda oluşturmaktadır. Renk dönüşüm aralığı 3.8 – 5.4’tür. Düşük pH ortamında bnu maddenin R⁻ formununun azalması ve yüksek pH’larda da

artması alizarin red maddesinin pH adsorbsiyon değişimine benzer bir pH adsorbsiyon değişimi göstermesi normal görülmüştür. Alizarin red'e göre bromocresol green'in daha fazla elektronegatif grup taşıyor olması bu maddenin düşük pH'larda da kayda değer bir adsorbsiyon gösterdiği deneysel olarak gözlemlenmiştir. Bazık bölgelerde ise pH'ın artmasıyla adsorpsiyon hızlı bir şekilde artmaktadır. pH 12 de gram aktif karbon başına 95 mg bromocresol green değerine ulaşmaktadır. Şekil 4.8'de görülebileceği gibi en iyi adsorpsiyonun pH 12 olduğu aşıkardır. Bu nedenle, bundan sonraki çalışmalarda başlangıç pH değeri 12 olarak alınmıştır. Bromocresol green in farklı derişimlere sahip olan çözeltilerinin aktif karbonumuz üzerine adsorpsiyonu zamana bağlı olarak incelenmiş, elde edilen sonuçlar şekil 4.9'da verilmiştir.



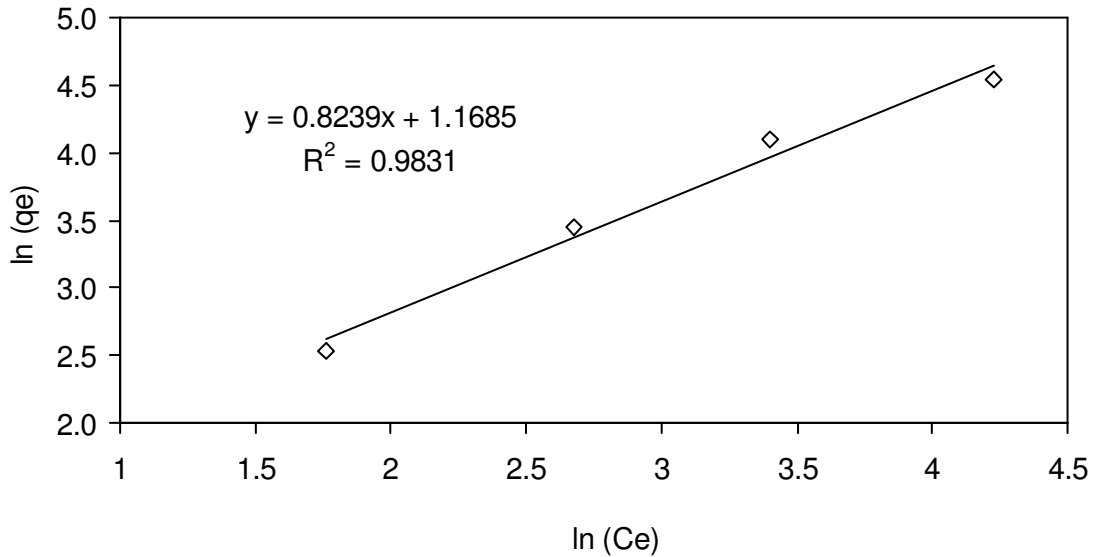
Şekil 4.9. Adsorbent tarafından adsorbe edilen ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan bromocresol green miktarlarının zamanla değişimi

Şekilde görüldüğü gibi düşük başlangıç konsantrasyonları için çözeltideki bromocresol greenin 1/3'ü adsorplanırken yüksek konsantrasyonları için de hemen hemen aynı adsorpsiyon oranlarına ulaşılmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyonun hızlı bir şekilde arttığı ve daha sonra ise yavaşladığı ve tekrar ikinci

bir adım izleyerek arttığını Şekil 4.9’de görebiliriz. Başlangıçtaki yükselmenin temel nedeni adsorbsiyonda öncelikle mikroporların daha sonra ise mezoporların etkin olmasından dolayıdır.

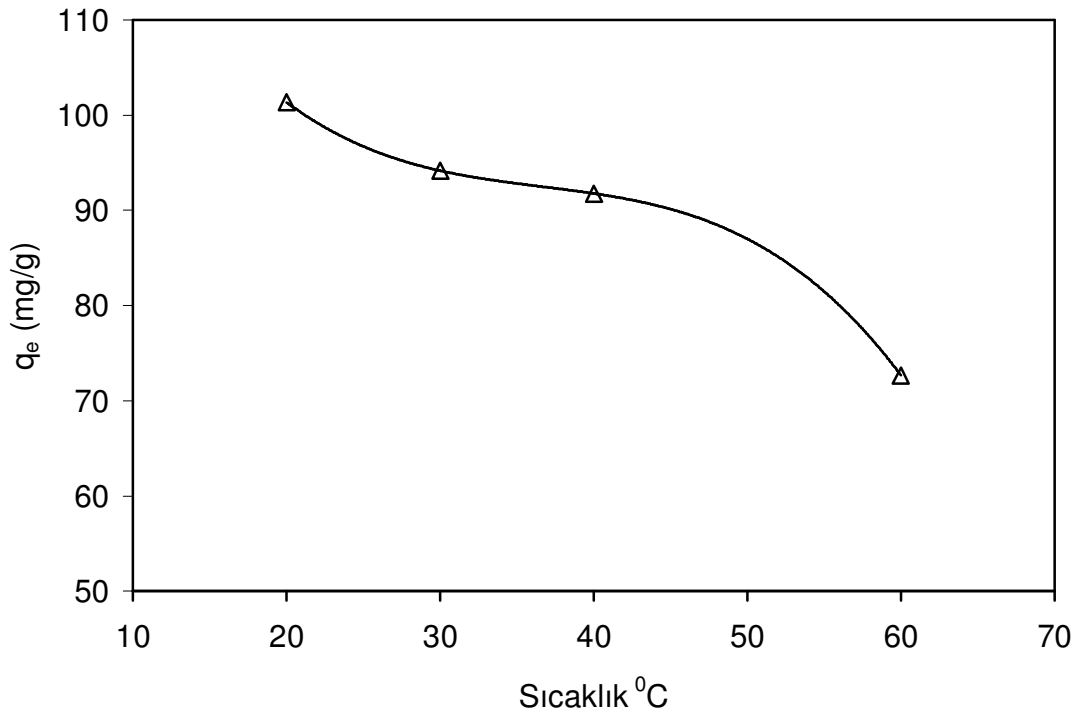
Aynı davranış alizarin red in 100 ppm başlangıç konsantrasyonu içinde Şekil 4.2’de görülebilir. Aynı şekilde şekil 4.9’a göre 10 ppm başlangıç bromocresol green konsantrasyonu için gram aktif karbon başına tutulan madde miktarı 10 mg’dır. Fakat, eğer bromocresol greenin aktif karbon üzerine tutumu fiziksel değilde kimyasal olsaydı. 10 ppm başlangıç konsantrasyonu için 10 mg yerine 30 mg 100 ppm başlangıç konsantrasyonu için 100 mg yerine 300 mg in tutulması gerekirdi.

Sonuç olartak Şekil 4.9’a göre bromocresol greenin ürettiğimiz aktif karbon tarafından adsorbsiyonu kimyasal olmayıp fiziksel adsorpsiyon özelliğini taşıdığını söyleyebiliriz. Şekil 4.9’da verilen ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan bromocresol greenin aktif karbonumuz tarafından adsorpsiyonuna ait 180 dakika sonundaki denge değerleri alınarak adsorbent ile adsorbe olan madde arasındaki denge davranışını belirlemek amacıyla 3 farklı adsorpsiyon izotermine (freundlich, langmuir, tempkin) uygulanmış ve bu adsorpsiyon izoterminden bromocresol green’in adsorbentimiz tarafından en iyi şekilde freundlich izotermi tarafından temsil edildiği Şekil 4.10’da görülebilir.



Şekil 4.10. Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip olan bromocresol green çözeltilerinin denge değerlerine Freundlich izoterminin uygulanması

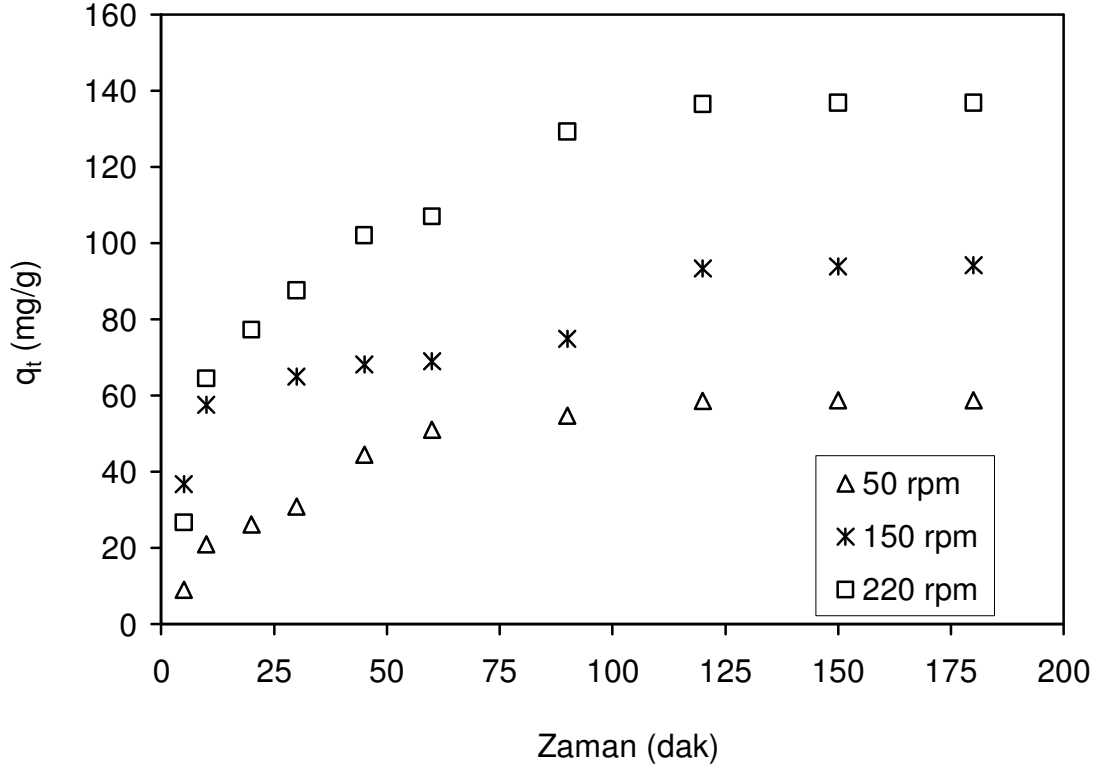
Şekilde görüleceği gibi freundlich izotermine ait $1/n$ değerinin heterojenik faktörü olduğunu daha önce ifade etmiştik ve bu faktörün bromocresol greenin aktif karbonumuz tarafından adsorpsiyonu için 0.82 yani 1 e yakın olması aktif karbonumuzdaki heterojenliği göstermesi bakımından önemlidir. Adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktör ise adsorpsiyon olayının gerçekleştirildiği sıcaklıktır. Şekil 4.11’de 100 ppm bromocresol green içeren 150 ml çözeltide 0.05 gram aktif karbon varlığında farklı sıcaklıklardaki gram aktif karbon başına adsorbe edilen mg boyar maddenin denge değerleri verilmiştir.



Şekil 4.11. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan bromocresol green miktarlarının sıcaklıkla değişimi

Şekilde görüleceği gibi 20 °C de gram aktif karbon başına 100 mg boyar madde adsorplanırken 60 °C de bu değer 70 mg a kadar düşmektedir. Dolayısıyla aynı aktif karbon için bromocresol greenin sıcaklıkla adsorpsiyonundaki değişim alizarin red e göre daha azdır. Diğer taraftan Şekil 4.11’e göre sıcaklıkla adsorpsiyonun azalması bromocresol greenin aktif karbonumuz üzerine fiziksel olarak tutunduğunu söyleyebiliriz. Sıcaklıkla adsorpsiyonun düşmesindeki en büyük değişim 40 °C den daha yüksek sıcaklıklarda başlamaktadır.

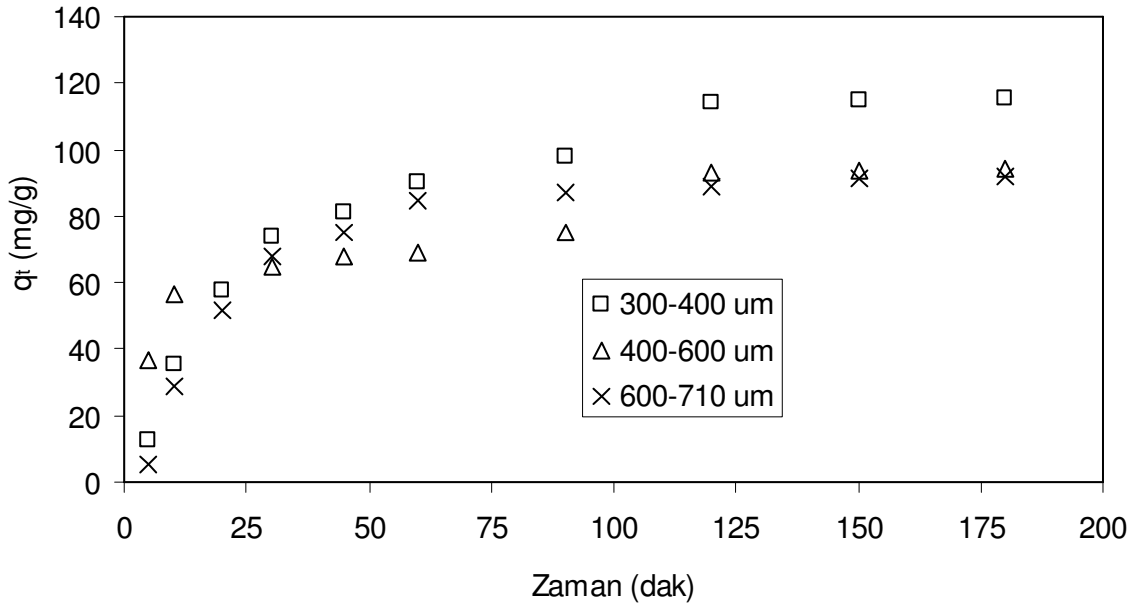
Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden bir tanesi de katı ve çözelti ara yüzündeki tabakanın adsorpsiyona etkinliğidir. Alizarin red de ifade edildiği gibi katı ile sıvı arasındaki bu tabaka kalınlığını etkileyen en önemli, faktörün karışım hızı olduğunu ifade etmiştik.



Şekil 4.12. Çalkalama hızına bağlı olarak adsorbent tarafından tutulan bromocresol green miktarının zamanla değişimi

Şekil 4.12 farklı çalkalama hızları için gram aktif karbon başına adsorbe edilen mg bromocresol green'in konsantrasyonunun zamanla değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 50 rpm den 220 rpm e artırılmasıyla gram aktif karbon tarafından adsorbe edilen boyar maddenin denge anındaki konsantrasyonu 50 mg dan 130 mg a kadar çıkabilmektedir. Bu da düşük çalkalama hızlarından adsorpsiyonun çözelti adsorbent arasında oluşan film tabakası tarafından kontrol edildiğinin açık bir göstergesidir.

Diğer taraftan adsorbent içerisindeki adsorbe olan maddenin davranışını belirleyen faktörlerden bir tanesi de partikül boyutudur. Şekil 4.13'da farklı boyutlara sahip olan aktif karbonumuzun gramı başına adsorbe olan bromocresol greenin mg 1 zamana bağlı olarak değişimi verilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı partikül boyutlarına sahip olan aktif karbon tarafından adsorbe edilen bromocresol green miktarının zamanla değişimi

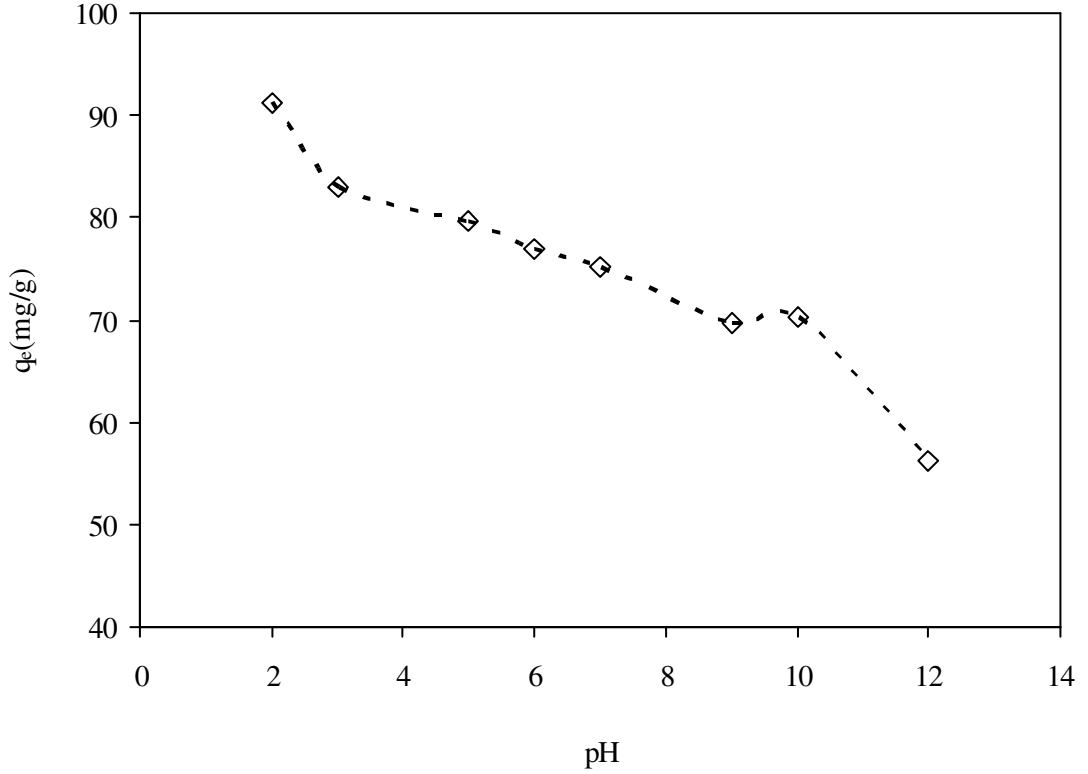
Şekil 4.13'da görüleceği gibi partikül boyutu etkinliği ancak +300 -400 um partikül boyutu için farklı bir davranış gösterirken +400 -600 um ve +600 -710 um için adsorpsiyon denge değerleri aynı olarak bulunmuştur. Bu nedenle bütün bu parametrelerin davranışı göz önüne alındığında bromocresol green'in adsorbentimiz tarafından adsorpsiyonuna partikül boyutundan çok çalkalama hızının sıcaklığın pH in ve başlangıç konsantrasyonunun daha etkin olduğunu söyleyebiliriz

4.3. Methyl Violetin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Methyl violetin üretilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu 150 ml 100 ppm methyl violet içeren çözeltiliye 0,05 gram aktif karbon konularak 30 °C'de farklı başlangıç pH değerleri değişimi Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi en iyi adsorpsiyon pH 2 de gerçekleşmektedir. Çözeltinin pH değerinin yükselmesi ile adsorbent tarafından adsorplanan methyl violet'in miktarıda azalmakta ve en düşük pH 12 de 55 mg/g değerine ulaşmaktadır.

Methyl violetin bu davranışı çeşitli yayınlardaki davranışı ile uyum sağlamasa da (Doğan ve Aklan 2003) adsorpsiyon, adsorbe olan maddeye ve aynı zamanda

kullanılan adsorbentin yapısına da oldukça bağlıdır. Bu nedenle Şekil 4.14'deki davranışı sık rastlanmasa da yukarıdaki şekilde açıklayabiliriz.

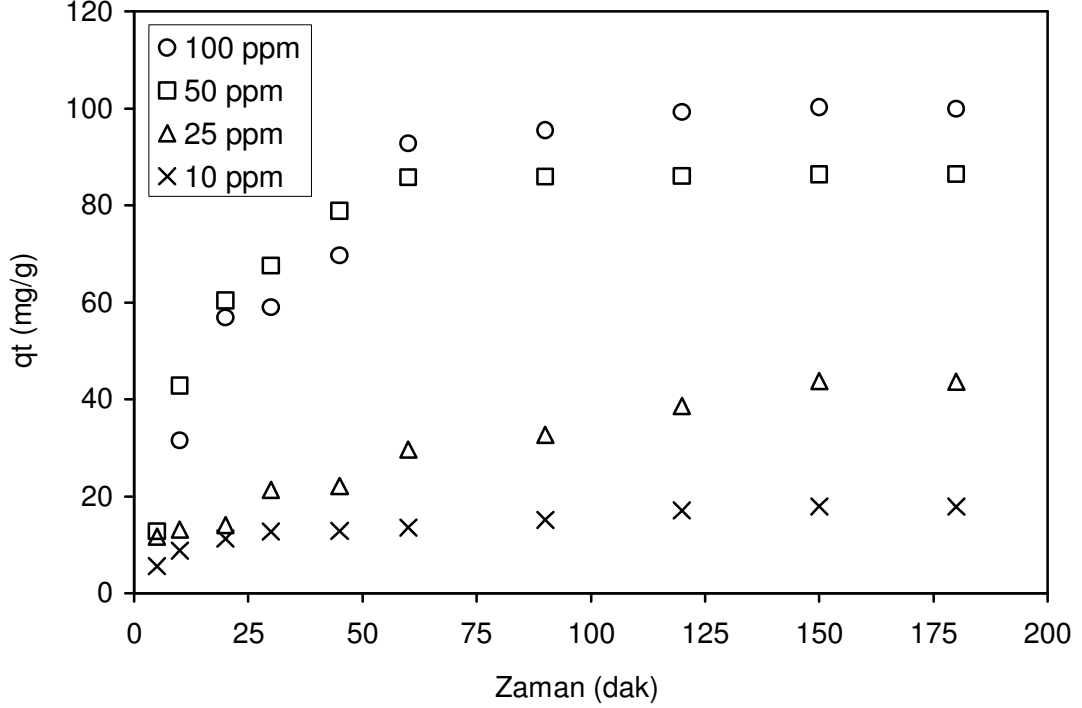


Şekil 4.14. Adsorbent tarafından adsorbe edilen methyl violet miktarının çözeltinin başlangıç pH değerleriyle değişimi

Şekil 4.14'e göre en iyi adsorpsiyon pH 2 'de olduğundan dolayı bundan sonraki çalışmalarımız da bu pH değerinde gerçekleştirilmektedir. Rhodamine B maddesinde aynı davranışı sergilediği için bu davranışın nedenleri Rhodamine B boyar maddesinin deneysel yorumlarında açıklanmıştır.

Şekil 4.15'de ise farklı başlangıç methyl violet konsantrasyonlarına sahip olan 150 ml 0,05 gram aktif karbon içeren çözeltilerin 180 dak. Boyunca adsorpsiyonunda elde edilen sonuçları verilmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki temel amaç katı ile çözelti arasındaki dengenin hangi süre zarfında gerçekleştiğini belirlemektir. Şekil 4.15'de görüleceği gibi ilk 60 dakika içerisinde adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmekte daha sonra ise yavaşlamaktadır. Konsantrasyonun artması ile adsorpsiyonda hızlı bir şekilde artmakta bunun nedeni ise artan konsantrasyonlarla itici gücün artması ve buna bağlı olarak adsorbe olacak yüzeylere adsorpsiyonun

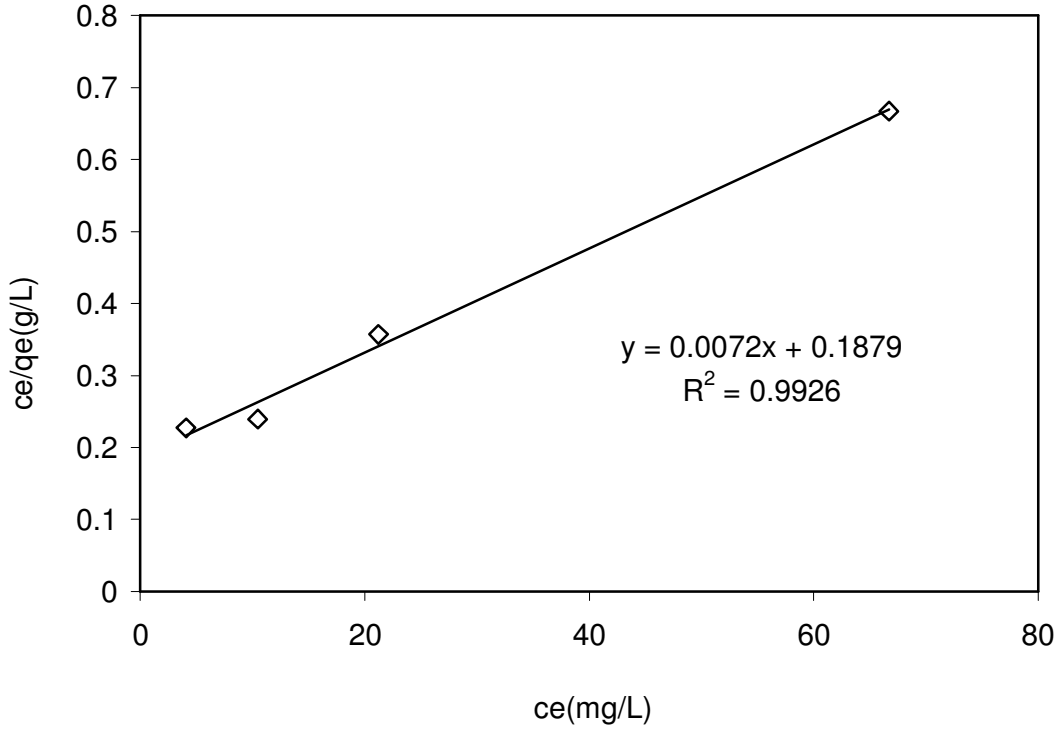
daha hızlı gerçekleşmesidir. Diğer taraftan adsorpsiyonun artan başlangıç konsantrasyonu ile arttığı bir gerçektir.



Şekil 4.15. Adsorbent tarafından adsorbe edilen ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan methyl violet miktarlarının zamanla değişimi

Aynı şekilde Şekil 4.15'deki farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan methyl violetin 180 dak. Adsorpsiyonu sonundaki denge değerleri alınarak Langmiur, Freundlich ve Tempkin izotermine uygulanmıştır. Methyl violetin aktif karbonumuz tarafındaki adsorpsiyonu en iyi Şekil 4.16'da görüleceği gibi, Langmiur izotermi tarafından temsil edilmektedir. Diğer izotermilerin reklukasyon katsayıları düşük olduğu için grafiksel olarak verilmemiştir.

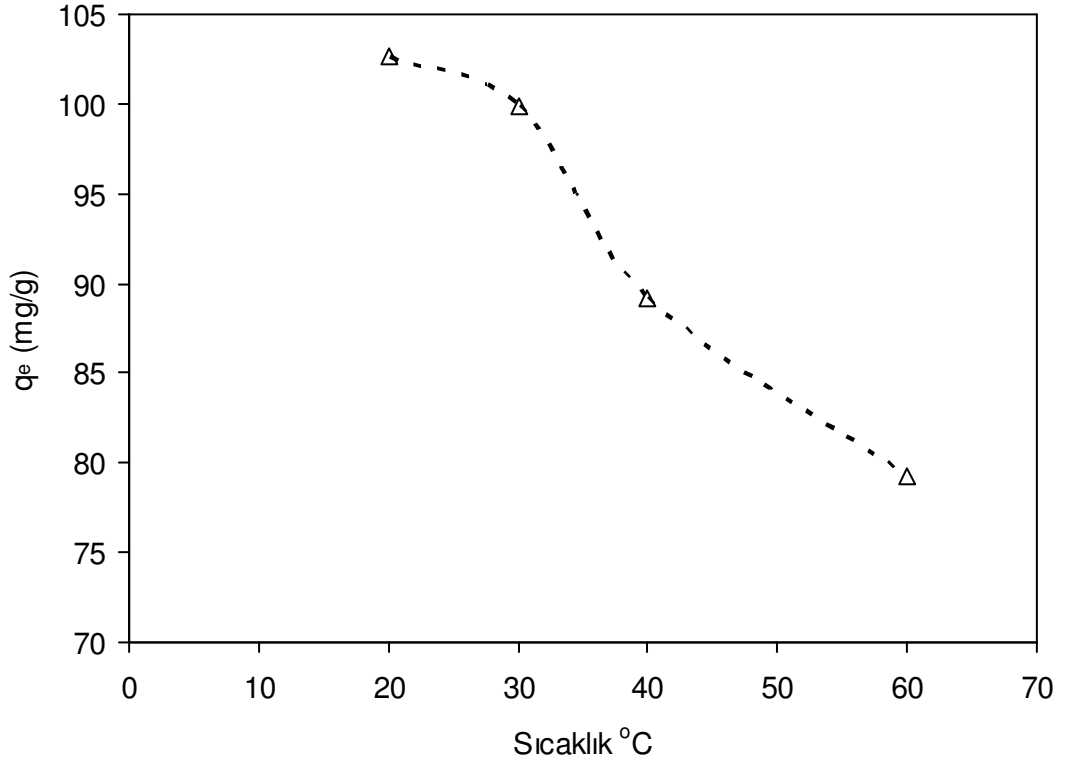
Şekil 4.16'da elde edilen Langmiur sabitleri adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için kullanılabilir. Boyutsuz R_L sabiti ($R_L = \frac{1}{1+bC_i}$) methyl violet için hesaplandığında 0.207 ile 0.0254 arasında değiştiği Şekil 4.16'da verilen denklemde bulunabilir. Boyutsuz R_L 'nin bu aralıkta olması methyl violetin adsorpsiyonunda adsorbentimizin kullanımına elverişli olduğunu literatürde verilen bilgiler ışığında söyleyebiliriz.



Şekil 4.16. Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip olan methyl violet çözeltilerinin denge değerlerine Langmiur izoterminin uygulanması

Şekil 4.16'ya göre varılması gereken diğer önemli bir sonuç ise methyl violetin aktif karbonumuz tarafından adsorpsiyon tek tabakalı ve homojen karakterde olduğunu söyleye biliriz. Çalışmanın diğer bir bölümünde ise ortam sıcaklığının methyl violet'in aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu nasıl etkilediğini belirlemeyi amaçlamış olup bütün şartları olmak üzere adsorpsiyonun gerçekleştirildiği ortam sıcaklığı 20 ° C ile 60 ° C arasında değiştirilerek 180 dak. sonucu elde edilen denge değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.17'de verilmiştir.

Şekilde görüleceği gibi tıpkı bromocresol ve alizarin red'in aktif karbonumuz üzerindeki adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi methyl violet içinde hemen hemen aynı davranışı göstermektedir. Yani sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalmaktadır. Şekil 4.17'ye göre methyl violet'in aktif karbonumuz üzerine adsorpsiyonunun egzotermik olduğunu söyleyebiliriz.

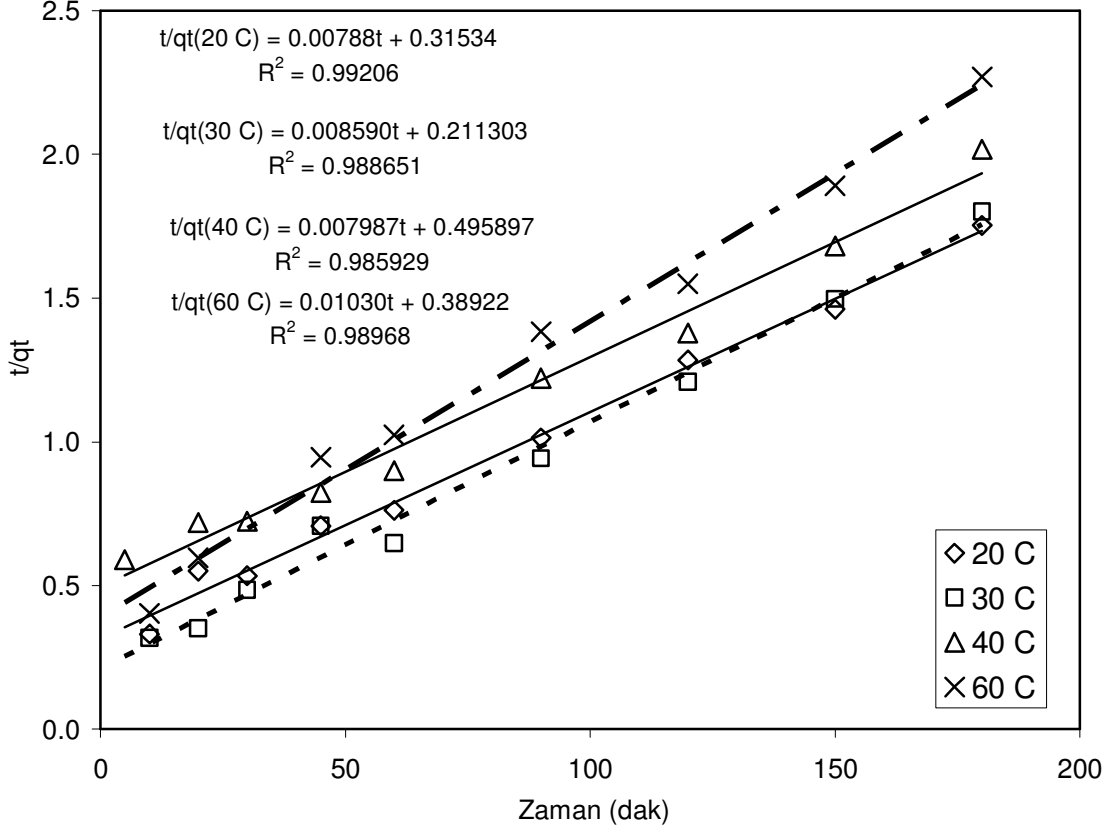


Şekil 4.17. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan methyl violet miktarlarının sıcaklıkla değişimi

Methyl violet'in aktif karbonumuz üzerindeki adsorpsiyonunu kontrol eden kütle transferi, difüzyon ve kimyasal reaksiyon gibi mekanizmalardan hangisinin etkin olduğunu belirlemek oldukça önemlidir. Bu amaçla kinetik adımının adsorpsiyon üzerindeki etkinliği için bir çok kinetik model geliştirilmiştir. Fakat bunlardan en çok yaygın olarak kullanılan ve basit olanı daha önceden de bahsettiğimiz Lagergren eşitliğidir.

Çalışmanın bu kısmında 150 ml, 100 ppm methyl violet içeren başlangıç pH değeri 2 olan çözeltiye konulan 0.05 gram aktif karbonun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu zamana bağlı olarak incelenmiş elde edilen değerlerine Lagergren I. ve Ho'nun yalancı II. dereceden kinetik modeli eşitliklerine uygulanmıştır. Methyl violet'in aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun kinetiği I. Derecedeki Lagergren eşitliğine uyum sağlamadığı için Ho'nun yalancı II. dereceden kinetik modeline uygulanmıştır ve elde edilen değerler Şekil 4.18'de denklemleri ile birlikte verilmiştir. Bütün denklemlerin reaksiyon katsayılarının 0.99 civarında olması bu

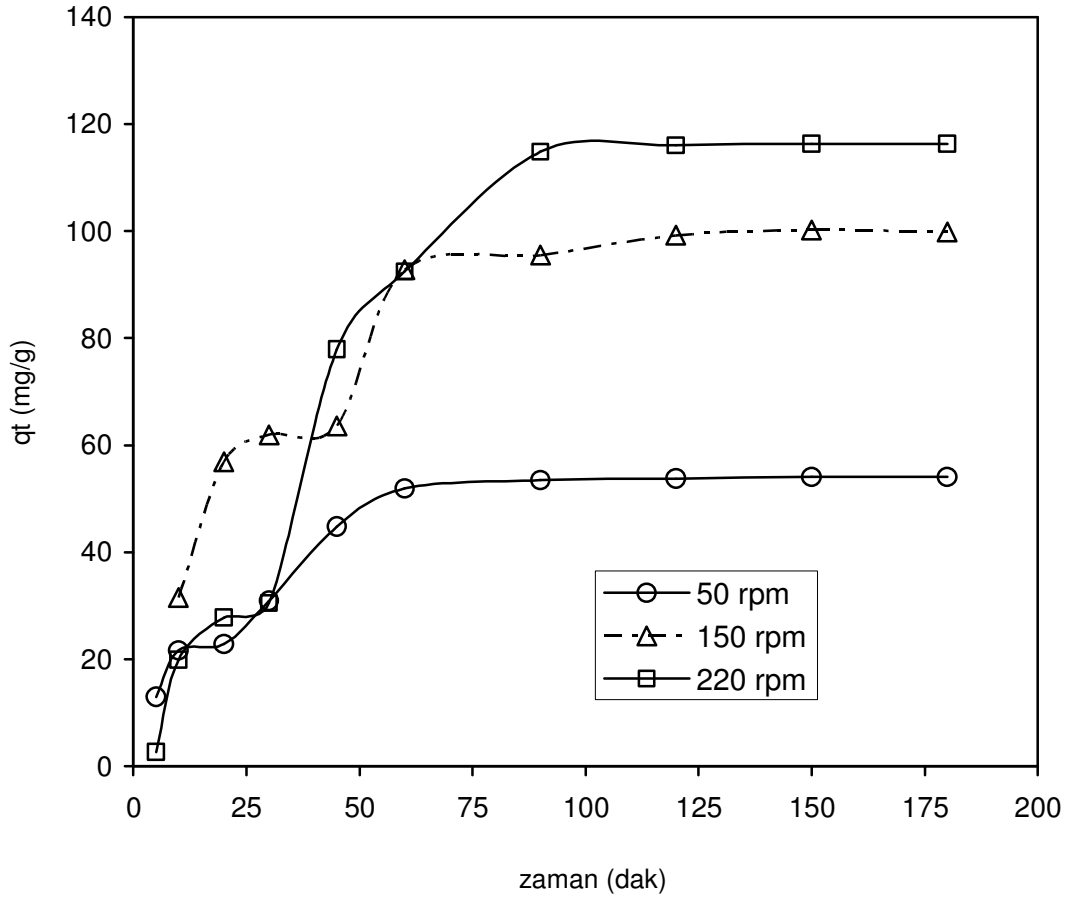
uyumun bir göstergesidir. Şekil 4.18’de verilen denklemlerde reaksiyon hız sabiti k hesaplanabilir.



Şekil 4.18. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan methyl violet miktarlarının sıcaklıkla değişiminin Lagergren eşitliğine uygulanışı

Şekil 4.18’e göre 20 °C ile 60 °C arasındaki sıcaklıklarda reaksiyon hız sabitleri (1.38) deki eşitlikte yerine yazılarak 20 °C için k’nın 0.000196, 30 °C için k’nın 0,000349, 40 °C için k’nın 0,000128, 60 °C için 0.000272 olduğu bulundu.

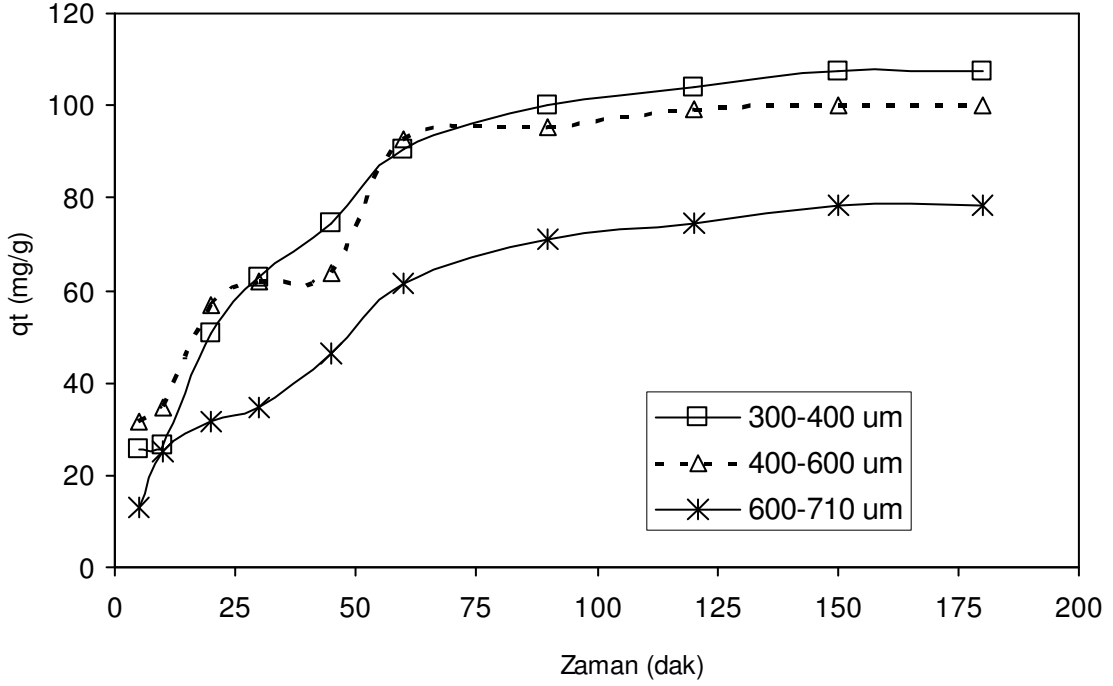
Adsorpsiyonu etkileyen diğer bir adım ise hidrodinamik şartlar içerisinde sayılan ve genellikle adsorpsiyon işlemlerinde ihmal edilen karıştırma ve çalkalama hızlarının adsorpsiyon üzerine etkinliğidir. Çalkalama ortamındaki difüzyonu ve katı sıvı arasında oluşan tabakanın kalınlığına etki eder. Şekil 4.19’a göre 50 rpm ile 220 rpm arasındaki çalkalama hızlarının methyl violetin aktif karbon yüzeyindeki adsorpsiyon denge değeri 50 mg/g iken 220 rpm de bu değer 120 mg/g ‘ a çıkmaktadır. Bu sonuçlarda çalkalama hızının adsorpsiyon üzerine etkin olduğunu göstermesi bakımından önemlidir.



Şekil 4.19. Çalkalama hızına bağlı olarak adsorbent tarafından tutulan methyl violet miktarının zamanla değişimi

Hatta çalkalama hızının adsorpsiyona etkisinin pH 'dan daha etkin olduğunu Şekil 4.14 ile Şekil 4.19'un kıyaslanmasıyla görülebilir. Şekil 4.19'un en önemli özelliklerinden biride bütün çalkalama hızlarında adsorpsiyonun 2 basamak halinde gerçekleşmiş olduğunu kolaylıkla görebiliriz. Bunun nedeni muhtemelen çözelti ortamından değil de, adsorbentin methyl violeti mikro mezoporlardaki partikül içi taşımılardan kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Şekil 4.20'de ise 3 farklı partikül boyutuna sahip aktif karbonumuza methyl violetin zamana bağlı olarak adsorpsiyon değişimi verilmiştir.

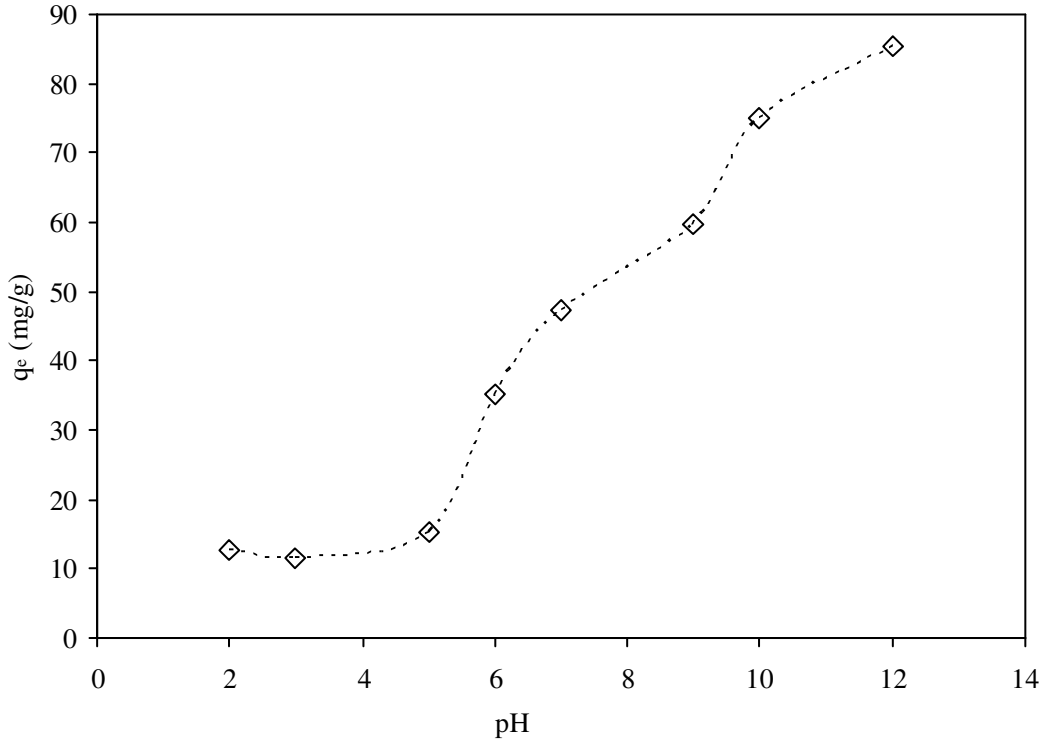


Şekil 4.20. Farklı partikül boyutlarına sahip olan aktif karbon tarafından adsorbe edilen methyl violet miktarının zamanla değişimi.

Şekilde görüleceği gibi partikül boyutu düştükçe yüzey alanı artmakta ve buna bağlı olarak adsorpsiyon artmaktadır. Şekil 4.20'nin en önemli özelliklerinden bir tanesi de 600-710 ve 400-600 µm partikül boyutuna sahip olan aktif karbondaki methyl violet adsorpsiyonu 2 adımda gerçekleşirken daha küçük partikül boyutuna sahip olan 300-400 mikronluk partiküllerde ise I. Ve II. adımların birleşerek adım haline geldiğini görebiliriz. Buda büyük partiküllerde partikül içi hareketliklerin adsorpsiyona etkisini göstermesi bakımından önemlidir. Fakat gerek adsorpsiyon tek adımda, gerekse iki adımda gerçekleşsin denge değerleri fazla değişmemektedir. Adsorpsiyonun iki adımda gerçekleşmesinden kasıt, adsorpsiyon olayının karbonun partikül yapısındaki makro gözeneklerden mezo gözeneklere doğru hareketlenmesi sırasında adsorpsiyonun bir süre için durması ve dışarıdaki gözeneklerin boşalmasıyla tekrar başlamasıdır.

4.4. Methylene Blue'nun Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Diğer boyar maddelerde olduğu gibi aynı şartlarda 30 ° C 'de farklı başlangıç pH değerlerinde methylene blue'nun aktif karbonumuz üzerindeki denge adsorpsiyon değerlerinin değişimi Şekil 4.21'de verilmiştir.

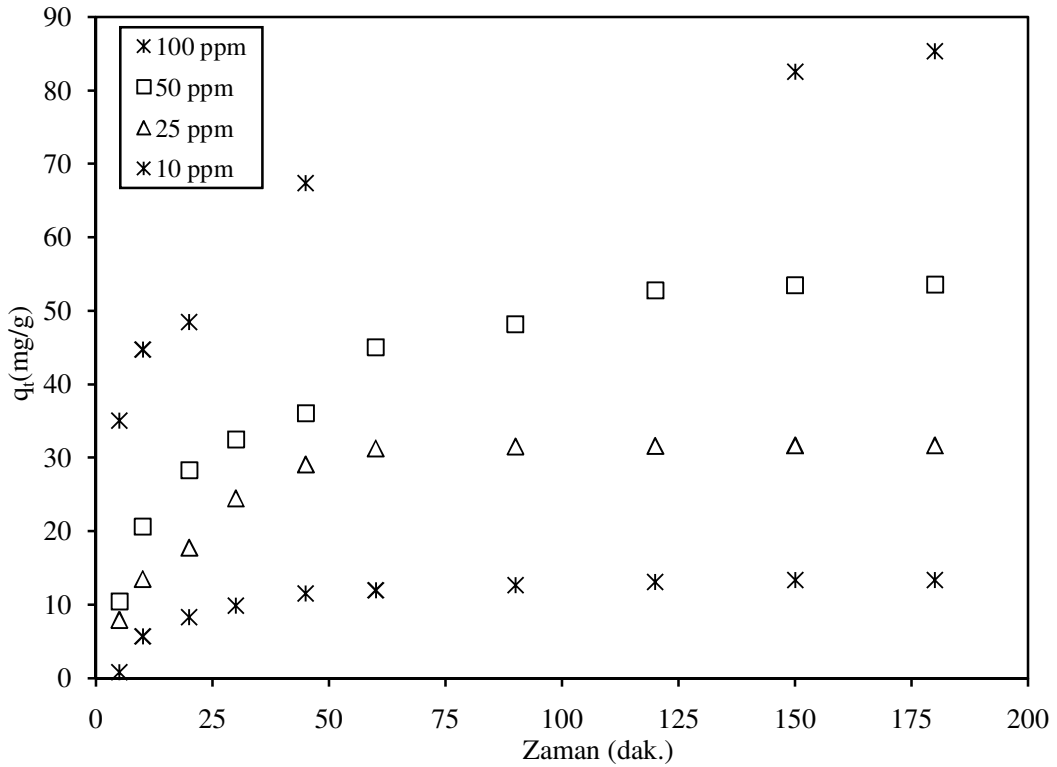


Şekil 4.21. Adsorbent tarafından adsorbe edilen methylene blue miktarının çözeltinin başlangıç pH değerleriyle değişimi

Şekil 4.21'de görüleceği gibi pH 5'e kadar gram aktif karbon tarafından tutulan mg methylene blue'nun miktarı 10 mg civarındadır. pH değerlerinin artması ile aktif karbon tarafından tutulan methylene bluenin miktarı ise hızlı bir şekilde artmakta ve pH 12' de maksimum değere ulaşmaktadır. Methylene blue zayıf bazik organik bir tuzdur. Sulu ortamda $RCI \rightleftharpoons R^+ + CI^- + H_2O \rightleftharpoons RH^{+2} + OH^-$ dengesini oluşturmaktadır. Asit ortamda bu denge sağa doğru kayarak RH^{+2} formunun aşırı oluşumuna sebep olurken baz ortamda geri dönerek R^+ , ROH ve RCI türlerinin oluşmasına neden olur. Pozitif yüklü adsorbentin RH^{+2} türüne göre R^+ , ROH ve RCI türlerini daha çok çekeceği ve adsorpsiyonun yüksek pH larda artacağı şeklindeki beklentimiz deney sonuçlarla örtüşmüş olduğu grafikten görüle bilmektedir. Şekil

4.21'e göre maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değeri 12 olduğundan dolayı bundan sonraki çalışmalarda methylene blue bulunan aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu incelerken bu pH değerine sahip olan çözeltilerle çalışılmıştır.

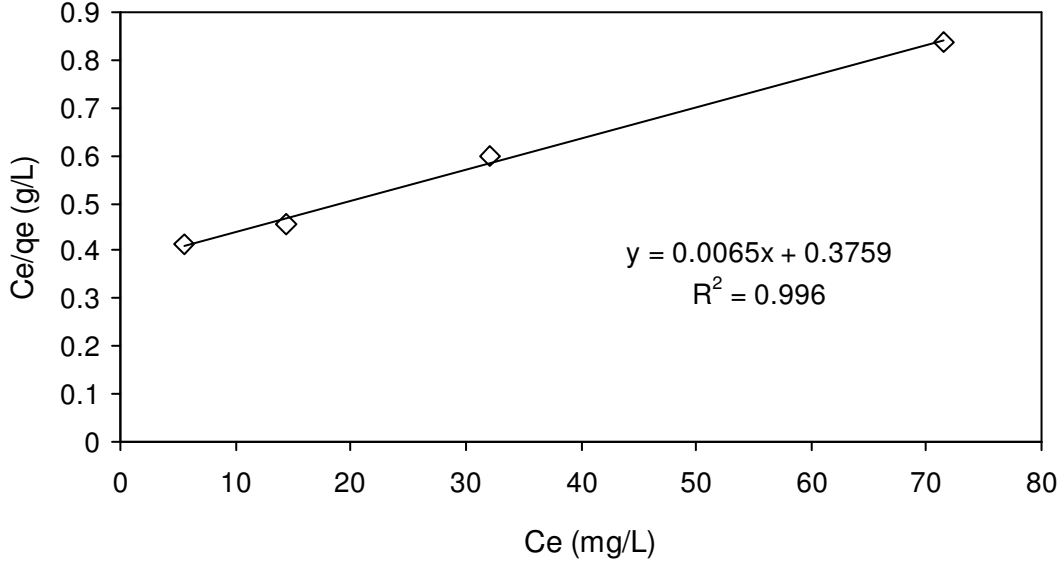
Şekil 4.22'de ise 10 –100 ppm arasında farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan methylene blue çözeltilerine aktif karbonumuz tarafından adsorpsiyonunun zamanla değişimi verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi her ne kadar daha öncede adsorpsiyonu incelenen boyar maddelerde olduğu gibi adsorpsiyon konsantrasyonunun artması ile 2 adımlı gibi görünse de bu adımlar diğerleri kadar keskin ve net değildir.



Şekil 4.22. Adsorbent tarafından adsorbe edilen ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan methylene blue miktarlarının zamanla değişimi.

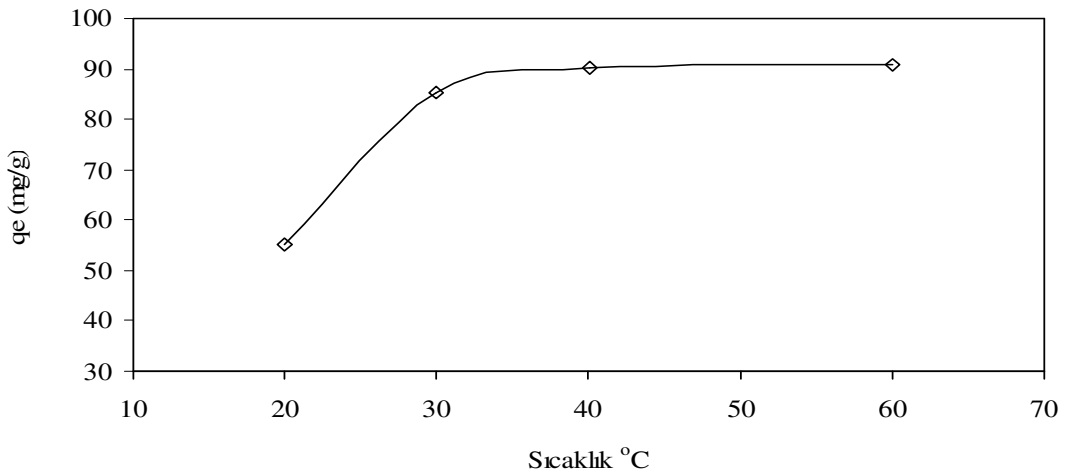
Methylene blue'nun 10 – 100 ppm çözeltileri aktif karbonumuzda 60 dak. Civarında dengeye ulaştığını söyleyebiliriz. Diğer taraftan çözeltinin başlangıç konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon da artmaktadır. Şekil 4.22'de verilen farklı başlangıç konsantrasyonlarının denge değerlerine önceden söz edildiği gibi 3 farklı izoterme göre (Freundlich, Langmiur ve Tempkin) değerlendirilmiş ve methylene bluenin aktif karbonumuz tarafındaki adsorpsiyonu Şekil 4.23'de görüldüğü gibi en iyi Langmiur izoterminin temsil ettiği elde edilen doğru değerlerinin reklukasyon katsayısından kolaylıkla anlaşılır. Daha öncede söz edildiği

gibi Langmiur izotermi adsorpsiyonun homojen ve moleküler olduğunu temsil etmektedir. Aktif karbonumuzun methylene blue tarafından adsorbent olarak kullanımının uygun olup olmadığını Langmiur eşitliğinden elde edilen R_L boyutsuz ayırma faktörünün hesaplanması ile bulunabileceği ifade edilmiştir.



Şekil 4.23. Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip olan methylene blue çözeltilerinin denge değerlerine langmiur izotermine uygulanması

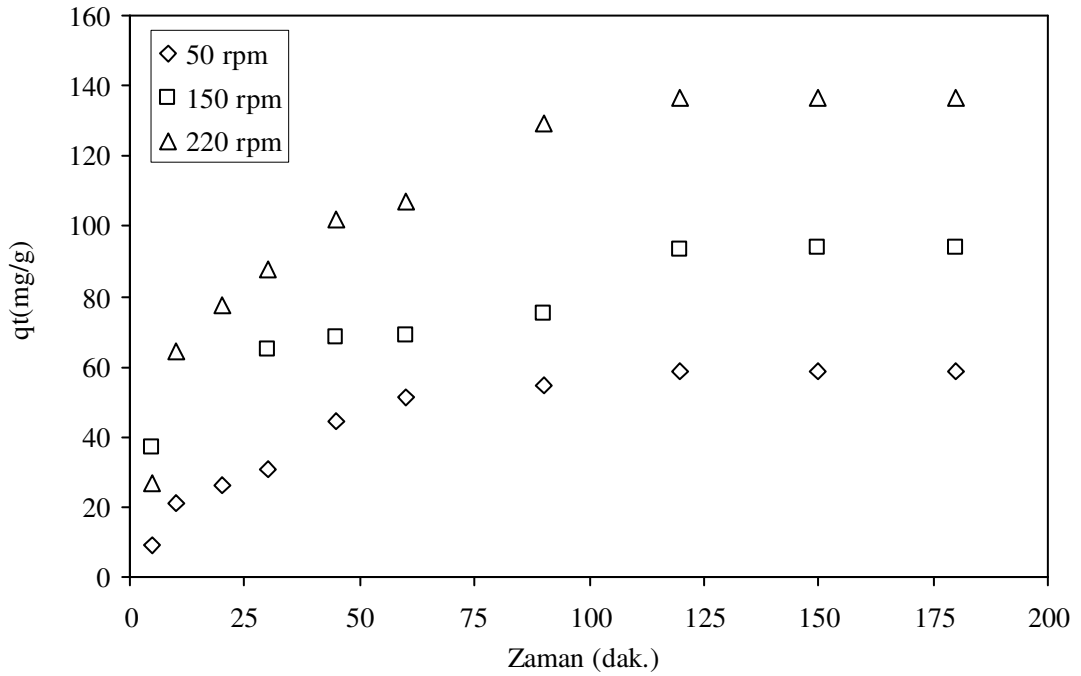
Şekil 4.23'e göre 10 ppm ve 100 ppm methylene blue başlangıç konsantrasyonu için R_L değeri 0.367 ile 0.851 arasında değiştiği hesaplanmıştır. Bu değerlere göre aktif karbonumuzun methylene blue'nun adsorpsiyonunda kullanılması uygundur.



Şekil 4.24. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan methylene blue miktarlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.24'de ise farklı sıcaklıklarda methylene blue'nun aktif karbonumuz yüzeyine adsorpsiyonunun denge değerlerinin değişimi verilmiştir. Şekil 4.24'e göre 40 °C' ye kadar sıcaklığın artması ile adsorpsiyon artmakta fakat daha yüksek sıcaklıklarda ise adsorpsiyon miktarı 90 mg/g değerinde sabit kalmaktadır. Buda adsorpsiyonun endotermik olduğunu fakat 30 ° C' den daha yüksek sıcaklıkların adsorpsiyonu fazla etkilemediğini göstermektedir.

Şekil 4.25'de ise katı sıvı ara yüzeyinde oluşan tabakanın kalınlığına ve çözeltideki difüzyona etki eden çalkalamanın methylene blue'nun aktif karbona adsorpsiyonunun zamanla değişimi verilmiştir.

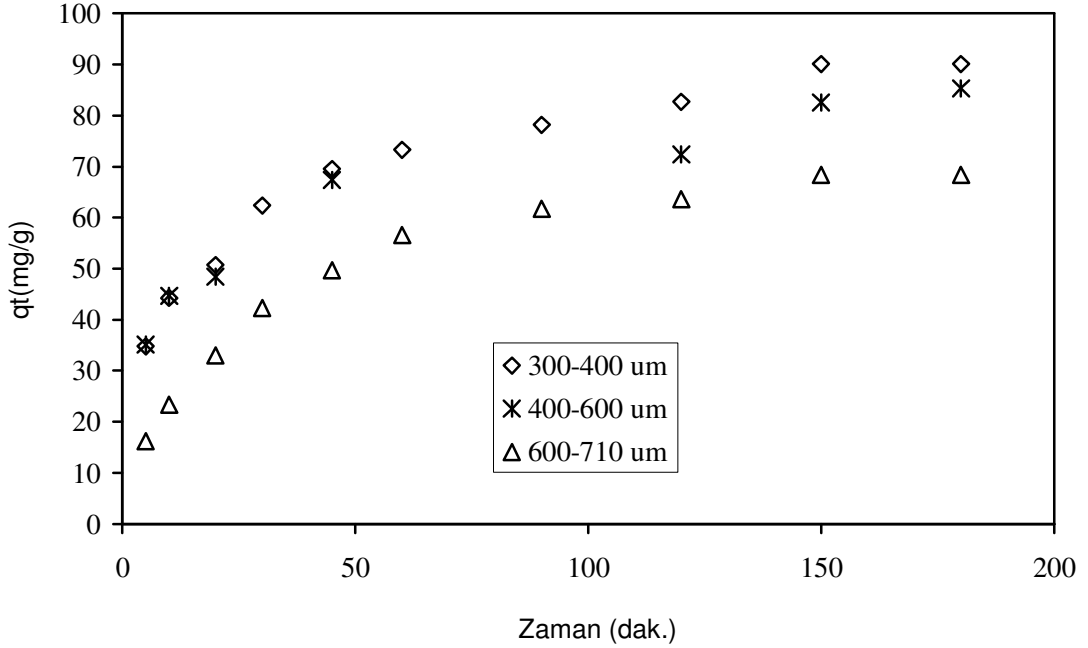


Şekil 4.25. Çalkalama hızına bağlı olarak adsorbent tarafından tutulan methylene blue miktarının zamanla değişimi

Şekil 4.25'e göre 50 rpm de gram aktif karbon tarafından tutulan methylene blue'nun 60. dakikadan sonraki gram başına adsorbe edilen madde miktarı 40 mg'dır. Aynı şekilde 220 rpm çalkalama hızlarında ise gram aktif karbon tarafından tutulan methylene blue miktarının 130 mg civarında olduğu görülebilir. Bu sonuçlara göre tıpkı diğer boyar maddelerde olduğu gibi çalkalama hızı aynı şartlardaki deneyler için adsorpsiyon miktarını 2.5 katı kadar arttırmaktadır. Bu değer pH etkinliği ile kıyaslandığında Şekil 4.21'de görüleceği gibi pH değişimi

adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık 9 kat arttırmakta ve bu nedenle çalkalama hızından daha etkin olduğunu göre biliriz.

Şekil 4.26'da ise farklı partikül boyutlarına sahip olan aktif karbonumuza methylene blue' in adsorpsiyonunun zamanla değişimi verilmiştir.



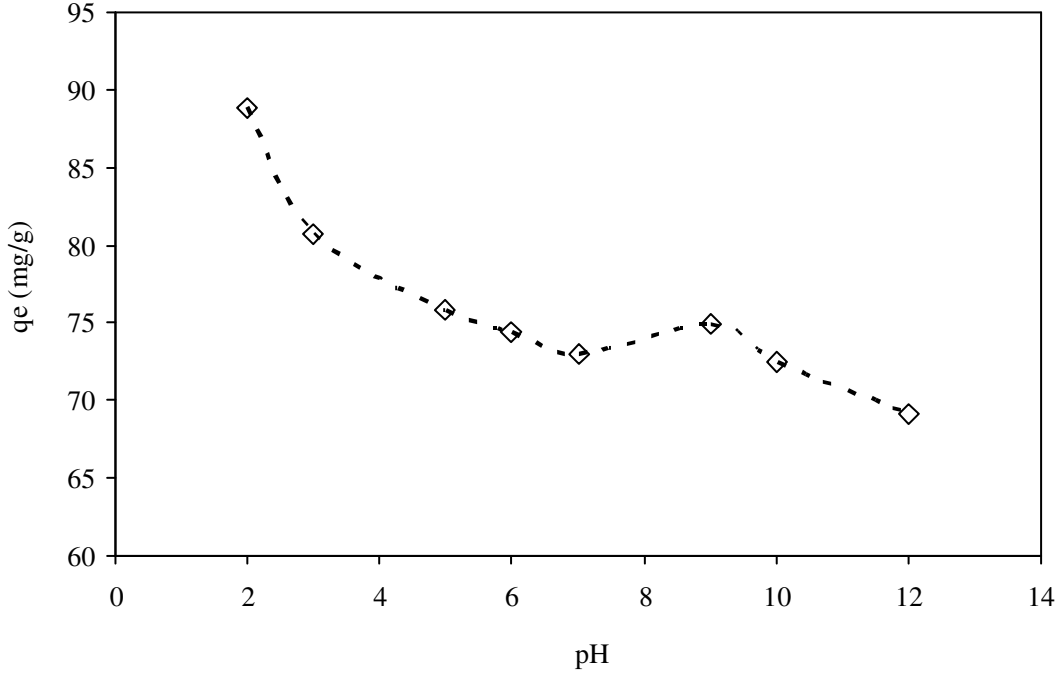
Şekil 4.26. Farklı partikül boyutlarına sahip olan aktif karbon tarafından adsorbe edilen methylene blue miktarının zamanla değişimi

Şekil 4.4.6'ya göre 600-710 um partikül boyutuna sahip olan aktif karbon için methylene blue denge değeri 60 mg/g civarında iken 300-400 um partikül boyutu için bu değer 90 mg değerine ulaşmaktadır. Bunun nedeni daha önce de ifade edildiği gibi partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanının büyümesinden kaynaklanmaktadır.

4.5. Rhodamine B nin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

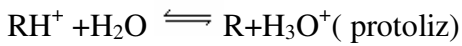
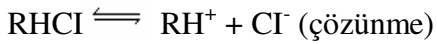
Rhodamine B nin aktif karbonumuz üzerindeki adsorpsiyonuna farklı başlangıç pH değerlerinin etkisi 150 ml, 100 ppm Rhodamine B içeren çözeltiye 0.05 gram aktif karbon konularak 30 ° C sıcaklıkta 180 dak. Sonundaki denge değerlerinin değişimi Şekil 4.27'de verilmiştir.

Şekilde görüleceği gibi başlangıç pH değerlerinin artması ile Rhodamine B'nin adsorpsiyonunda pH 7 değerine kadar hızlı bir şekilde düşmekte pH 7 ile 9 arasında hemen hemen sabit bir adsorpsiyon davranışı göstermektedir. pH 9'dan sonra ise adsorpsiyon tekrar düşmektedir.



Şekil 4.27. Adsorbent tarafından adsorbe edilen Rhodamine B miktarının çözeltinin başlangıç pH değerleriyle değişimi

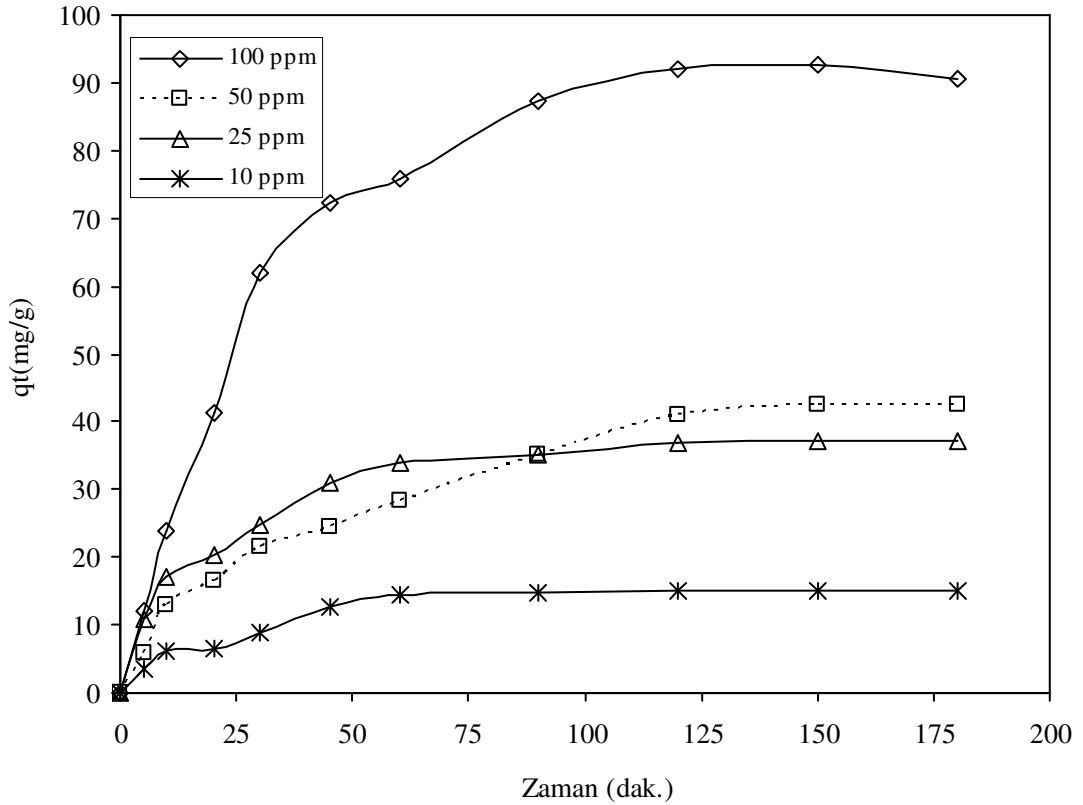
Şekil 4.27'e göre en iyi adsorpsiyon başlangıç pH değerinin 2 olduğu durumda elde edilmektedir. Rhodamine B maddesine zayıf bir karboksilik asit olarak veya hem Rhodamine B hemde methyl violet maddelerine zayıf asidik tuz olarak bakıldığında her iki madeninde düşük pH ortamlarında düşük protoliz, yüksek pH ortamlarında da yüksek protoliz olmaları geçerlidir.



Sulu ortamda bu her iki madde için yukardaki çözünme ve protoliz dengelerinin kurulacağını düşünecek olursak, asitli ortamda protoliz dengesinin geri dönmesi nedeniyle her iki maddenin RH^+ formunun aşırı artacağı anlaşılabilir. Çözünme dengesinde yer alan bu RH^+ iyonunun artışı yanında pH ayarlamada HCl asitinin kullanılması nedeniyle RHCl kaynaklı Cl^- iyonunun ortak iyon artışı RHCl türünün

oluşumuna ve adsorpsiyonuna yardım edebilir. Bu düşüncelerimizi grafiksel sonuçlarda benzer şekilde desteklemektedir. Bundan sonraki deneysel çalışmalarda çözeltinin başlangıç pH değeri olarak 2 alınmıştır. Tıpkı diğer boyar maddelerde olduğu gibi Rhodamine B'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarının aktif karbonumuz tarafından adsorpsiyon davranışı zamana bağlı olarak incelenmiş elde edilen sonuçlar Şekil 4.28'de verilmiştir.

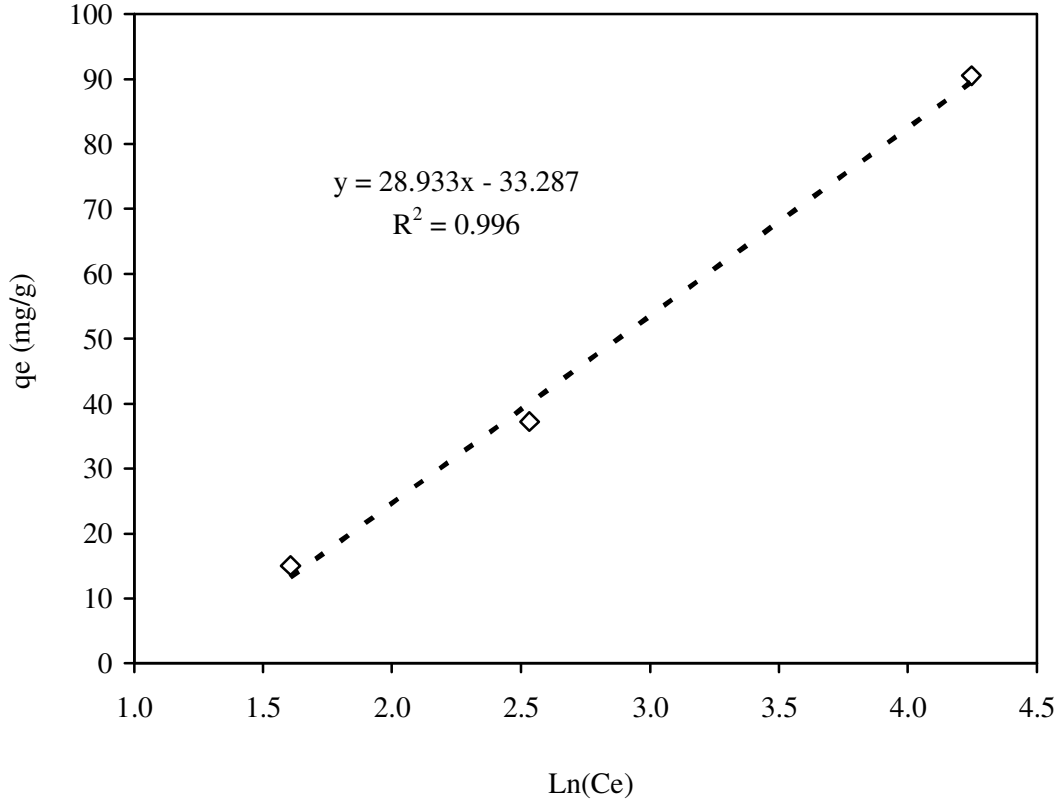
Şekil 4.28'ye göre çözeltideki Rhodamine B konsantrasyonu arttıkça aktif karbonumuz tarafından tutulan madde miktarında artmaktadır. Aynı şekilde Rhodamine B'nin aktif karbon tarafındaki adsorpsiyonu her ne kadar 2 adımda gerçekleşmiş gibi görünse de bu 2 adım diğer boyar maddelerde olduğu gibi kesin değildir. Diğer taraftan bütün başlangıç konsantrasyonları için Rhodamine B'nin hepsi adsorbent tarafından tutulmayıp bir kısmı çözeltide dengeyi sağlamak üzere kalmaktadır.



Şekil 4.28. Adsorbent tarafından adsorbe edilen ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan Rhodamine B miktarlarının zamanla değişimi

Bu nedenle Rhodamine B'nin aktif karbonumuz üzerindeki adsorpsiyonunun kimyasal değil de fiziksel olduğunu söylemek yerinde olur. Şekil 4.28'de verilen

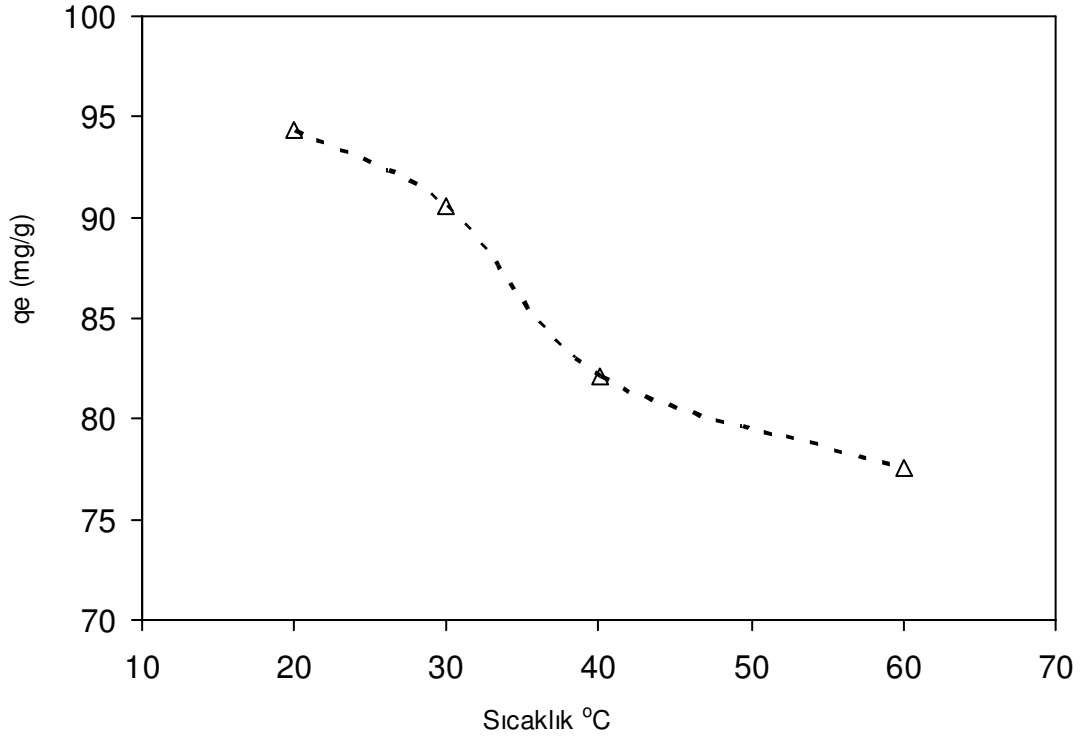
farklı başlangıç konsantrasyonlarının 180 dak. Sonundaki denge değerleri alınıp 3 farklı izoterme (Freundlich, Langmiur ve Tempkin) uygulandığında Rhodamine B nin adsorbentimize adsorpsiyonun Freundlich ve Langmiur izoterminde uymadığı buna karşı temkin izoterminde uyduğu Şekil 4.29'de elde edilen doğrunun reklukasyon katsayısından kolaylıkla anlaşılabilir.



Şekil 4.29. Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip olan Rhodamine B çözeltilerinin denge değerlerine Tempkin izoterminin uygulanması

Bilindiği gibi Tempkin izoterminin uyum gösterdiği sistemlerde adsorpsiyon ısısı logaritmik yerine lineer olarak davranış gösterir.

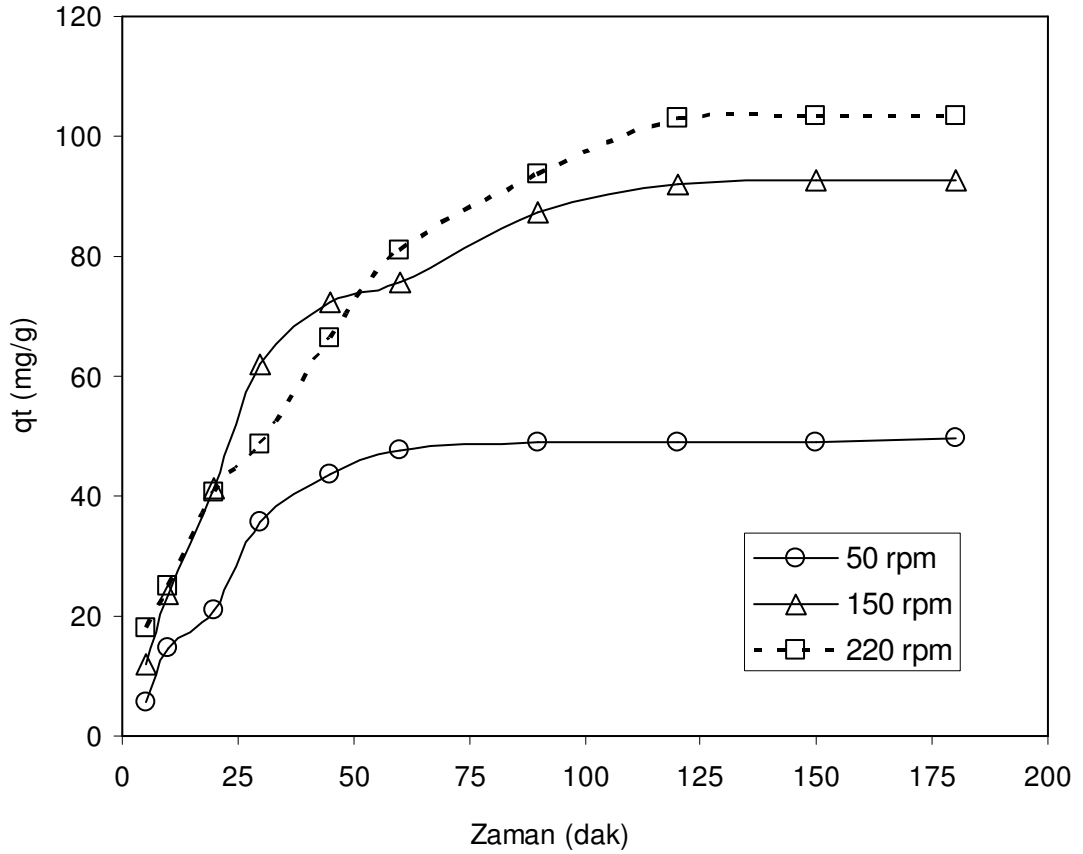
Aynı şekilde Rhodamine B'nin aktif karbonumuz üzerindeki adsorpsiyonuna farklı sıcaklıkların etkisi incelenmiş sıcaklık haricinde bütün parametreleri aynı olan bu deneysel çalışmaların 180 dak. adsorpsiyon sonucunda elde edilen denge değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. Adsorbent tarafından denge durumunda tutulan Rhodamine B miktarlarının sıcaklıkla değişimi

Şekilde görüldüğü gibi en iyi adsorpsiyon düşük sıcaklarda elde edilmektedir. 20 ° C ile 40 ° C arasındaki sıcaklıklarda adsorbentın Rhodamine B'yi adsorbe kapasitesi hızlı bir şekilde düşerken 40 ° C' den daha yüksek sıcaklıklarda ise bu düşüş biraz daha yavaşlamaktadır. Şekil 4.30'a göre Rhodamine B'nin aktif karbonumuz tarafından adsorpsiyonu için en uygun sıcaklığın 20 ° C ile 30 ° C arası olacağını söyleyebiliriz.

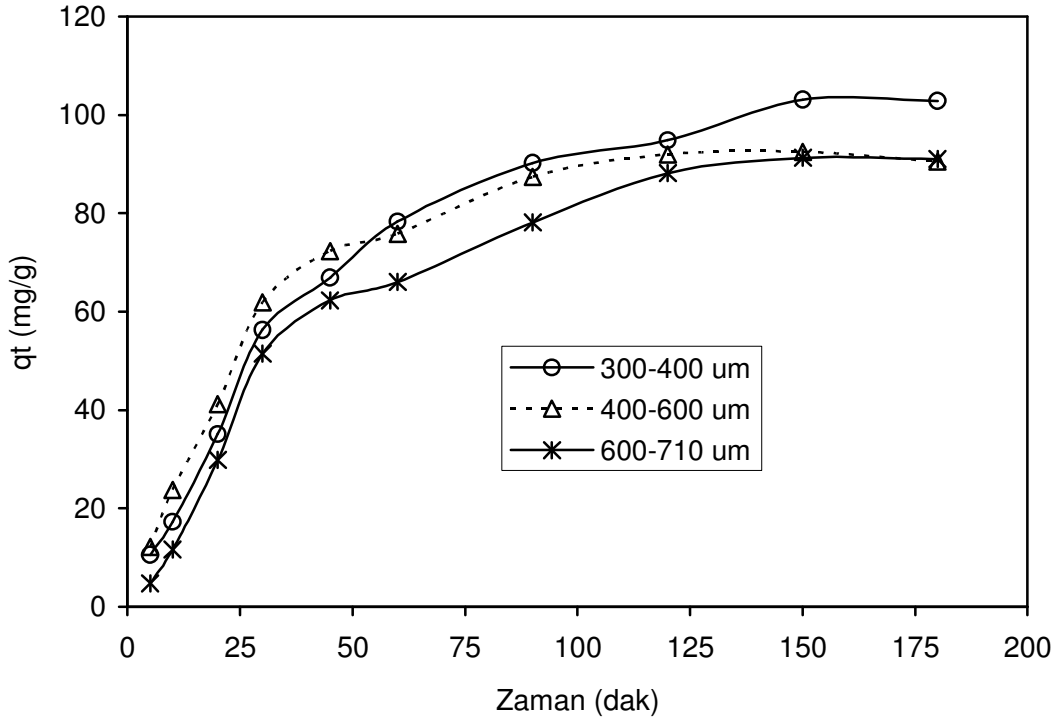
Diğer taraftan Rhodamine B'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun egzotermik olduğunu söylemek yerinde olur. Zira sıcaklığın artması ile adsorpsiyonun düşmesi bunu göstermektedir. daha önceki çalışmalarda olduğu gibi çözültideki difüzyonu arttıran ve katı sıvı ara yüzeyindeki tabakayı incelten çalkalama hızının Rhodamine B'nin aktif karbonumuz üzerindeki adsorpsiyonuna etkisi zamana bağlı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31. Çalkalama hızına bağlı olarak adsorbent tarafından tutulan rhodamine b miktarının zamanla değişimi

Şekilde görüleceği gibi 50 rpm çalkalama hızında gram aktif karbon tarafından tutulan Rhodamine B'nin miktarı 50 mg civarında iken 220 rpm de aynı şartlarda gram aktif karbon tarafından tutulan Rhodamine B'nin miktarı 105 mg civarına yükselmektedir. Buda çalkalama hızının adsorpsiyon üzerinde ne kadar etkin olduğunu göstermesi bakımından önemlidir. Çalkalama hızının adsorpsiyon üzerine etkinliği Şekil 4.27 ve Şekil 4.31'e bakarak söyleye biliriz.

Rhodamine B'nin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna etki edebilecek diğer bir parametrenin aktif karbonun partikül boyutu olabileceği hesaplanarak 3 farklı partikül boyutuna sahip olan aktif karbon için Rhodamine B'nin adsorbe edilen miktarı zamana bağlı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.32. Farklı partikül boyutlarına sahip olan aktif karbon tarafından adsorbe edilen rhodamine b miktarının zamanla değişimi

Şekilde görüleceği gibi +600-710 um partikül boyutuna sahip olan aktif karbona Rhodamine B'nin adsorpsiyonu her ne kadar 2 adımda gerçekleşmiş gibi görünse de partikül boyutu küçüldükçe tek adıma inmektedir. Fakat bütün partikül boyutları için Rhodamine B'nin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu +300-400 um partikül boyutu hariç hemen hemen aynı kalmaktadır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Pamuk sapı tabanlı adsorbentin iyi bir adsorbent olabileceği, pH, konsantrasyon, sıcaklık, çalkalama hızı ve partikül boyutuna bağlı yapılan farklı deney sonuçlarından anlaşılmaktadır. Bu deneylere ilişkin sonuçlar aşağıda sırasıyla ifade edilmiştir

5.1. pH Etkisi

0.05 gram aktif karbon 100 ppm değişik boyar maddeleri içeren 150 ml çözelti içerisine konulmuş ve 150 rpm ile 180 dak. boyunca 30 °C’ de çalkalanmış bu zaman süresi sonucunda farklı başlangıç pH ‘ına sahip çözeltilerden numune çekilerek analizleri yapılmıştır.

Düşük pH değerlerinde alizarin red , bromocresol gren, methylene bluenin adsorpsiyonu azalmakta, yüksek pH değerlerinde ise methyl violet ve Rhodamine B nin adsorpsiyonu artmaktadır.

5.2. Konsantrasyon Etkisi

Çözeltilerin adsorpsiyon verimini etkileşen parametrelerden biride başlangıç konsantrasyonudur. Zira başlangıç konsantrasyonu arttıkça çözeltilerin adsorpsiyon veriminde artması gerekiyor. Adsorpsiyon olayı bir denge olayıdır. Bu deneysel çalışmalara bakıldığında zaman hem düşük konsantrasyonda hem de yüksek konsantrasyonda boyar maddelerin tamamı adsorbe edilemiyor dolayısıyla fiziksel adsorpsiyon söz konusudur diyebiliriz.

5.3. Sıcaklığın Etkisi

Bu çalışmada, sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisine bakıldığında sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun düştüğü görülmektedir. Deneysel çalışmalarımızda en uygun sıcaklığın 20 °C ile 30 °C arasında olduğunu söyleye biliriz. Sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artmaktadır bu da adsorpsiyon olayının egzotermik olduğunu göstermektedir.

5.4. Çalkalama Hızının Etkisi

Bütün boyar maddelerin konsantrasyonları, sıcaklıkları, çözelti hacimleri, sıcaklıkları ve aktif karbon miktarları sabit tutularak, sadece çalkalama hızları farklı tutularak zamana bağlı olarak değişen seri deneyler yapılmıştır. Çalkalama hızları 50 rpm, 150 rpm ve 220 rpm olarak alınmıştır. Bütün boyar maddelerde çalkalama hızı arttıkça adsorpsiyonda hızlı bir şekilde artmıştır.

5.5. Partikül Boyutunun Etkisi

Deneyel çalışmalarımızda 300-400 um, 400-600 um ve 600-710 um olmak üzere 3 farklı partikül boyutuna sahip aktif karbon kullanılmıştır. Grafikselleştirildiğinde baktığımız zaman partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Partikül boyutunun küçülmesi ile yüzey alanı artmakta ve buna bağlı olarak adsorpsiyon verimi artmaktadır.

Bizim yaptığımız bu deneyel çalışmaların dışında adsorpsiyonun diğer önemli bir alanı olan geri kazanım çalışmaları bu ve diğer boyar maddeler için uygulanarak geri kazanımın optimum şartları tayin edilmelidir.

Aktif karbon üzerinde yaptığımız bu deneyler ham pamuk sapı üzerine yapılarak uygulamanın daha ucuz yöntemleri araştırılabilir. Bu çalışmanın tamamı farklı adsorbentlere ve farklı boyar maddelere uygulanabilir.

KAYNAKLAR

- AKPINAR, D., 1998. Endüstriyel atık sulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon / biyosorpsiyonunun karşılaştırmalı incelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.1: 27-39.
- BAHATNAGAR, A., JAIN K., and MUKUL, K., 2005. Removal of Congo Red Dye from Water Using Carbon Slurry Wastes, *Environmental Chemistry Letters*, 2(4):199-202.
- BANSAL, R.C., DONNET, J., and STOECKLI, F., 1988. *Active Carbon*. Marcel Dekker, Inc. New York.1: 31-56.
- BAKLAYA, N., 1998. Pestisitlerin alıcı su ortamlarına etkileri, I. Atık su sempozyumu (Editörler; V. Atlı, İ. Belenli), Kayseri. s 310-315.
- BRUNAUER, S., EMMET, P.H., and TELLER, E., 1938: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309–319.
- CHINWETKITVANICH, S., TUNTOOLVEST, M., and PANSWAD, T., 2000. Anaerobic Decolorisation of Reactive Dyebath Effluents By a Two Stage UASB System With Tapioca As a Co-Substrate, *Water Research*, 34(8): 2223-2232.
- CORREIA, M., STEPHONSON, T., and JUDD, J., 1994. Characterisation of Textile Wastewaters-A Review, *Environmental Technology*, 15: 917-929.
- COUGHLIN, F., KINKLE, K., TEPPER, A., and BISHOP, L., 1997. Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity In Biofilms, *Water Science and Technology*, 36(1): 215-220.
- CRANDALL, J., and RONDENBERG, R., 1974. Waste Lead Oxide Treatment of Lead Acid Battery Manufacturing Wastewater. The 29th Annual Purdue Industrial Waste Conference. West Lafayette. 16(1): 76-93.
- DAY, V., and HOCHULI, S., 1974. Bell Sstems' Metals Recovery Plant. *Ind.Wastes* 20:26-29.
- DEAN, G., BOSQUI, L., and CANONETTE, L., 1972. Removing Heavy Metals From Waste Water. *Environ.Sci.Technol.* 6:518-522.
- DOĞAN, M., ve ALKAN, M., 2003. Adsorpsiyon. *Chemosphere*. 50:217-226.
- EDMONDSON, T., 1977. Removal of Organo-Lead Compounds from Aqueous Media by Reaction and Adsorption. *Chem. Abstr.* 87:307-314.
- FALES, L., 1948. A Plating Waste Disposal Problem *Sew.Works J.* 20:857-860.
- FIGLIORE, J. V., and BABINEAU, A., 1977. Effect of an Activated Carbon Filter on the Microbial Quality of Water, *Applied and Environmental Microbiology*, 35(5): 544-546.
- FRITZ, W. and SCHLCLNDER, E.U., 1981. Competitive Adsorption of Two Dissolved Organics onto Activated Carbon -I. Adsorption Equilibria. II. *Chem. Eng. Sci.*, 36: 721-725.
- HAAS, R., and MILLER, S., 1972 Evaluations of Lead Plant Wastewater Treatment Methods. *HT Research Institute* 8:213-216.

- HALL, K., 1972. Lead Pollution and Poisoning. *Environ. Sci. Technol.* 6:30-35.
- HEM, D., and DURUM, H., 1973. Solubility and Occurrence of Lead in Surface Water Works Assoc. 651:562-568.
- HILL, B., 1939. Waste Problems in The Petroleum Industry *Ind. Eng. Chem.* 31:1361-1363.
- HILL, D., 1972. Control and Prevention of Mine Drainage. Paper Presented at the Environmental Resources Conference on Cycling and Control of Metals .Battele-Columbus Laboratories,Columbus OH.
- HO, Y.S., and MCKAY, G., 1998 Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 70(1):115-124.
- JESMEN, R., and HOSSAIN, M., 2004. Removal of Dyes from Water by Conducting Polimeric Adsorbent, *Polymers Advanced Technology*, 15(11):633-638.
- KADIRVALU, K., PALANIVAL, M., KAPLANA, R., and REJESVARI, S., 2000. Activated Carbon from an Agricultural by – Product, for the Treatment of Dyeing Industry Wastewater, *Bioresource Technology*, 74: 263-265.
- KANG, F., and CHANG, M., 1997. Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent, *Water Science and Technology*, 36(12):215-222.
- KAPDAN, A., ve KARGI, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddesinin Coriolus Versicolor ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi, İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 1:1-7.
- KARCHER, S., KORNMÜLLER, A., and JEKEL, M., 1999. Removal of Reactive Dyes By Sorption/Complexation With Cucurbituril, *Water Science and Technology*, 40(4-5): 425-433.
- LAGERGREN, S., 1898. About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (4): 1-39.
- LANGMUIR, J., 1918. Adsorption. *Chem. Soc.*, 40:1361-1362.
- LIEBIG, R., VANSELOW, P., and CHAPMAN, D., 1943. The Suitability of Water Purified by Synthetic Ion. Exchange Resins for the Growing of Plants in Controlled Nutrient Cultures, *Soil.Sci.* 55:371-376.
- LEVENSPİEL, O., 1972. *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Edition, JOHN, W., and SONS, J., New York, NY, Ch. 9s.
- MACHENBACH, I., 1998. Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, *Membrane Technology*, 96: 7-11.
- MCKAY, G., and AL-DURI, B., 1988. 'Prediction of Bisolute Adsorption Isotherms Using Single-Component Data for Dye Adsorption onto Carbon', *Chemical Engineering Science.* 5:1133-1142.
- MCVAUGH, J., and WALL,R., 1976. Optimization of Heavy Metals Wastewater Treatment Effluent Quality versus Sludge Treatment, *Proceedings of the 31st Industrial Waste Conference*, Purdue University, pp.17-25.
- NAUMCZYK, J., SZYPRKOWICZ, L., and ZILIO-GRANDI, F., 1996. Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters, *Water Science and Technology*, 34(11): 17-24.

- NAYLOR, M., and DAGUE, R., 1975. Simulation Of Lead Removal By Chemical Treatment. *J.Am. Water Works Assoc.* 67:560-565.
- NIGAM, P., BANAT, M., SINGH, D., and MARCHANT, R., 1996. Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes, *Process Biochemistry*, 31(5): 435-442.
- NILSON, R., 1971. Removal Of Metals By Chemical Treatment Of Municipal Waste Water. *Water Res.* 5:51-60.
- ONEILL, C., HAWKWES, R., HAWKWS, L., ESTEVES, S., and WILCOX, J., 2000. Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye, *Water Research*, 34(8): 2355-2361.
- ONEILL, C., LOPEZ, A., ESTEVES, S., HAWKES, R., HAWKES, L., and WILCOX, S., 2000. Azo Dye Degredation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53: 249-254.
- OTTO, M., 1978. Removing Dissolved Organo-Lead Compounds from Water. *Chem. Abstr.* 88:372-373.
- PALMA, C., MOREIRA, T., MIELGO, I., FEIJOO, G., and LEMA, M., 1999. Use of Fungal Bioreactor As a Pretreatment or Post Treatment Step For Continuous Decolorisation of Dyes, *Water Science and Technology*, 40(8): 131-136.
- PANDIT, P. and BASU, S., 2004. Removal of Dyes from Water by Solvent Extraction Using Reverse Micelles, *Environ Sci. Technology*, 38 (8): 2435-2442.
- PAPIĆ, S., KOPRIVANAC, N., BOŽIĆ, A.L., and METEŠ, A., 2004. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewaters by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments*, 62:291-298.
- PATTERSON, W., ALLEN, E., and SCALA, J., 1977. Carbonate Precipitation of Heavy Metals Pollutants. *J. Water Poll. Control Ped.* 49:2397-2410.
- ROHRER, L., 1975. Chemical Precipitants for Lead-Bearing Wastewaters. *Ind. Water Eng.* pp 13-17.
- SHANNON, E., 1973. Some Examples of the Concentration of Trace Heavy Metals with Ion Exchange Resins. *Traces of Heavy Metals in Water. Removal Processes and Monitoring Center for Environmental Studies.* Princeton University.
- ŞENGÜL, F., 1989. Endüstriyel atık suların özellikleri ve araştırılması. 9 Eylül Üni. Müh. Mim. Fak. İzmir pp. 244-247.
- TÜNAY, O., 1996a. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul. 1:19-34.
- TÜNAY, O., 1996b. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, 1. Baskı, İ.T.Ü. Basımevi, İstanbul. 2: 25-33
- YAMADA, K., HARAGUCHI, K., GACHO, C., WONGSIRI, P., and PENA, L., 2003. Removal of Dyes from Aqueous Solution by Sorption With Coal Ash, *International Ash Utilization Symposium, University of Kentucky* pp.116-117.

- YONGE, R., and KEINATH, M., 1986. "The Effects Of Non-Ideal Competition On Multi-Component Adsorption Equilibria, Journal pp 58-77.
- WEBER, J., and SMITH, H., 1986. Removing Dissolved Organic Contaminants From Water. Environ.Sci.Techno., 20(10): 970-971.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Hatay 'ın Dört Yol ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Mehmet Akif İlköğretim okulunda, lise öğrenimini Dört Yol (Deneme) Lisesinde tamamladı.

2001 yılında yapılan ÖSS sınavına girerek Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünü kazandı. 2001–2005 yılında Harran üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü birincilikle bitirdi.

2005 yılında Harran Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında yüksek lisans sınavını kazandı. Halen yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.

ÖZET

Avrupa Birliđine girmekte olan Türkiye için boyarmadde içeren atık sular ciddi bir problem teşkil etmektedir. Bu problemin ortadan kaldırılması amacıyla atık sulardan boyar maddelerin giderilmesi, adsorpsiyon yöntemi kullanarak planlanmıştır. Atom iyon yada moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasıyla adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Bütün bu gözlemler ışığında deneylerimizi geniş basamaklar halinde ve hata payını minimuma indirecek hassasiyette yaptık.

SUMMARY

For Turkey, that is about to enter the European Union, waste water including dyes causes serious problems. In order to get rid of this problem, the removal of dyes from waste water is planned by using adsorption method. Adsorption happens when atoms, ions and molecules hold on to a solid surface. With the light of this observations, to minimize the errors, we performed our experiments in several steps.