

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL BOYALARININ SULU
ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON
YÖNTEMİYLE GİDERİMİ

M.Zeki NAS
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2006

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL BOYALARININ SULU
ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON
YÖNTEMİYLE GİDERİMİ

M.Zeki NAS
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

GEBZE
2006

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi

YAZAR ADI: Mehmet Zeki NAS

Tekstil boyar maddelerin kullanımı endüstride büyük önem taşımaktadır. Ancak tekstil sanayi atık sularında bulunan boyar maddeleri içeren çözeltilerin alıcı ortamlara deşarj edilmesi önemli çevre problemlerine yol açmaktadır.

Bu çalışmada sepiyolit, uçucu kül ve alumina gibi adsorbentler kullanılarak Remazol Turkuaz Mavisi G-133 (RTM) boyası üzerine giderim verimleri araştırıldı.

Boya gideriminde optimum parametreleri belirlemek için pH, başlangıç iyon konsantrasyonu, adsorbent miktarı, ve sıcaklık etkileri çalışıldı. Optimum değerler pH 2, başlangıç iyon konsantrasyonu 250 mg/L, adsorbent miktarı 0,1 gr, sıcaklık 25°C olarak bulundu. Adsorbentlerin yüzde giderimleri sırasıyla uçucu kül, sepiyolit ve alumina için %79, %68 ve %73 olarak hesaplandı. Deneysel veriler üç farklı kinetik modele (birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon) uygulandığında en iyi ikinci dereceden kinetik model uygunluk gösterdi. İzoterm verileri ise Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle en iyi sonuçları verdi. Termodinamik parametrelerden entalpi, entropi ve serbest enerji Langmuir izoterm modeli kullanılarak hesaplandı.

Yapılan çalışmada adsorplama kapasitesi üzerinde en önemli etki pH'taki değişimlerde görüldü. Ayrıca adsorplama kapasitesi pH azaldıkça arttığı ve giderimin daha kısa zamanda gerçekleştiği görüldü.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Remove of textile dyes from aqueous solutions by adsorption

AUTHOR: Mehmet Zeki NAS

Use of the textile dye materials is very important in industry. However, the discharge of waste solutions containing dye materials from the textile industry into the receiving medium causes significant environmental problems.

In this study, the removal efficiencies of remove dye onto adsorbents of such as sepiolite, fly ash and alumina were investigated.

Effects of pH, initial dye concentration, adsorbent dosage and temperature were studied. For determination of the optimum parameters for removal the dye. The optimum values were found as pH 2, initial dye concentration of 250 mg/L, adsorbent dosage of 0.1 g and temperature of 25°C. The percentage removal of dye onto fly ash, sepiolite and alumina were found to be 79%, 68% and 73% respectively. The experimental results were applied to three kinetic models which are pseudo first order, pseudo second order and intra particle diffusion. The data fitted well with the pseudo second order model. The experimental results were applied to Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm models and gave better correlation with Langmuir and Freundlich models. In addition to that, values of the thermodynamic parameters such as enthalpy, entropy and free energy were determined from Langmuir isotherm after calculating the balanced constant values.

In this study, the most significant effect on adsorption capacity was observed with pH. It was also observed that the adsorption capacity increased as pH decreased and better removal obtained in a shorter time.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince benden desteğini, bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmamın yönetimini üstlenen, deneysel çalışmaları beraber yürüttüğüm; değerli hocam Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasından yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca hayatımın tüm evrelerinde olduğu gibi, yüksek lisans eğitimim boyunca da bana maddi manevi desteğini esirgemeyen ve desteklerine ömrüm boyunca ihtiyaç duyacağım değerli aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Su Kalitesi	4
1.3. Endüstriyel Kirleticiler	4
1.3.1. Anorganik Kirleticiler	5
1.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	5
2. TEKSTİL ATIKSULARININ ARITIM TEKNOLOJİLERİ	6
2.1. Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretimi	11
2.2. Tekstil Boyalarının Özellikleri	11
2.2.1. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler	12
2.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler	14
2.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler	17
2.2.4. Reaktif Tekstil Boyaları ve Özellikleri	17
2.3. Boyama Atıksularının Özellikleri ve Arıtımı	23
2.4. Pamuklu Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretim Atıksularının Özellikleri	26
2.4.1. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri	26
2.4.1.1. Tekstil Atıksularının Biyolojik Oksidasyonu	27
2.4.1.2. Tekstil Atıksularının Kimyasal Oksidasyonu	28
2.4.1.3. Tekstil Atıksularının Kimyasal İndirgeme İle Arıtımı	30
2.4.1.4. Tekstil Atıksularının membran Proseslerle Arıtımı	31
2.4.1.5. Tekstil Atıksularının Ters Osmoz ve Elektrodializ İle Arıtımı	31

2.4.1.6. Tekstil Atıksularının Kimyasal Koagülasyonla Arıtımı	32
2.4.1.7. Tekstil Atıksularının Adsorpsiyon İle Arıtımı	33
3. ADSORPSİYON TEORİSİ	34
3.1. Adsorpsiyon Tipleri	36
3.1.1. Değişim Adsorpsiyon	36
3.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon	36
3.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon	37
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	37
3.2.1. Adsorbentin Yüzey Alanı	38
3.2.2. Adsorbentin Partikül Boyutu	38
3.2.3. Adsorbat Molekülün Büyüklüğü	38
3.2.4. Adsorbatın Çözünürlüğü	39
3.2.5. pH	40
3.2.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı	40
3.2.7. Karıştırma Hızı	41
3.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	41
3.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	43
3.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	44
3.3.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi	45
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği	46
3.4.1. Lagergren Kinetik Modeli	46
3.4.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model	47
3.4.3. Partikülüçi Difüzyon Modeli	48
4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	49
5. MATERYAL VE METOT	51
5.1. Materyal	51
5.1.1. Adsorbent	51
5.1.2. Adsorbat	54
5.1.3. Kullanılan Çözeltiler	55
5.2. Metot	56
5.2.1. Adsorbent Kullanımı	56
5.2.2. Kesikli Adsorpsiyon Dengesi	56
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	58
6.1. RTM Boyası Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Adsorbent Miktarı Etkisi	58

6.2. RTM Boyası Giderimi Üzerine Konsantrasyon Etkisi	63
6.3. RTM Boyasının Giderimi Üzerine pH etkisi	68
6.4. RTM Boyası Giderimi Üzerine Adsorpsiyon Dengesi	72
6.4.1. Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	71
6.5. Adsorbentlerin Diğer Adsorbentlerle Karşılaştırılması	79
7. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	81
8. ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	91

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Birimi

a_f :	Freundlich izoterm sabiti	[-]
a_L :	Langmuir izoterm sabiti	[dm ³ /mg]
a_T :	Temkin izoterm (Toth) sabiti	[dm ³ /g]
C_e :	Çözeltiden adsorplanan RTM denge konsantrasyonu	[mg/L]
C_o :	Başlangıç RTM konsantrasyonu	[mg]
EPA :	Çevre Koruma Ajansı	[-]
İSKİ:	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi	[-]
K_F :	Langmuir İzoterm sabiti	[mg/g]
K_L :	Adsorpsiyon net entalpi değeri ile ilgili (Langmuir) sabiti	[1/mg]
K_T :	Temkin izoterm sabiti	[-]
k_a :	Adsorpsiyon hız sabiti	[1/saat]
k_d :	Desorpsiyon hız sabiti	[1/saat]
m :	Çözeltideki adsorbent miktarı	[mg]
q_e :	Dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan RTM boyası konsantrasyonu	[mg/g]
R :	Evrensel Gaz sabiti	[J/mol K]
T :	Sıcaklık	[Kveya ⁰ C]
X_0 :	Katı Fazdaki Denge Konsantrasyonu	[mg/L]
V :	Çözelti Hacmi	[ml]

Greek Harfleri:

ω :	Karıştırma hızı	“[rpm= devir/dak]
θ :	Adsorbentin yüzey kesri	[mg/10 ³ l]
ΔH^0 :	Adsorbentin entalpi değişimi	[kj/mol]
ΔS^0 :	Adsorpsiyon entropi değişimi	[kj/molK]
ΔG^0 :	Gibbs serbest enerji değişimi	[kj/mol]

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Uçucu külün adsorpsiyon öncesi ve RTM ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri	53
5.2. RTM boyası için absorpsiyon-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi	55
6.1. a, b, c) RTM boyası giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi incelenmesi	60
6.2. a, b, c) RTM boyası giderimi üzerine adsorbent miktarı etkisinin ikinci dereceden kinetik modelle incelenmesi	61
6.3. a, b, c) RTM boyası giderimi üzerine boya konsantrasyonu etkisi	64
6.4. a, b, c) RTM boyası giderimi üzerine boya konsantrasyonu etkisinin ikinci dereceden kinetik modelle incelenmesi	66
6.5. a, b, c) RTM boyası giderimi üzerine pH etkisi	69
6.6. a, b, c) RTM boyası giderimi üzerine pH etkisinin ikinci dereceden kinetik modelle incelenmesi	70
6.7. a, b, c) RTM boyası giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	73
6.8. a, b, c) Farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerin Langmuir izotermine göre analizi	75
6.9. a, b, c) Farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerin Freundlich izotermine göre analizi	76
6.10. a, b, c) Farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerin Langmuir sabiti (K_L) ile ($1/T$) arasındaki ilişki analizi	78

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Su Kalite Parametreleri	3
2.1. SDC İzniyle Her Bir Kimyasal Sınıf Uygulama Sınırları Arasındaki Dağılım	7
2.2. Boya Sınıfları, Uygulama Metotları ve Kimyasal Tipleri	8
2.3. Çeşitli Boyalar ve Lif Kombinasyonları	9
2.4. Reaktif Gruplarına Göre Dünyadaki Bazı Reaktif Boyarmadde Üreticileri	19
2.5. Reaktif Boyalardaki Bazı Gruplar ve Özellikleri	20
2.6. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları	21
2.7. Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri	22
2.8. Tekstil Atıksularının Çeşitli Teknolojiler Kullanarak Arıtım Sonuçlarının Değerlendirilmesi	25
2.9. Bazı Oksidasyon Proseslerinin Arıtımında Avantaj ve Dezavantajlar	28
5.1. Uçucu Küllerin Karakteristik Özellikleri ve Kimyasal Yapısı	52
5.2. RTM Boyarmaddesinin Karakterizasyonu	54
5.3. Kullanılan Adsorbent Tipleri ve Giderme Miktarları	57
6.1. Adsorbent Miktarı RTM Boyası Giderimi Üzerine Etkisi Kinetik Sonuçlarının İncelenmesi	62
6.2. RTM Boyası Giderimi Üzerine Boya Konsantrasyonu Verilerden Elde Edilen Kinetik Sonuçlar	67
6.3. pH'ın RTM Boyası Giderimi Üzerine Kinetik Sonuçlarının İncelenmesi	71
6.4. Farklı Sıcaklıkta Deneysel Verilerden Elde Edilen İzoterm Değerleri	77
6.5. Adsorbentlerin Termodinamik Parametre Değerleri Analiz Verileri	79
6.6. Bazı Boyarmaddelerin Gideriminde Kullanılan Ucuz Adsorbentler	80

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünyanın nüfusu hızla artmaktadır. Nüfus artışının meydana getirdiği insan ihtiyaçlarında ve tüketimde de paralel bir artış gözlenmektedir. Bu artışların beraberinde getirdiği çevresel kirliliklerin en belirgin olarak gözlediğimiz ve insan hayatıyla direk ilişkili olan su kirliliğidir. Nüfusun artışıyla birlikte tatlı su kaynakları kullanımındaki hızlı artış ve kullanımdan sonra çevreye kirli su olarak deşarj edilmesiyle su kaynaklarımız günden güne azalmaya başlamıştır.

Su kaynaklarında görülen yaygın kirleticiler evsel ve endüstriyel atıklarıdır. Sanayi atıklarının çevrede ve su kaynaklarında yaptığı kirlilikler evsel atıklara göre daha etkili ve giderimi daha zor nitelikte olmaktadır. Bu kirlilikleri engellemek ve daha yaşanabilir bir dünya için bu negatif etkileri ortadan kaldırmak veya minimum seviyeye indirmek gerekmektedir.

Atık su arıtımı; suların çeşitli faaliyetler sonucu kirlenerek kaybettikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ekolojik özelliklerini değiştirilmeyecek hale getirmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım işlemlerinin birini veya bir kaçını kapsar [Doğan, 1989].

Türkiye’de endüstrinin %20’sine hâkim olan tekstil ürünlerinden meydana gelen kirleticilerin giderimleri oldukça önemlidir. Günümüzde 100.000’nin üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya tüketilmektedir. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önüne alındığında tekstil atık sularının çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır.

Tekstil ürünlerinin endüstrideki bu önemli payından dolayı ve tekstil boyasının uygulanmasında suyun çok büyük bir önem taşıması dolayısıyla boyamada kullanılan yüksek su tüketimi, atık su üretimini arttırmaktadır. Bu kirli atık sularda gözlenen

kirliliklerin en önemli sebebi kullanılan kimyasal maddeler ve boyar maddelerdir. Suyu kirleten renkli atık sular, suyun hem görünüşünü hem de ışık geçirgenliğini azaltır. Renk konsantrasyonunun artması çözülmüş oksijen miktarının düşmesine ve canlıların yok olmasına sebep olur.

Sentetik boyalar tekstil, boya, kâğıt ve baskı endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Renkli atık suların doğrudan ortama deşarj edilmesi kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik - karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır [Karapınarkaptan, 1998].

Atık su deşarjı en yakın nehir, göl ve denizlere olmaktadır. Su kirliliğinin kontrolü iki organizma için gereklidir, bunlar denizde yaşayan organizmalar ve sudan yararlanan organizmalardır. Kirli sular için bir veya daha çok kombinasyondan oluşan fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlardan oluşan arıtım yöntemleri vardır [Akan, 2004].

Tekstil boyalarının suyun içerisindeki düşük konsantrasyonda olması bile hiç arzu edilmeyen bir durumdur. Bir çok boyanın doğadaki giderimi kompleks aromatik yapılarından ve bunun sonucu doğada bulunmaya yatkınlıkları ciddi su kalitesi ve sağlık problemleri yaratmaktadır.

Literatürde tekstil atık sularının giderilmesi ve arıtılması konusunda bazı teknikler mevcuttur. Bunlar adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, klorlama, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal, biyolojik oksidasyon, kimyasal çöktürme, membran prosesler gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Son yıllarda adsorpsiyon yöntemiyle boyar madde giderimi büyük önem kazanmaya başlamıştır. Bu teknikler arasında boya giderim tekniği olarak adsorpsiyon önemli bir yer tutmaktadır [Akan, 2004]. Diğer metodların giderme yüzdeleri ve maliyetleri, doğal ve maliyeti düşük adsorbentlerle maliyet ve giderme yüzdeleri bakımından karşılaştırıldığında adsorpsiyon çok daha ideal bir giderme yöntemidir.

Ülkemizde su kaynaklarının sınıflandırılması Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinin (SKKY) Kıta içi Yüzeysel Suların Sınıflandırılması ilkeleri

çerçevesinde yapılmaktadır. Buna göre kıta içi sular dört sınıfta değerlendirilmektedir. Bu değerlendirmeye göre birinci sınıf sular dezenfeksiyonlu, ikinci sınıf sular tipik bir içme suyu arıtımı safhalarından geçirilmiş içme sularıdır. Tabloda 1.1’de su kaynaklarının kalite kriterleri verilmiştir (SKKY, 1998).

Tablo 1.1. Kıta içi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri

Su Kalite Parametreleri	Su Kalite sınıfları			
	I	II	III	IV
Fiziksel ve İnorganik Kimyasal Parametreler				
Sıcaklık (°C)	25	25	30	>30
pH	6.5–8.5	6.5–8.5	6.0–9.0	6.0–9.0
Çözünmüş oksijen mg O ₂ /l ^(a)	8	6	3	<3
Oksijen doygunluğu, (%) ^(a)	90	70	40	<40
Klorür iyonu (mg/L)	25	200	400 ^(b)	>400
Sülfat iyonu (mg/L)	200	200	400	>400
Amonyum azotu (mg/L)	0,2 ^(c)	1 ^(c)	2 ^(c)	>2 ^(c)
Nitrit azotu (mg/L)	0,002	0,01	0,05	>0,05
Nitrat azotu (mg/L)	5	10	20	>20
Toplam fosfor (mg/L)	0,02	0,16	0,65	>0,65
Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	5000
Organik Parametreler				
KOI	25	50	70	>70
BOI	4	8	20	>20
Organik karbon	5	8	12	>12
Toplam kjeldahal azotu	0,5	1,5	5	>5
Emilsülfiye yağ ve gres	0,02	0,3	0,5	>0,5
Metil mavisi aktif maddeleri	0,05	0,2	1	>1,5
Fenolik maddeler	0,002	0,01	0,1	>0,1
Toplam pestisit	0,001	0,01	0,1	>0,1
İnorganik Kirlenme Parametreleri ^(d)				
Cıva (mg/L)	0,1	0,5	2	>2
Kadmiyum (mg/L)	3	5	10	>10
Kurşun (mg/L)	10	20	50	>50
Arsenik (mg/L)	20	50	100	>100
Bakır (mg/L)	20	50	200	>200
Krom (toplam)(mg/L)	Çok az	20	50	>50
Krom (Cr ⁺⁶)(mg/L)	Çok az			
Kobalt (mg/L)	10	20	200	>200
Nikel (mg/L)	20	50	200	>200
Çinko (mg/L)	200	500	2000	>2000
Siyanür (mg/L)	10	50	100	>100
Florür (mg/L)	1000	1500	2000	>2000
Serbest klor (mg/L)	10	10	50	>50
Sülfür (mg/L)	2	2	10	>10
Demir (mg/L)	300	1000	5000	>5000
Mangan (mg/L)	100	500	3000	>3000
Bor (mg/L)	1000 ^(e)	1000 ^(e)	1000 ^(e)	>1000
Selenyum (mg/L)	10	20	20	>20
Baryum (mg/L)	1000	2000	2000	>2000
Alüminyum (mg/L)	0,3	0,3	1	>1

(a) Konsantrasyon ve doygunluk yüzdesi parametrelerinden sadece birinin sağlanması yeterlidir

- (b) Klorüre karşı hassas bitkilerin sulanmasında bu konsantrasyon limitini düşürmek gerekir
- (c) pH değerine bağlı olarak serbest amonyak azotu konsantrasyonu 0,02 mg NH₃-N/L değerini geçmemelidir
- (d) Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam konsantrasyonlarını vermektedir
- (e) Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri 300 mg/L' ye kadar düşürmek gerekir

1.2. Su Kalitesi

Su içerisindeki safsızlıklardan, kaynaklanan veya etkilenen bir niteliğin uygun birimler cinsinden kantitatif olarak ifade edilmelidir. Suyun kalitesini belirleyen bu unsurlar su kalite parametreleri olarak adlandırılır. Bunların sayısı oldukça fazla olup, her kimyasal madde suda bulunabildiği ölçüde potansiyel bir su kalite parametresidir. Bu parametreler genel olarak

Fiziksel Parametreler: Renk, bulanıklık, katı maddeler, iletkenlik ve çözünmüş oksijen gibi parametrelerdir.

Kimyasal Parametreler: Alkalinite, pH, ağır metaller (Zn, Cd, Ni, Pb, As gibi), anyonlar, organikler (fenol bileşikleri, pestisitler, KOI, BOI ve yağlar gibi).

Radyoaktif Parametreler: Radyoaktif ışımlar ve radyoaktif elementler gibi

Mikrobiyolojik parametreler: Mantarlar, bakteriler, algler ve suda yaşayan diğer canlılar gibi parametrelerdir.

1.3. Endüstriyel Kirleticiler

Suda çözünmeyen kirleticiler su sistemlerinde potansiyel kirleticilerdir. Bu atıklar sistemdeki farklı yaşam formlarına direk etki yapan maddeler ve mikrobiyal faaliyetlerle yükseltgenerek ortamdaki oksijen tükenmesine sebep olan organik maddeleride içermektedir.

Endüstriyel üretim proseslerinde ısı transferi ve sirkülasyon işlemlerinde kullanılan sulardan ziyade üretim işlemlerinden kaynaklanan suların dikkate alınması

gerekir. Proses üretim işlemlerin sonucunda oluşan su bir arıtım işleminden geçirilmesi gerekir.

Organik ve anorganik kirleticiler etkisini doğrudan gözlemleyemeyiz. Nedeni çoğu zaman kompleks davranış göstereceklerinden dolayıdır.

1.3.1. Anorganik Kirleticiler

Doğal kirleticiler çoğunlukla suda sertliğe sebep olan metal tuzlarıdır. Su dağıtım borularında ve depolamada önemli problemlere yol açar. Bazı metallerin nitrat ve fosfat tuzları deşarj edildikleri su kaynaklarında ötrifikasyona yol açan besi maddelerini (C, N veya P) içermektedir. Su ekosistemleri pH değerine oldukça duyarlı olup asit veya alkali bileşiklerin girişimi ekolojik döngüyü sekteye uğratmaktadır. Sonuç olarak sudaki yaşam, değişikliğin derecesine bağlı olarak bir değişim gösterecek veya yok olacaktır.

Boya atıklarından deşarj edilen atıksu 40⁰C civarındadır. Sıcak su bir ırmaktan çıkan oksijen kaybını hızlandıracaktır. Aynı boya ve tekstil atıksularından kaynaklanan süspanse katılar fotosenteze müdahale eder ve su altındaki ışık şiddetini azaltır.

Radyoaktif atıklar bir başka problemdir. Su ortamlarında görülebilir değişiklikler yapmaksızın su ortamına direkt olarak etki ederler. Balıklar radyoaktif izotopları bünyelerinde biriktirirler ve bünyesinde radyoaktif kirleticiler barındıran balıklar insanlar tarafından tüketilmekte olup, canlıların hayatını olumsuz etkilemektedirler.

1.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Adsorpsiyon yönteminin boyar madde giderimi ve bu giderimde pH, adsorbant miktarı, farklı konsantrasyonlardaki adsorbatlar üzerindeki adsorbantların giderim etkilerini incelemektir. Elde edilen sonuçlar çeşitli kinetik ve izoterm modellerine uygulanarak hız mekanizmasını ve adsorbent giderme kapasitesini hesaplama ve termodinamik sabitleri bulmaktır.

2. TEKSTİL ATIK SULARININ ARITIM TEKNOLOJİLERİ

Gelişen tekstil endüstrisi beraberinde sürekli gelişen ve yeni boyama özellikleri taşıyan boyaları meydana getirdi. Tekstil boyaların özellikleri çok değişik olup, tekstil boyası boyanacak malzemeye göre seçilir. Bundan dolayı alıcı ortama deşarj edilen boya atık sularının özellikleri de çok farklı olmaktadır

Birçok endüstri (plastik, kâğıt, tekstil ve kozmetik) ürünlerini boyamak için boyar madde kullanılır. Bunlar geniş su kirliliğine ve yüksek derişimde boyar atık suyun oluşmasına neden olmaktadır. Bunların suda düşük konsantrasyonda bulunması bile, istenmeyen bir durumdur [Crini, 2003].

Gelişen teknoloji ve tekstil endüstrisi beraberinde gelişen ve etkili boyaların üretilmesini getirdi. Yeni tekstil boya endüstrisi etkili bir renk için kimyasal ve fotolitik kararlılığa sahip boyalar üretilmiştir. Tekstil boyaları güneş ışığı, su, sabun, ağartıcı ve ter gibi parametrelere karşı uzun süreli dayanıklı olarak üretilmektedir. Boyalar deşarj edildikleri ortama zarar vermeyebilirler fakat bu kaynaklar, bir içme suyu veya başka amaçlarla kullanılamaz. Eğer deşarj sonrasında suyun renginde bir değişiklik olmuşsa mümkün bir deşarj limit ihlali mevcuttur. Tekstil atık sularının karakterizasyonu için birçok çalışmalar yapılmaktadır.

Dünyada bilinen en iyi sınıflandırma Colour İndeks tarafından yapılmaktadır. Sınıflandırma Society of Dyes and Colourists tarafından 1924'ten beri yapılmaktadır. Bu sınıflandırmada ilk olarak boyaların uygulama özelliklerine göre tanımlanan jenerik isimler şirketler tarafından kullanılması için şirketlerin Society of Dyes and Colourists'e kayıt olmaları gerekir. Boyalar kimyasal özelliklerine veya uygulama metoduna göre sınıflandırılabilirler. Tablo 2.1. ve Tablo 2.2.'de boya sınıfları, uygulama metodları ve kimyasal tipleri gösterilmektedir [O'Neil, 1999]. Son yıllarda Alman hükümeti tarafından bazı azo boyaları, vücuda temas eden ürünlerde karsinogenik aminler ürettiği gerekçesiyle yasaklanmışlardır [Oh,1997]. 1986 yılında İngiltere'deki sağlık örgütü tarafından boya tozları ile temasta ve aerosoller tarafından bulunduğu sağlığa zararları bildirilmiştir. Gerekli önlemler ve güvenlik

ölçümleri alınmadan boyaların kullanılması tehlike içerebilir. 1990'da Shore asit boyalar için colour indekste 2000'in üzerinde giriş yapıldığından ve bunların %55'inin hala kullanımda olduğundan bahsedilmektedir. Bir sonraki sırayı direkt boyalar (~1450 giriş, %40 aktif) ve dispers boyalar (~1250 giriş, %60 aktif) almaktadır. Reaktif boyaların (%75 aktif), solvent boyaların (%60 aktif) ve pigmentlerin (%60 aktif) kullanımı artmaktadır fakat vat boyaların (% 45 aktif) ve mordant boyaların (%33 aktif) kullanımında düşüş gözlenmiştir [Shore, 1990].

Tablo 2.1. SDC İzniyle Her Bir Kimyasal Sınıf Uygulama Sınırları Arasındaki Dağılım

Kimyasal sınıf	Asidik	Bazik	Direkt	Dispers	Mordan	Pigment	Reaktif	Solvent	Vat
Akridin		92	4					4	
Aminoketon	11		40		8		3	8	30
Antrakınon	15	2		25	3	4	4	9	36
Azin	39	39				3		19	
Formazan	70						30		
İndigoit	2					17			81
Metal karışımı azo	65		10				12	13	
Metin		71		23		1		5	
Nitro, nitroso	31	2		48	2	5		12	
Oksazin		22	17	2	40	9	10		
Ftalosiyenin	14	4	8		4	9	43	15	3
Quinopthalone	30	20		40				10	
Stilben			98					2	
Tiyazin		55			10			10	25
Tiyazol		5	95						
Üçlü metan	35	22	1	1	24	5		12	
Metalsizleştirilmiş azo	20	5	30	12	12	6	10	5	
İksanat	33	16			9	2	2	38	

Tablo 2.2. Boya Sınıfları, Uygulama Metotları ve Kimyasal Tipler

Sınıf	Substrat	Uygulama Metodu	Kimyasal Tipler
Asit	Naylon, ipek, kâğıt, mürekkepler ve deri	Genellikle tarafsız asidik boya havuzlarına	Yarı metali azo, antrokinon, azin, iksanat, nitro ve nitroso
Azoyik Bileşikler ve Karışımlar	Pamuk, rayon, selülozik asetat, polyester	Liflerde ve diazonyum tuzu ile sabit haldeki çözeltiyle arıtımda	Azo
Bazik	Kâğıt, poliakrolonitril, değiştirilmiş naylon, polyester ve mürekkepler	Asidik boya havuzlarından uygulanır	Diazokarbosiyanin, siyanin, hemisiyanin, diazohemisiyanin, difenilmetan, üçlü metan, azo, azin, iksantat, acridin, oksazin,
Direkt	Pamuk, rayon, kâğıt deri ve naylon	Tarafsız veya ek elektrolit içeren alkalın havuzlarından uygulanır	Azo, ftalosiyenin, stiben, oksazin.
Dispers	Polyester, poliamid, asetat, akrilik plastik	Çok küçük süspanse partikül yüksek sıcaklık basınç veya düşük sıcaklıkta taşıyıcı metotlar kullanarak uygulanır	Azo, antrokinon, sitiril, nitro ve benzodifuranon
Mortan	Yün, deri ve anyonik alüminyum, saç, kürk ve pamuk	Cr tuzları bağlama şelat şeklinde	Azo, antrakınon
Oksidasyon Tabanlılar	Saç, kürk ve naylon	Substrat üzerine aromatik aminlerin ve fenollerin oksidasyonu	Anilin siyah ve belirsiz yapılar
Pigmentler	Boyama boyaları, mürekkepler, plastikler ve diğer tekstiller	Lif üzerine reçine ile yazma veya kütlede dispersiyonla	Azo, bazik, Ftalosiyenin, quinakridon ve indigot
Reaktif	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Boyadaki reaktif kısım fonksiyonel grupla lif üzerine bağlanır.	Azo, antrakınon, ftalosiyenin, formazan, oksazin ve bazik
Solvent	Plastikler, benzin, vernik, lake, renk, değiştiriciler, mürekkepler, yağlar, sıvı yağlar ve parafin	Substratta çözünmekte	Azo, Trifenilmetan, Antrakınon, Foosiyanin
Sülfür	Pamuk ve rayon	Aromatik maddeler lif üzerine sodyum sülfid ve çözünmeyen oksitleyici sülfür bileşikleriyle yapılır.	Belirsiz yapılar
Vat	Pamuk, rayon ve yün	Sodyum hidrojen sülfid ve indirgenen suda çözünmeyen boyalar lif üzerine uygulanır ve oksitler.	Antrokinon(polisilikkuinonlar dâhil) indigoids

Boya hidrolizle giderimiyle reaktif boyaların saptama oranı yükseltilmeye çalışılmıştır. Reaktif boyaların saptama oranları %60–70 arasında değişim göstermekte ve iki reaktifli gruplarda ise daha yüksek bir trend tespit edilmiştir [Carr, 1995]. Bundan dolayı çıkışta %40’lık renk boşaltma, reaktif boyama işlemlerde yüksek renkte çıkışla sonuçlanmıştır. Ek bir problemde, reaktif boyaların sade ve hidroliz formları kolayca biodüştürmeye uğramamasıdır ve böylelikle tükenmemiş reaktif boyalar tekstil atık sularında kalmaktadır [Thakur et al., 1994; Watson, 1991]. Tablo 2.3’te çeşitli boyalar ve lif kombinasyonları için saptama dereceleri gösterilmiştir [Steenkenrichter and Kermer, 1992].

Tablo 2.3. Çeşitli Boyalar ve Lif Kombinasyonları

Boya uygulama sınıfı	Lif	Saptama derecesi %	Çıkıştaki kayıp %
Asit	Poliamit	89–95	5–20
Bazik	Akrilik	95–100	0–5
Direkt	Selüloz	70–95	5–30
Dispers	Polyester	90–100	0–10
Metal karışımı	Yün	90–98	2–10
Reaktif	Selüloz	50–90	10–50
Sülfür	Selüloz	60–90	10–40
Vat	Selüloz	80–95	5–20

Boyaların memelilere ve suda yaşayan organizmalara zararlı olduğu ispatlanmıştır (Churchley, 1998; O’Neil et al., 1999). Bu boyaların %2’lik kısmının balıklarda LC_{50} ’nin <1 mg/L üstünde olduğunu bulunmuştur. Su içerisinde reaktif boya konsantrasyonu 0.005 mg/L olduğunda boya gözle teşhis edilebilir ve bundan dolayı estetik alanlarda yüksek boya konsantrasyonlarına izin verilmez.

İngiltere’de Environment Agency (EA) nehir suyuna ne kadar rengin boşaltılıp boşaltılmayacağı limitleri belirlemiştir. Boşaltım için kabullerin yerleştirilmesinde EA ve Environmental Quality Standards (EQS) belirlediği şartlarda tayin edilmektedir. Kütle dengesi hesabında parametrenin konsantrasyonunu belirlemek

için EQS'u limitini aşmasına göre yapılır. Zamanlama kavramı EQS standardında yer almaz. İzin verilen renk boşaltımı aşağıdaki formülle hesaplanır [O'Neill et al.,1999].

$$C_d = \frac{[(C_s.F_t) - (C_u.F_u)]}{F_d} \quad (2.1)$$

Burada;

C_d : Boşaltım için renk sınırı (absorbans, 1/cm)

C_s : Su yatağı için renk standardı (absorbans 1/cm)

C_u : Yukarı akışlı boşaltımda su yatağındaki doğal renk (absorbans 1/cm)

F_d : Ortalama boşaltım hızı (ML/gün)

F_t : Boşaltım aşağı akıştaki toplam nehir akışı (ML/gün)

F_u : %95 aşmış nehir akışı (ML/gün)

Tekstil endüstrisi kategorisi, tabii ve fabrikasyon elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsar. Fabrikasyon elyafların üretimi ve giyim sanayi bu kategori dışındadır. Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir. Tekstil endüstrisi Cumhuriyet döneminde sayısı 10'dan az pamuk ipliğiyle girmiş, sonra en hızlı gelişen sektörlerden biri olmuş ve Türkiye sanayisinde büyük bir paya sahiptir. Endüstri Adana, Bursa ve İstanbul illerinde yoğunlaşmakla birlikte hemen hemen tüm yurda dağılmıştır.

Tekstil endüstrisinin hammaddesi elyaftır. Doğal elyaflar arasında pamuk, keten, kenevir, yün, mohair, kıllar, fabrikasyon elyaflar arasında reyon, kazein, asetat-selüloz ester, naylon, polyester, akrilik ve vinil bulunur. Tekstil endüstrisinde yer alan proses ve işlemler işlenen elyafla bazı farklılıklar göstermekle beraber çoğunlukla benzerdir. Pamuklu yün ve sentetik elyaflar için üretilen aşamalar aşağıda özetlenmiştir [Tünay, 1996].

2.1. Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretimi

Pamuk elyafı, iplik yapımı, dokuma hazırlık ve ürünlerin terbiyesi olarak üç aşamada işlenir. İplik yapımı, açma temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi işlemlerden oluşur. Dokuma hazırlık işlemleri, bobin ve çile hazırlanması, çözgüler, tahar, haşıllama ve dokuma işlemlerini kapsar, bu işlemler kuru işlemlerdir. Terbiye işlemlerinde önemli miktarda su kullanımı vardır. Başlıca terbiye işlemleri haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, kasar, boyama ve apre işlemleridir.

Pamuklu tekstil ile aynı aşamalarda gerçekleştirilen yünlü tekstil işlemlerinde ilk ve en önemli fark yünün yıkanmasıdır. Çok kirli yağlı atık su oluşturan bu işlem ayrı bir alt kategori oluşturur. İlk aşamada yün aşama, taraklama gibi işlemler yapılır ve kamgarn veya strayhgarn iplik olarak sentetik madde katkıları da yapılarak bobinlere sarılır ve dokunur. Terbiye işlemleri arasında karbonizasyon, dinkleme, yıkama, boyama ve ampre işlemleri yapılır. Boyamada başlıca asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonradan sıcak su veya kimyasal maddeler ile fisaj yapılır. Apre işlemi ve keçeleşmezlik işlemi ve pamuklu kumaşlara uygulanan diğer işlemleri kapsar.

Selülozik ve organik polimerlerin elyafları pamuk ve yünlere karıştırılarak veya ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apre işlemlerinden geçer. Boyamada asit, bazik, dispers ve naftol gibi boyalar kullanılır. İpek iplik üretiminde ipek çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama işlemleri bulunur. Halı üretimi lateks ile taban kaplaması işlemini içerir. Keçeleştirilmiş ve doku yüzeyli kumaş üretimi de keçeleştirme, yıkama boyama gibi işlemleri içermektedir.

2.2. Tekstil Boyaların Özellikleri

Boyarmaddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisinde renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyarmadde prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Bütün renkli organik bileşikler rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerir. Bu grubu taşıyan

bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino ($-\text{NH}_2$), yer değiştiren amino ($-\text{NHR}$, NR_2), hidroksil ($-\text{OH}$), metoksi ($-\text{OCH}_3$), sülfonik ($-\text{SO}_3\text{H}$) ve karboksil ($-\text{COOH}$) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülü elyafa karşı afiniteye sahip olması ve suda çözünmesini sağlar. Kromofor gruplar; nitro ($\text{R}-\text{NO}_2$), nitrozo (N_2O), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), karbonil ($\text{C}=\text{O}$), çifte bağ etilen ($-\text{C}=\text{C}-$), tiyokarbonil ($-\text{C}=\text{S}-$) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur [Özcan, 1978; Arıcı, 2000].

2.2.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Sentez esnasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan ilave etmek suretiyle çözünürlük iyonla sağlanabilir. Ancak boyarmadde sentezinde tercih edilen yöntem, başlangıç maddelerinin iyonik grup içermeleridir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre 3'e ayrılır.

- **Suda Çözünen Anyonik Boyarmaddeler:** Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3$), kısmen de karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir.
- **Suda Çözünen Katyonik Boyarmaddeler:** Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-\text{NH}_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler HCl veya COOH_2 gibi organik asitler kullanılır.
- **Zwitter Karakterli Boyarmaddeler:** Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranırlar.

2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan, suda çözünmeyen boyarmaddeler çeşitli gruplara ayrılır, bunlar;

- **Substratda Çözünen Boyarmaddeler:** Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.
- **Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler:** Bu sınıfa giren boyar maddeler her çeşit organik çözücünde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyar maddeler sprey veya lak halinde uygulanır. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar
- **Geçici Çözünürlüğe Sahip Olan Boyarmaddeler:** Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilir. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddelerinin uygulanması bu prensibe göredir.
- **Polikondensasyon Boyar Maddeleri:** Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan İnthyon boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.
- **Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler:** Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanınler bu sınıfa girer.
- **Pigmentler:** Boyarmaddelerden farklı yapıda, elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

2.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısına değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakmaktadır. Bu nedenle boyama özelliğine göre sınıflandırma yapılmıştır.

- **Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler:** Bu organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyon olup, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden sulu çözeltilerde bulunan boyarmadde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla elyaf boyarmadde tuzunu oluştururlar. Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Günümüzde, bazik boyarmaddeler pamuk boyamada pek kullanılmazlar, çünkü reaktif boyarmaddelerle pamuk üzerinde çok parlak renkler elde edilebilmektedir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklılığı iyi olduğundan orlon boyanmasında geniş olarak kullanılır. Genellikle asetik asit ve tannik asit ile 80–90°C’de boyama yapılır [Gezergen, 1998].
- **Asit Boyar Maddeler:** Moleküllerinde sülfonil (-SO₄H) veya karboksilik asit (-COOH) grubu içerirler. Asit boyar maddeler genellikle protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Öncelikle yün, ipek, poliamit (nylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asit boyarmaddeler, 60–80°C’de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır [Gezergen, 1998].
- **Direkt Boyarmaddeler:** Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazende karboksili asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Yapı bakımından pek çoğu azo boyarmaddeler grubuna girer ve boya-SO₃ -Na⁺ genel formülüyle ifade edilir. Direkt boyarmaddelerin selülozik elyafa bağlanmasında, boyarmaddelerin elyaf üzerinde yaklaşmasından sonra elyaf üzerine çekilebilmesi için elyaf yakınlarında konsantrasyonların çok büyük olması gerekir. Bu ancak boyarmadde kümelerinin oluşmasıyla mümkündür. Boyarmadde

molekülleri Van der Walls ve hidrojen bağları sayesinde kümeleşir ve boyarmaddeler elyafı çok küçük olan kanallara difüzlenir. Boyarmadde konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu yerlerden, düşük olduğu yerlere doğru hareket ederler. Kaynatma ile hareketlenen boyarmaddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılır ve ısıtıcı ile birlikte doğrudan uygulanabilirler [Gezergen, 1998]. Direkt boyarmaddeleri ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında, bazen de, kâğıt, deri, ipek, naylon boyamada kullanılırlar. Boyama sırasında yüksek sıcaklığın yanı sıra boya banyolarında sodyum klorit veya sülfat eklenir.

- **Reaktif Boyarmaddeler:** Elyaf üzerine kovalent bağla bağlanan bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamit boyamada yaygın olarak kullanılır. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturdıklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksek ve renkler çok parlaktır. Boyama soğukta bekletmeyle yapıldığı için enerji tasarrufu sağlar. Reaktif boyarmaddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır. Reaktif boyarmaddeler ile yapılan yün boyama, nötr pH değerinde zayıf asit banyolarında yapılır.

- **Sülfür Boyarmaddeler:** Sülfür boyarmaddeler amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir ve genellikle alkali banyolardan pamuk elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamit ve viskon rayon boyamada kullanılabilirler. Genellikle koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkler kullanılır. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100°C) kullanılırlar.

- **Küpe Boyarmaddeler:** Moleküllerinde en az iki oksijen atomu içeren renkli bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan çökmeyen, dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın olarak kullanılır. Bu boyarmaddeler karbonil grubu içerir ve suda çözünmezler. Bunlar sadece indirgenme ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılırlar. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak

Na_2SO_4 , NaOH ve NaHSO_3 kullanılır. Oksidasyon için ise hava kullanılır. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye, karşı dayanıklıdırlar.

- **Mordan Boyarmaddeler:** Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerir bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleşir. Daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona girer. Mordan olarak genellikle krom, bazen de Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Değişik şekillerde mordanlama gerçekleştirilebilir. Boyamadan önce mordanlama yapıldığında, krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir, daha sonra da krom indirgenerek potasyum hidrojen tartarat kullanılır. Boyama ve klorlama işlemi aynı anda aynı banyo içinde yapıldığı zaman ise pH 6 civarına getirilerek, amonyum sülfat ve potasyum kromat eklenir. En çok kullanılan ve hızlı olan yün boyandıktan sonra krom katılarak yapılan boyamadır.

- **Metal-Kompleks Boyarmaddeler:** Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2 'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksi daha çok yün, poliamit, bakır kompleksi ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

- **Pigment Boyarmaddeler:** Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir. Çoğunlukla organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Elyaf üzerine bağlayıcı madde olarak sentetik reçineler ile kullanılır. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak bulunurlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140–170°C 'de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlatıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi dezavantajlarıdır.

- **Dispers Boyarmaddeler:** Dispers boyar maddeler amino ve hidroksil grupları içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir. Dispers boyarmaddelerin elyaf içine difüzyonu oldukça yavaştır. Boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değildir. Dispers boyarmaddeler poliester, poliamit ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır.

2.2.3. Kimyasal Yapısına Göre Boyar Maddeler

Kimyasal yapılarına göre boyalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Azo boyarmaddeler
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeler
- Polimetin boyarmaddeler
- Arilmetin boyarmaddeler

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

2.2.4. Reaktif Tekstil Boyaları ve Özellikleri

Reaktif boyalarının başlangıç tarihi 1950 yılları olmasına karşın, geniş şekilde tüketimi 1970'lerden sonra başlamıştır. Reaktif boyalar, difüzyon sistemine göre çalışan direkt boyaların aksine, selülozla kovalent bağ oluşturarak yıkama haslığı yüksek boyama sağlar. Işık ve yıkama haslıkları bakımından küp boyar maddelerden

daha düşük, direkt boyalardan daha üstündür. Küp boyar maddelerin renk gamı dar ve tonları mat, boyaması zor ve fiyatları yüksek olduğundan, reaktif boyar maddelerin tüketimi devamlı artmaktadır.

Bir reaktif boyarmaddenin yapısı, suda çözünebilen grup, moleküle renk veren grup, reaktif grup ve bu iki grubu birleştiren köprü gruplarından oluşur. Reaktif grup boyama tekniğinden sorumlu olan gruptur. Boyaların reaksiyon yeteneği ve hızını bu gruplar belirler. Ayrıca reaktif grup elyaftaki fonksiyonel grupla kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekde amino, karboksil, hidroksil ve tiyo alkol gruplarıdır. Poliamitte ise birkaç tane uç amino ve karboksil grubu vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterlidir. Bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda suda mevcut olduğundan sudaki hidroksil iyonları da reaktif grup ile reaksiyon verebilir ve hidroliz olmuş maddeler elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde hidroliz reaksiyonu birbirleriyle yarış halinde olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu oluşacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın başarısı elyaf-boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize dayanıklı olması önemlidir [Kocatepe, 1990].

Dünyada üretilen çeşitli reaktif boyalar reaktif gruplarına göre sınıflandırılırlar. Belli başlı reaktif gruplar ve temsilcileri Tablo 2.4’ de verilmiştir.

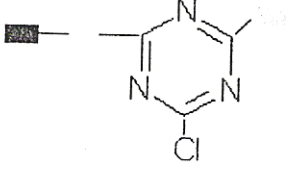
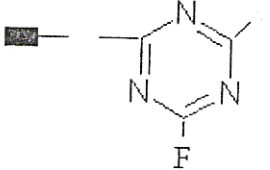
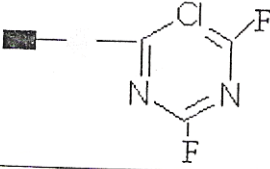
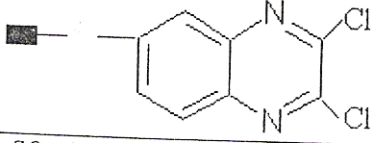
Tablo 2.4. Reaktif Gruplarına Göre Dünyadaki Bazı reaktif Boyarmadde Üreticileri

BOYA REAKTİF GRUPLARI	TİCARİ İSMİ	BOYA ÜRETİCİLERİ
DİCHLOROTRIAZINE (DCT)	PROCION MX BASILEN M	BASF BASF
MONOCHLOROTRIAZINE (MCT)	CIBACRON CIBACRON E PROCION H,HE,SP BASILEN E,P DRIMAREN P SUMUFIX H	CIBA-GEIGY CIBA-GEIGY BASF BASF CLARIANT SUMITOMO
SULFATOETHYL-SULFONE (VS)	REMAZOL UMUFIX RIFAZOL KIMSOLINE	DYSTAR SUMITOMO ITOCHU KISC&KISCO
TRICHLOROPYRIMIDINE (TCP)	CIBACRON T-E DRIMAREN X	CIBA-GEIGY CLARIANT
DICHLOROQUINOXALINE (DCQ)	LEVAFIX E	DYSTAR
DIFLUOROCHLOROPYRIMIDINE (DFCO)	LEVAFIX E-A DRIMAREN K	DYSTAR CLARIANT
MONOFLOTOTRIAZINE (MFT)	CIBACRON F LEVAFIX E-N	CIBA-GEIGY DYSTAR
FLOROCHLOROMETHYL PYRIMIDINE	LEVAFIX PN	DYSTAR
MONOCHLOROTRIAZINE/b-SULFATOETHYL SULFONE (SUPRA)	SUMUFIX SUPRA REMAZOL SN RIFAFIX KIMSOLINE	SUMITOMO DYSTAR ITOCHU KISC&KISCO

Reaktif tekstil boyaları boyama işlemlerinde çok fazla ve yaygın bir şekilde kullanıldığından sık kullanılan boyalardır. Bu boyalar genellikle çözünür grup, kromofor grup, reaktif grup ve köprüden ibarettir. Bunun yanı sıra farklı anchor gruplarına sahip olup, bu husus Tablo 2.5'de verilmiştir.

Reaktif tekstil boyalarında en fazla kullanılanı Remazol tekstil boyaları olarak piyasada bulunan DYSTAR firması tarafında üretilen boyalardır. Bu boyalar; kovalent bağ, parlak renk tonları, yüksek düzeyde renk kalıcılığı, boyama prosesinin basitliği, selülozik veya lifli maddelerin boyanmasında çok yaygın bir şekilde kullanımı gibi özelliklere sahiptir. Remazol tekstil boyaları ve içerdikleri anchor grupları ve özellikleri sırasıyla Tablo 2.6 ve 2.7'de verilmiştir.

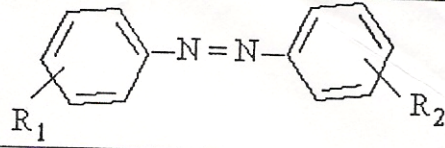
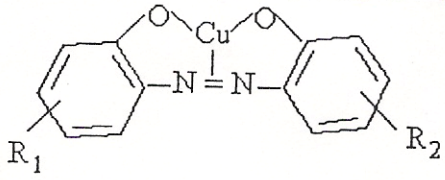
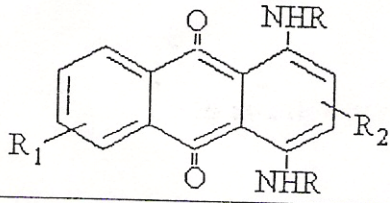
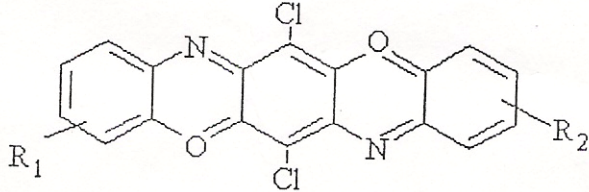
Tablo 2.5. Reaktif Boyalardaki Bazı Gruplar ve Özellikleri

Anchor Grup	Açıklama Özellikler	
Monoklortriazin (MCT)		*Düşük reaktivite *Serbest AOX
Monoflortriazin (MFT)		*Orta-yüksek reaktivite *serbest AOX
Diflorklorprimidin (FCP)		*Yüksek reaktivite *Hidrolizolmayan AOX
Diklorokinokzal (DCC)		*Yüksek reaktivite *Hidroliz olmayan AOX
Vinilfülfon (VS)	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	*Orta derece reaktivite *Serbest AOX

Tablo 2.6. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları

Marka Adı grup	CI İndex	Anchor grup	Kromofor
Remazol Black A	-	VS+DCT	-
Remazol Black B 133	Black 5	VS+VS	Diazo
Remazol Black RL	Black 31	VS	Azo Cu complex
Remazol Black GF	-	VS+VS	-
Remazol Black NF	-	VS+VS	-
Remazol Deep Black N150	-	VS	-
Remazol Turquoise Blue G 133	Blue 21	VS	Phthalocyanine/ Cu compl
Remazol Navy Blue GG	-	VS+VS	-
Remazol Navy Blue RGB	-	VS+VS	-
Remazol Brillaant Blue R	Blue 19	VS	-
Remazol Brilliint Blue RN	-	VS	-
Remazol Brilliant Blue BB	Blue 220	VS	Formazan Cu complex
Remazol Brilliant Violet 5R	-	VS	-
Remazol Bille CA	-	MFT+VS	-
Remazol Red 3B	-	VS	-
Remazol Red GWF	-	VS	Azo
Remazol Red	Red 23	-	-
Remazol Red RB 133	Red 198	MCT+VS	-
Remazol Rol (Red 3B)	-	VS	-
Remazol Brilliant Red F3B	-	VS	-
Remazol Brilliant Red 3BS	-	MCT+VS	-
Remazol Red RR	-	MCT+VS	-
Remazol Red FLM	-	VS	-
Remazol Orange RR gran	-	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Orange 3R	Orange 16	VS	Azo
Reliazol Orange BN	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellow GL	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellow 4GL	Yellow 160	VS	Azo
Remazol Golden Yellow RNL	Orange 107	VS	Azo
Remazol Yellow GR	Yellow 15	VS	-
Remazol Yellow GN	-	VS+VS	-
Remazol Yellow 3RS	Yellow 176	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Green GB	-	VS	-

Tablo 2.7. Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri

Anchor Grup	Açıklama	Özellik
Azo, Disazo		*Sarı, turuncu, kırmızı, mavi ve koyu tonlar
Metal-Azo Kompleksi		*Sarı, kahverengi, mavi, menekşe, koyu yeşil, siyah tonlar *Işık kalıcılığı
Antrakinon		*Mavi, menekşe renkleri, parlak tonlar *Işık kalıcılığı
Cu-Ni Formazin	-	*Kırmızımsı, yeşilimsi, ve mavi tonlar *Cu-Ni kompleks
Trifenildioksazin		*Mavi, kırmızı menekşe renkleri Parlak tonlar *Yüksek ışık kalıcılığı
Cu ve Ni Ftalosiyanın	-	*Parlak turkuaz yeşil tonlar *Yüksek ışık kalıcılığı *Kararlı metal kompleks

2.3. Boyama Atık Sularının Özellikleri ve Arıtımı

Boyama atık suları koyu renk, geniş pH aralığı, yüksek sıcaklığa, COD, toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenlik ve bazen de yüksek alkaniteye sahiptir. Boyama atık sularında istenmeyen tarafı kuvvetli renkleridir. Boyarmaddelerin tipine bağlı olarak, boyama atık sularının rengi kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyahtan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa bağlı olarak değişiklik gösterebilirler. Boyama atık sularının rengi günden güne ve hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir. Renk değişimleri aynı zamanda boyahane atık sularının COD içeriğinin değişmesine neden olur [Lin and Peng, 1994].

Bununla birlikte büyük pH salınımları boyahane atık sularının bir başka olumsuz özelliğidir. pH değişikliğinin asıl nedeni boyama prosesinde değişik türlerde boyar maddelerin kullanılmasıdır. Atık suyun pH değeri 2–12 arasında değişebilir.

Boyama atık sularının sıcaklığı oldukça yüksektir. Boyama prosesi esnasında çeşitli kademelerde 90⁰C'nin üzerinde durulama suları kullanılmaktadır. Yine boyamaya yardımcı olması için kullanılan tuzlar bu suların iletkenliğini arttırmaktadır. Boyama atıksuları kullanılan kimyasallar ve boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilirler. Boyama atık suları bu yapılarıyla atık su arıtma tesislerinde problemlere neden olmaktadır. Bu problemler, çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH, sıcaklık, ağır metallerde aşırılık ve hidrolik akış hızında değişiklikler olarak sıralayabiliriz [Buckley, 1992].

Atık suların karakterini, elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddeler belirler. Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler; BOI (biyolojik oksijen ihtiyacı), COD (kimyasal oksijen ihtiyacı), AKM (askıda katı madde), yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür [Tünay, 1996].

Tekstil atık sularında, tesis içindeki proseslerde kullanılan boyalar, sodyum karbonat, sodyum klorit, sabun, sodyum sülfid, alkol, pigment, gibi çeşitli kimyasallardır. Bunlarda doğal elyaftan dolayı katı madde miktarı oldukça yüksektir.

Tekstil endüstrisinde yağ ve gresin en önemli kaynakları, yüzeysel aktif madde içeren boyarmaddeler ve beraberinde kullanılan yağlar ve doğal elyaflardır. Özellikle yünün işlenmesi sırasında, elyafı kayganlaştırmak ve ipliklerin birbirine yapışmasını önlemek için çeşitli yağlar kullanılmaktadır. Bu amaçla zeytin ve yerfıstığı birinci sınıf yünler için, olein yağı ise ikinci kalite yünler için kullanılmaktadır. Pamuklu tekstil endüstrisinde yağ ve gres düşüktür, ama yünlü tekstilde oldukça yüksektir. Tekstil endüstrisi atık sularında yağ ve gres konsantrasyonu 12–6000 mg/L arasında değişmektedir.

Tekstil endüstrisinde kullanılan kükürtlü boyalar ve sodyum sülfat, sodyum sülfid, sodyum hidro sülfid gibi kükürtlü kimyasal maddeler oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil atık sularında bu tür bileşiklerin oranı oldukça yüksektir. Tekstil atık sularındaki sülfatın kaynağı, boyama esnasında kullanılan sodyum sülfattır. Sülfid ise çeşitli birimlerde klorun deklorine edilmesinde kullanılır. Sülfür kaynağı ise kükürtlü boya banyolarıdır. Tekstil endüstrisi atık suları boya banyolarından gelen yüksek oranda boyarmadde ve boyamaya yardımcı kimyasallar içerirler. Tekstil atık suları biyolojik olarak ayrışabilmektedir, fakat özellikle boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler (kromatlar, sülfürler, hidrojen peroksit gibi) bazen biyolojik proseslerde olumsuzluklara neden olabilir, mikroorganizmalara tesir ederek biyolojik sistemin çökmesine neden olabilirler. Tekstil endüstrisinde boyama sonucu oluşan renkli sular alıcı ortamlarda hem estetik bozukluğa neden olmakta hem de ışık geçirgenliğini engelleyerek biyolojik aktiviteleri azaltmaktadır. Boya moleküllerine, boyanacak elyafın veya kumaşın türüne ve boyama işleminin özelliğine göre yardımcı maddelerin ilave edilmesi arıtma işlemini zorlaştırmaktadır. Bu maddeler, birden fazla uzun aromatik halka ve çift bağ taşıması sebebiyle biyolojik ayrışabilirlikleri az, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Bazı prosesler ile tekstil atık sularının arıtım avantaj ve dezavantajları verilmiştir (Tablo 2.8).

Tablo 2.8. Tekstil Atıksularının Çeşitli Teknolojiler Kullanarak Arıtım Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Proses	Kademe	Durum	Performans	Sınırlamalar
Fenton oksidasyonu	Ön arıtma	Güney Afrikada birçok tam ölçülü Kurumlarda	Tam renk giderme	
Elektroliz	Ön arıtma	Pilot ölçülü	Tam renk giderme ucuz	Köpüklenme
Köpük flotasyonu	Ön arıtma	Laboratuar ölçülü	%90 renk giderimi	
Filtrasyon	Asıl arıtma	Güney Afrikada kullanılmakta	Yüksek performans	
Biodegradasyon				
Mayalanmış çamur	Asıl arıtma	Genellikle kullanılır	COD ve N giderir	Arta kalan
Sıralı anaerobik/aerobik	Asıl arıtma	Çok az çalışmada	Daha iyi COD giderimi	Arta kalan
Sabitlenmiş yatak	Asıl arıtma	Çin’de bazı pilot denemeler	COD, renk giderimi	
Fungi/H ₂ O ₂	Asıl arıtma	Laboratuar Ölçülü	Tam Renk giderimi	
Koagülasyon Flokülasyon	Ön-asıl arıtma	Geniş ölçüde kullanılır	Tam renk giderimi	Çamur
O ₃	Ara arıtma	Full Ölçülü	Tam renk giderimi	Pahalı
Sorpsiyon	İlk veya ara arıtma	Laboratuar veya full ölçülü	Suyun yeniden kullanımı	Yüksek maliyet
Fotokataliz	Ara arıtım	Pilot ölçülü	Tam renk giderimi	

2.4. Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretim Atık Sularının Özellikleri

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

Yün atık sularında, saman, diken, toprak, kum, alkali maddeler, organik asitler, yağ, H₂S, boyalar, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Yapay yıkama atıkları; kum ve toprak, yün gresi ve organik asitler içerir. Bu atıklar kahverengi ve bulanıktır. Gres emülsiyonları ve diğer organik bileşikler içerir. Çıkış suyundaki gres miktarı 25 g/L gibi yüksek değerlerde olabilir. Kuvvetli alkalidirler, yüksek miktarda organik bileşik ve AKM içerirler. Diğer proseslerden gelen atıklar; boyalar, solventler ve asitleri içerirler. Bileşimleri ve konsantrasyonları, kullanılan kimyasal maddelere ve hammaddenin saflığına bağlıdır. Boya atıklarında krom, meta kromel asit ve sülfür boyaları bulunabilir. Yünlü tekstil atık sularının genel özellikleri ise; yüksek asitlik, çeşitli organik maddeler, boyalar, aktif yıkama maddeleri, tuzlar ve yüksek konsantrasyonda yağlar içermeleridir.

2.4.1 Tekstil Atık Sularında Arıtım Yöntemleri

Tekstil atık suları ve boya çözeltilerinin arıtımı; fizikokimyasal, biyolojik ve elektrokimyasal, UV oksidasyon ve membran prosesler gibi ileri teknolojiler ile yapılmaktadır. Tekstil atık sularının arıtım prosesleri aşağıda özetlenmiştir:

2.4.1.1. Tekstil Atık Sularının Biyolojik Oksidasyonu

Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersiz kalmaktadır. Ancak boyarmaddeleri parçalayabilen aerobik-anaerobik bakteri ve ‘white – rot’ fungi türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemlerle renk giderimi tekrar önem kazanmıştır.

Tekstil boyama işlemlerinde farklı özellik ve kimyasal yapıda boyarmaddeler kullanılmaktadır. Bunun sonucunda da çok kompleks ve biyolojik ayrışabilirliği zor atık sular ortaya çıkmaktadır. Tekstil atık sularının arıtımında biyoproses olarak en yaygın aktif çamur kullanılmakta olup, arıtmadan çıkan sularda renk giderimi oldukça düşüktür [Slokar and Marechal, 1998].

Son zamanlarda, tekstil atık sularının arıtımında anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Burada anaerobik sistem birinci aşamada azo boyar maddelerin sahip olduğu çift azo bağının parçalanması ve ortaya çıkan parçalanma ürünlerinin ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmesinden ibarettir. Aerobik biofilm sistemler ise tekstil atık sularının arıtımındaki en uygun sistemlerdir. Anaerobik arıtma yöntemleri üzerine yapılan laboratuvar şartlarında ise renk giderimi için iyi sonuçlar alınmasına rağmen, bir takım problemler mevcuttur. Gerçek bir tekstil atık suyunda sülfat ve nitrat gibi iyonların bulunması sistemin verimini azaltmaktadır. Tekstil atık sularının anaerobik arıtımında azo boyar maddelerin parçalanması sonucu aromatik aminlerin oluşumu ancak anaerobik bir ortamda gerçekleşmektedir [Başbüyük et al., 1998].

Anaerobik arıtma işleminin azo boyası içeren karışımlardan renk giderimi incelenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda, orijinal atığın anaerobik arıtımında 5 gün içerisindeki COD değerinde %58’lik bir azalma gözlemlendiği tespit edilmiştir. Hazırlanan sentetik numunelerde ise boya miktarı arttıkça %COD gideriminin azaldığı görülmüştür. Renk parametrelerinde kısa sürede meydana gelen değişim azo çift bağlarının anaerobik arıtımı esnasında oluştuğu sonucuna varılmıştır [Takımcı, 1996].

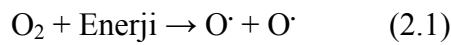
2.4.1.2 Tekstil Atık Sularının Kimyasal Oksidasyonu

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal ortamdaki kimyasal türler arasında elektron transferine dayanır. Bu proseslerden bazılarının avantaj ve dezavantajları Tablo 2.9'da gösterilmiştir. Bu proseslerde amaç, boyar maddelerle oluşan toksik bileşiklerin oksitlenerek biyolojik olarak parçalanabilir şekle dönüştürülmesidir. Bu amaçla oksidant olarak ozon (O_3), klor (Cl), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır.

Tablo 2.9. Bazı Oksidasyon Proseslerinin Arıtım Avantaj ve Dezavantajları

Arıtım prosesi	Avantaj	Dezavantaj
Fenton	Ekipman basit ve kullanım kolaylığı COD'nin azaltılması (Reaktif boyalar dışında)	Çamur oluşumu, uzun reaksiyon süresi, tuz oluşumu, tehlikeli atıklar
Fenton çamur geri kazanım sistemi(FSR)	Ekipman basit kullanım kolaylığı (Reaktif boyalar dışında)	Tuz ve gaz oluşumu
UV/ H_2O	Çamur, tuz oluşur işletme kolaylığı ve güvenlik	Tüm boyalara uygulanmaz, askıda kalan partiküllerinin ayrılması
O_3/H_2O_2	Çamur ve tuz oluşmuyor. Kısa reaksiyon süresi (Reaktif boyalar için çok kısa reaksiyon süresi)	Tüm boyalara uygulanmaz, toksit, tehlikeli ve problemlili kontrol, COD azaltılmaz

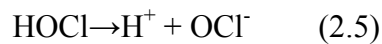
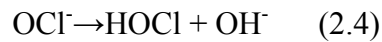
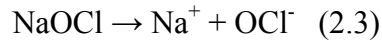
Ozon: Ozon (O_3), oksijenin allotropudur. Normal şartlarda gaz olup, kendine has bir kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, sıcaklığa, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girerek ozonun oluşumunu sağlamaktadır.



Ozon, organik maddeleri kuvvetli oksitleyici özelliğe sahiptir. Bu özelliğinden dolayı ozon içme sularında tat ve koku giderimi, atık sularda ise organik maddeler, renk ve toksik bileşiklerin giderilmesinde kullanılır. Dispers tekstil boyaları dışındaki tüm boyaların ozonlama ile giderimin de yüksek arıtım verimleri elde edilmektedir. Tekstil endüstrisinde çok fazla atık su oluşmakta olup, ozon ile tekstil atık sularının arıtım maliyetinin yüksek olması bu işlemin en önemli dezavantajıdır. Bir diğer dezavantaj ise, boyar maddelerin ozonlanması sonucu oluşan parçalanma ürünlerinin su ekosistemindeki flora ve fauna üzerine toksik etkisinin gözlenmesidir. Bazı boyar maddeler ozonla hemen reaksiyona girmektedir. Metal içeren ve antrakinon boyarmaddeler ise ozonla parçalanmaya direnç göstermektedir. Birçok boyar madde kükürt, klorür ve klor içermekte olup, toksik parçalanma ürünleri açığa çıkarabilmektedir.

Namboouri ve Perkins tarafından dispers boyar maddelerden ozonlama ile renk giderim çalışmaları yapılmıştır. 0.02 g/L Disperse Red 13 ve Disperse Blue 60 için 160 mg/L, Red 60 ve Orange 3240 mg/L ozon tüketildiğinde %100 renk giderimi sağlandığı sonucuna varmışlardır [Ölmez, 1999].

Klor: Klor hem dezanfektan hem de oksidant özelliğe sahip olması nedeniyle organik maddeleri oksitlemektedir. Sonuçta daha toksik klorlu organik bileşikler meydana gelmektedir. En yaygın kullanılan oksidant klor bileşikleri $Cl_{2(g)}$, NaOCl ve ClO_2 dir. Tekstil endüstrisinde renk gideriminde $Cl_{2(g)}$ ve NaOCl'nin yaygın olarak kullanılmaktadır. NaOCl sudaki reaksiyonları aşağıdaki şekildedir:



Bu yöntemle birçok boyar maddenin rengi giderilebilmesine rağmen rengin tamamını gidermek mümkün değildir. Ayrıca ortamda oluşan bazı klorlu bileşiklerin alıcı ortamlarda bazı olumsuz etkileri de söz konusudur.

Klordioksit (ClO_2): Klordan daha az etkili olup, tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Buna ek olarak bazı boya grupları üzerine ise hiçbir, etkisi bulunmamaktadır. Ancak klordioksit reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyarmaddeler üzerinde oldukça etkilidir. Son renk giderme prosesi olarak kullanılabilir.

Hidrojen Peroksit: Hidrojen peroksit (H_2O_2) normal şartlar altında oldukça etkisizdir. Fakat asidik ortamda demir (II) ile Fenton reaktifi oluşturmaktadır. Fenton reaktifi ortamda hidroksil radikallerini oluşturmakta olup, bu radikaller boyar maddelerin rengini gidermektedir. Fenton reaktifi hem çözünür hem de çözünmeyen boyar maddelerin rengini gidermede oldukça etkindir. Oluşan reaksiyon sonucunda kimyasal oksijen giderimini de sağlanmaktadır. Fenton reaktifinin en önemli dezavantajı ise, her m^3 atık su arıtımı için yüksek işletme maliyetidir.

Acid Red 337 ile hazırlanan sentetik boya ve Acid Red 151 'in kullanıldığı boya atık suyundan Fenton prosesi ile renk ve COD giderme çalışması yapılmıştır. Çalışmalar sonunda sentetik numune için renk giderme verimi %96, COD giderme verimi 290 mg/L 'den 55 mg/L düşürülerek %81 olarak gerçekleşmiştir. Atık suda ise renk giderme verimi %91, COD giderme verimi 2380 mg/L 'den 650 mg/L düşürülerek %73 olarak gerçekleşmiştir [Külünk, 2000].

2.4.1.3. Tekstil Atıksularının Kimyasal İndirgeme İle Arıtımı

Kimyasal indirgeme tekstil atık sularının ön arıtmada kullanılan yöntemlerinden biridir. Azo boyarmaddeler çift azo bağının parçalanması ile aromatik aminlere çevrilebilir. Oluşan bu aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanması, azo boyar maddelerin parçalanmasından daha kolaydır. Pek çok azo boyar madde için kimyasal indirgeme oldukça etkilidir. Bundan dolayı en yaygın kullanılan kimyasal indirgeyici madde sodyum hiposülfittir. Yaygın olarak kullanılan diğer indirgeyiciler ise; tiyoüre dioksit (fonnamidin sülfirik asit), sodyum borhidrit, sodyum formaldehit, sülfö okzalit ve SnCl_2 'dir [Başbüyük, 1998].

2.4.1.4. Tekstil Atıksularının Membran Proseslerle Arıtımı

Membran sistemleri tekstil atık sularından boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyarmaddelerin geri kazanım gibi avantajları vardır. Başlıca membran sistemleri; ters osmoz, ultrafiltrasyon ve elektrodializdir. Bu teknolojiler 1980'lerde vat, indigo boyar maddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmıştır. Membran sistemlerinin en önemli problemi membranlarda biriken maddelerin uzaklaştırılmasıdır.

Ultrafiltrasyon prosesi ile tekstil atık sularının arıtımı ile yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler, mikroorganizmalar ve askıda maddeler atık sudan ayrılmaktadır. Ayrılan bu maddelerin gözenek çapı 0.001–0.10 μm arasındadır. Membranlar düşük enerji ve basınçta, pH 1–13 aralığında kullanılabilir. Bu proseslerde %95'e varan verimler elde edilebilmektedir.

Nanofiltrasyon membranları kullanılarak tekstil boya atık sularından, renk, COD ve iletkenlik giderme çalışmalarında verim her üç parametre için %96'nın üzerinde gerçekleşmiştir. Besleme suyu COD değeri 400–720 mg/L arasında ve süzüntü COD'si ise 100 mg/L'nin altındadır. %80 geri kazanım sağlandığında renk 500 Pt-Co birim değerinden 20 Pt-Co birim değerine düşmektedir. Renk, COD ve iletkenlikteki bu kayda değer düşüş, süzüntü suyunun boya banyoları ve diğer proseslerde yeniden kullanımının mümkün olduğunu göstermiştir [Kural, 2000].

2.4.1.5. Tekstil Atıksularının Ters Osmoz ve Elektrodializ ile Arıtımı

Gözenek çapı 0.001 μm küçük olan maddelerin ayırımı sağlanmaktadır. Enerji tüketimi ve basıncın yüksek olmasının yanı sıra maksimum 45°C'de çalışan ters osmoz membran sistemleri ile maddelerin ayırımı (tuz dâhil) gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, atık suyun yaklaşık %95'i tekrar prosese geri döndürülebilmektedir.

Ters osmoz membranlarında en önemli problem, yüksek sıcaklık ve oksidantlara karşı dayanıklılığının sınırlı olmasıdır.

Tekstil atık sularının arıtımında kullanılan diğer bir ayırma prosesi elektrodializdir. Bu proste en önemli parametre kullanılan membranların özelliğidir. Bu membranlar anyonik ve katyonik olmak üzere ikiye ayrılır. Atık sulardan ayrılması istenen bileşikler moleküller yüklerine göre membranlarda tutulmaktadır. Anyonik membranlar anyonların geçmesine müsaade ederken katyonları tutmaktadır. Katyonik membranlar ise katyonların geçmesine izin verirken anyonların tutulmasını sağlayarak ayırma işlemi sağlanmaktadır. Boyama prosesi atık sularının ters osmoz ile arıtılması için yapılan çalışmada, poliakrilik-zikronyum oksitten yapılmış tip şeklindeki membran kullanıldığında boya pigmentlerinde %97 azalma ve %95 geri kazanım sağlanmıştır [Yalçın, 1998]. Sonuç olarak; ters osmoz prosesi ile tekstil sanayi atık sularında %90 geri kazanım sağlanmaktadır.

2.4.1.6. Tekstil Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı

Suya kimyasal maddeler ilave edilerek (koagülantlar) çökelme özellikleri iyi olmayan çok ince süspanse madde veya kolloidlerin daha iyi çökebilen yapılara dönüştürülmesi işlemi kimyasal koagülasyon olarak bilinmektedir. Bu işlem kolloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift tabakanın bastırılması ile elde edilen bir elektriksel denge stabilizasyonudur. Teorik olarak tanımlanırsa, koagülasyon işlemi, kolloidal taneciklerin elektriksel dengelerinin bozulması işlemidir. Bu olaya destabilizasyon adı verilmektedir. Flakülasyon ise stabilliği bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip yumak teşkili ve yumakların büyütülmesi işlemidir [Keskinler et al., 1994].

Bu işlemler için kullanılan en yaygın kimyasal koagülantlar alüminyum ve demir tuzlarıdır. Ancak son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler, boyar maddelerin artık kimyasal koagülantlar ile uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi ve daha az

çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta veya hiç koagüle olmamaktadır. Asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyalar koagüle olmakla birlikte oluşan flokların zayıf yapıda yumaklar oluşturmakta ve flokülant ilavesi bile çökelme verimini pek değişmemektedir. Bu bakımdan yukarıda bahsedilen tipteki boyar maddelerin koagülasyon-flokülasyon işlemi ile uzaklaştırılmasında pek iyi sonuç alınamamaktadır.

Öte yandan sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmaktadır. Bundan dolayı da son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi oldukça yüksektir. Bundan dolayı koagülasyon/flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur [Başbüyük et al., 1998].

Pamuklu ve sentetik kumaş üretimi yapan bir tekstil fabrikası atık suyu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ koagülantları ve koagülasyona yardımcı olması için anyonik polielektrolitlerin kullanıldığı kimyasal çöktürme işlemi ile arıtmaya çalışılmıştır. 650 mg/L COD, 128 NTU türbiditeye sahip olan atık sudan çalışmalar sonunda %70 COD, %99 türbidite giderimi gerçekleşmiştir [Gezerge, 1998].

2.4.1.7. Tekstil Atıksularının Adsorpsiyon ile Arıtımı

Adsorpsiyon prosesleri kullanılan en etkili arıtım proseslerinden biridir. Evsel, endüstriyel atık sularının arıtımında da çok etkili bir yöntemdir.

Adsorpsiyon, bir yüzey veya yüzey ara kesiti üzerinde kirletici maddenin birikimi ve derişiminin artması olayıdır. Su ve atık su arıtımında adsorpsiyon, bir sıvı ile bir katı arasında gerçekleşmektedir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan veya adsorbat, yüzeyinde tutulan maddeye ise adsorban veya adsorbent denir.

Adsorpsiyon atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Adsorpsiyon renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte toz karbon, sepiyolit ve uçucu kül örnek olarak gösterilebilir.

3. ADSORPSİYON TEORİSİ

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanır. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu, kirlenmiş hava veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denir. Sıvıların, yüzeydeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyona bağlıdır. Sıcaklıkta adsorpsiyonda önemli bir faktördür.

Su ve atık su arıtım işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Su içinde bulunan polar olmayan moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucunda çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorbent yüzeyi ıslanır. Kirletici bileşiklerin sulu çözeltilerinden adsorbentlere adsorplanma hızı arıtım proses verimi açısından önemlidir.

Kirletici maddelerin, çözeltilerden adsorbentin gözenekleri tarafından adsorplanması dört aşamada gerçekleşir. İlk aşamada kirletici, çözeltilerden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına doğru; ikinci aşamada, çözelti içinde katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) taşınır. Bu olaya film difüzyonu denir. Üçüncü aşama kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlar) bağlanma noktalarına bağlanır. Bu olaya da gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerde bağlanma meydana gelmektedir. Adsorpsiyon hızı arttırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorbent-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınım hızlandırılmış olur. Karıştırma işlemi, adsorbentin gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmaktadır. Adsorbatın bir fazdan diğer bir fazın yüzeyinde birikme hareketi, yüzey gerilimi/adsorpsiyon arasındaki ilişki önemini ortaya koyar.

Adsorpsiyon kimyasal etkileşim sonucu yüksek sıcaklıklarda meydana gelir, bağlar arasındaki enerji ve bağların kuvveti yüksektir. Kimyasal adsorpsiyonda partiküller bağlar vasıtasıyla yerleşirler, fiziksel adsorpsiyonda ise bağ oluşumu olmaz, çekim kuvveti etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır [Clark and Lykins, 1989].

Adsorbatın, çözelti hacminden adsorbant partikülünü çevreleyen su tabakasının sınırına doğru taşınımı söz konusudur. Bu taşınım, eğer adsorbant durağan haldeki su içinde sediment (çöküntü) halinde bulunuyorsa difüzyonla yada ortamda türbülans varsa türbülansla gerçekleşir. Moleküllerin adsorpsiyonu film difüzyonla gerçekleşir. Adsorbent, adsorbenti çevreleyen suyun durağan sınır tabakası boyunca (hidrodinamik sınır tabakası), su geçişi esnasında moleküller difüzyonla taşınacaktır. Bu adım için süreyi partikül üzerinden geçen debi belirler, debinin yüksek olması taşınım süresini kısaltır.

Adsorpsiyonda; geçiş mekanizması tamamlandıktan sonra adsorbant ve adsorbat arasında adsorpsiyon meydana gelir. Bu adım fiziksel adsorpsiyonda son derece hızlıdır. Eğer adsorpsiyon, molekülün yapısını değiştirecek bir kimyasal reaksiyonla beraber geliyorsa, kimyasal reaksiyonun hızı difüzyon hızından küçük olacağından, giderim hızını kimyasal reaksiyon kontrol edecektir.

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim adsorpsiyonu şeklinde olabilir. Adsorpsiyonun verimi yüzey alanına, pH'a, sıcaklığa, adsorbantın yapısına ve karışım özelliğine göre değişir. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın kullanılan adsorbant aktif karbondur. Aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için uygun olduğu ancak direk boyalarda renk giderimininde düşük verimli olduğu belirtilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonunun zor olması yeni adsorbant maddelerinin denenmesini gündeme getirmiştir. Bu amaçla silika, kil, şeker kamış posası, mısır, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi bir takım düşük maliyetli adsorbantlar kullanılmıştır [Başbüyük et al., 1998].

3.1. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyon tiplerinin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbanta doğru elektriksel çekimi, van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur.

3.1.1 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim sonucu yüzeyde birikmesidir. Değişim adsorpsiyonu adsorbat ile yüzey arasında elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada zıt yüke sahip adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Aynı konsantrasyondaki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbent yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir.

3.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals' kuvvetlerinden meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinin belirli bir yerine bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atık sulardaki birçok kirleticinin ve gazların adsorbent üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşmalarına sebep olan kuvvetin van der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup,

enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi 40 kJ/mol 'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıkıldığı takdirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır.

3.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağlıdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 40–2000 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondaki kuvvetlerden daha etkili kuvvetler tarafından gerçekleştirilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır.

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda çözünemeyen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofobik ve hidrofilik olan iki gurubu içeren bir molekülün hidrofilik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

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

3.2.1. Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentin sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbantın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarı da artmaktadır.

3.2.2. Adsorbentin Partikül Boyutu

Bir adsorbat partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbentin dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür [Keskinler et al., 1994].

3.2.3. Adsorbat Molekülünün Büyüklüğü

Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi, karbondaki adsorpsiyon için uygun olan ince porları meydana getirir. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir. Mikro porların ($d < 2\text{nm}$) hacminde adsorbat içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Adsorbanda makro porların ($d > 50\text{nm}$) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun

($2 < d < 50 \text{ nm}$) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

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

3.2.4. Adsorbatın Çözünürlüğü

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

3.2.5. pH

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

3.2.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik oluşuna göre değişir. Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon hızını etkilemektedir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH^0), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyona girenlerin ve ürünlerin tamamının standart durumda bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorpluyorsa, ΔH^0 pozitif ve reaksiyon *endotermiktir*. ΔH^0 değeri negatif ise reaksiyon *ekzotermiktir*. Prosesin standart molar Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir. Bir reaksiyonun itici gücü ΔG^0 ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi ΔS^0 aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (3.1)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 \quad (3.2)$$

Negatif ΔG^0 değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ($K>1$) ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir.

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde tanımlanmış olup, bu eşitlik van't Hoft eşitliği olarak bilinmektedir (Stumm and Morgan, 1996).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.3)$$

Eşitlik farklı sıcaklık ve denge sabitlerinde integrali alınırsa, eşitlik 3.4 elde edilir.

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{-\Delta H_{ad}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (3.4)$$

Bu bağıntıya göre; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine ($\ln(K)$) $1/T$ 'ye karşı verileri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ΔH_{ads}^0 'yı verir.

3.2.7. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı en önemli etmendir.

3.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon

dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumunda çözeltide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, birim adsorbant ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek *adsorpsiyon izotermi* adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model izoterm eşitliğini ortaya koymuştur.

Adsorpsiyon izotermi uygulamalarında yaygın olarak su ve atık sularda kirleticilerin, adsorpsiyon davranışlarını tanımlamada kullanılmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile su ve atık suda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbentin verilen atık suyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağı, adsorbentin adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorplayıcı içindeki adsorbentin ömrünü tahmin etmede kullanılır.

İzoterm çeşitli miktarlardaki adsorbentin veya farklı konsantrasyonlardaki atık suyun sabit miktardaki su numunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir. Adsorplayıcının en önemli özelliklerinden biri adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e (denge anındaki birim adsorbant üzerinde biriken madde miktarı) ile C_e (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genel olarak adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı konsantrasyonla artar. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak zor olduğundan, küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir su ve atık su arıtımında en fazla kullanılan izotermeler Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermeleridir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi uygunluk gösterdiği için deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine uygulanmasıyla bulunur. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturması izoterm çeşidi hakkında bilgi verir. r^2 'si 1'e yakın değer alan izoterm o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izotermde de uygun olabilir. Bu çalışmada denge verileri üç adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Bunlar sırasıyla Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermeleridir.

3.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorbent üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabaka şeklinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır [Langmuir, 1916; Kinniburgh, 1986; Choy et al., 1999].

Adsorbentin toplam yüzeyi S , herhangi bir andaki moleküller tarafından örtülen yüzey kesri Θ ile gösterildiğinde serbest yüzey $(1 - \Theta).S$ olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı konsantrasyon ile orantılıdır. Buradan, moleküllerin adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon hızı, serbest yüzey kesri ve adsorplanan madde konsantrasyonuna bağlıdır. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşittir. Eğer, C_e , adsorplanan madde konsantrasyonu k_a adsorpsiyon ve k_d desorpsiyon orantı sabiti olarak ifade edilecek olursa, dt zamanında;

$$k_a C_e (1 - \Theta) S dt = k_d \Theta S dt \quad (3.6)$$

$$q_e = q_m \cdot \Theta = \frac{a_L \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.7)$$

şeklinde yazılır. Burada $K_L = \left(\frac{k_a}{k_d} \right)$ şeklinde tanımlanır. Adsorbent birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, örtülen yüzey kesri ile orantılıdır. Bu eşitlik *Langmuir Adsorpsiyon İzotermi* olarak bilinir ve aşağıdaki şekilde tanımlanır. Eşitlik 3.7 lineer hale getirilirse, eşitlik 3.8 elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) C_e + \left(\frac{1}{q_e} K_L \right) \quad (3.8)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m_s} V \quad (3.10)$$

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verilere, C_e/q_e değerleri C_e değerine karşı grafiğe geçirildiğinde doğru eğiminden q_m ve kaymadan K_L bulunur.

Bu eşitliklerde;

q_e : Dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 : Kirleticinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

m_s : Çözeltideki adsorbent miktarı (mg),

C_e : Dengede adsorplanamadan çözeltide kalan çözünen miktarı (mg/L),

V : Çözelti hacmi (ml),

K_L : adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili bir sabit veya (L/mg) değeridir.

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

3.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği birçok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu denklem, Langmuir eşitliğindeki enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur, adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır [Kinniburgh, 1986; Choy et al., 1999].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.11)$$

Bu eşitlikte K_F ve $1/n$ Freundlich izoterm sabitleridir.

Freundlich eşitliği temelde ampiriktir ve verilerin tanımlanmasında faydalıdır. Veriler genellikle eşitliğin logaritmik formuna uyar. Eşitliğin logaritması alınırsa eşitlik 3.13 elde edilir.

$$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.12)$$

K_F : Adsorbentin adsorplama kapasitesi

$1/n$: Adsorpsiyonun kuvvetidir.

Doğrunun eğimi $1/n$ doğrunun orijinden uzaklığı $C = 1$ için ($\log C=0$) olacağından $\log K_F$ değerini verecektir. Orta konsantrasyonlardaki deney verileri genellikle Langmuir ve Freundlich denklemlerine uymaktadır. Ancak Freundlich Langmuir denkleminden farklı olarak çok düşük konsantrasyonlarda lineer bir adsorpsiyon ifadesine ulaşamaz. Çok yüksek konsantrasyonlarda Langmuir denklemine benzerlik gösterir. Çünkü yüzey tamamen kaplandığında $1/n$ bir limite yaklaşır.

Langmuir eşitliği adsorpsiyon verilerini Freundlich eşitliği kadar doğru tanımlayamaz. Çünkü deneysel olarak belirlenen a_L ve K_L değerleri tüm konsantrasyonlarda sabit değildir. Adsorbe edici yüzey heterojen olmasına rağmen model geliştirilirken homojen kabul edilmiş ve adsorbe olan moleküler arası etkileşim ihmal edilmiştir.

3.3.3. Tempkin Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermelerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alan Temkin izotermidir [Kinniburgh, 1986; Choy et al., 1999]. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak

geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T \cdot C_e) \quad (3.13)$$

eşitlik 3.14 lineerleştirildiğinde

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln a_T + \frac{RT}{b} \cdot C_e \quad (3.14)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte $RT/b = K_T$ şeklinde tanımlanır ve eşitlik 3.16 elde edilir.

$$q_e = K_T \ln a_T + K_T \ln C_e \quad (3.15)$$

Bu eşitlikte

R : gaz sabiti (J/mol K),

T : sıcaklık (K),

a_T : Toth sabiti (L/g)'dir.

q_e değerleri, $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri bulunur.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Burada üç adsorpsiyon kinetik modeli kullanılmıştır.

3.4.1. Lagergren Kinetik Modeli

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetik model olan Lagergren kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K_{ad} / 2.303)t \quad (3.16)$$

Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir [Periasamy and Namasivayam, 1994].

Bu eşitlikte;

K_{ad} : Lagergren ampirik kinetik hız sabiti (dak^{-1}),

q_e : Dengede adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g),

q_t : t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g).

Bu eşitliğe göre $\log(q_e - q_t)$ ve t 'ye karşı grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi bize K_{ad} katsayısının değerini verecektir.

3.4.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (3.17)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integrali alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (3.18)$$

Bu eşitlik ters çevrilip düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e} + \frac{1}{q_e}t \quad (3.19)$$

Bu eşitlikte;

k : Yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g mg /saat).

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Bu eşitlikte $(t/q_t) - t$ 'ye karşılık grafiğe geçirilirse k hesaplanır.

3.4.3. Partiküli Difüzyon

Adsorpsiyon sisteminde partiküli difüzyon kinetik modeli ilk olarak Weber ve Morris tarafından tanımlanmıştır. Adsorpsiyon hızını belirleyen basamak için kullanılır ve eşitlik 3.21'de gösterilmiştir.

$$q_t = k_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (3.20)$$

bu eşitlikte;

k_{id} : Partikül içi difüzyon sabiti

q_t 'ye karşılık $t^{1/2}$ grafiğe geçirilirse eğimden k_{id} adsorpsiyon sabiti elde edilir.

4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Endüstriyel atıksular içerdikleri kimyasal maddeler nedeniyle renklidir. Bu kimyasal maddelere örnek olarak; kromat iyonu (sarı), indirgenmiş krom bileşikleri (yeşil), bakır (mavi), nikel (yeşil), ferri demir tuzları (sarı veya kahverengi) sayılabilir. Diğer renkler organik boyalardır. Bunlar tekstil boyahaneleri, renkli kâğıt üretim tesisleri, renkli deri v.b. olarak endüstri de kullanılır. Bu renkler bazen çok canlı tonlarda olup, renk açısından çok kirletici sayılırlar. Kolloidal atıklar; tekstil atölyelerinden, meyve özü üretim alanlarından, konservecilik, et işletme tesisleri, ilaç endüstrisi, çamaşırhane ve diğer organik endüstrilerden gelir. Oluşturdukları renk, bu küçük partiküllerin ışığı geçirmesine engel olmasıyla oluşan beyaz ya da renkli kolloit maddelerden gelen sarı veya kahverengi gibi gerçek bir renk olabilir. Bir atıkta renk oluşturan maddelerin çoğunluğunu, petrol rafinelerinden çıkan atıksularda sıklıkla görülen yağ örtüleri, kurşun sülfid, demir sülfid ve oksitleri, kil, kok, sabun, çeşitli yağ emülsiyonları, kalsiyum karbonat ve potasyum hidroksit gibi çökelekler oluşturur [Kırdar, 1998].

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi, boyar sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tane büyüklüğü, sıcaklık, *pH* ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan adsorbent aktif karbondur. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atıksulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzeyalanı

daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül kömür karışımı, silika jel, doğal kil, mısır koçanı gibi malzemelerde, boya gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu, boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır [Robinson, 2001].

Tekstil boyaların adsorpsiyonu çeşitli meteryaller üzerinde detaylı bir şekilde araştırıldı. Bunlar; aktif karbon [Dedrick, 1967], bataklık kömürü [McKay, 1981], kitin [McKay 1983], silika [McKay 1984], odun telaşı [Asfour, 1985], bagase çekirdeği [McKay, 1987], uçucu kül [Gupta, 1988], uçucu kül kömür karışımı [Gupta, 1990], çeltik [Narmata, 1993], pirinç [Lee, 1997], cüruf [Ramakrishna, 1997].

5. MATERİYAL VE METOT

5.1. Materyal

Bu çalışmada, adsorbent olarak uçucu kül, alumina ve sepiyolit kullanarak RTM boyasının sulu çözeltilerden giderimleri kinetik ve denge ortamında araştırılarak adsorpsiyon mekanizması ve izoterm verilerinden yararlanarak termodinamik parametreler hesaplanacaktır.

RTM çözeltisinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. Deney çözeltileri hassas tartı kullanılarak laboratuvar koşullarında hazırlanmıştır. Adsorpsiyonda kullanılan adsorbentler ve özellikleri adsorbent kısmında verilmiştir.

5.1.1. Adsorbent

Deneyisel çalışmada üç tür adsorbent kullanılmıştır. Bunlar sepiyolit, uçucu kül ve aluminadır. Sepiyolit mineral dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu bu mineralin teknolojik uygulamalarına esas teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolit yapısı, ısı muamelelere karşı hassastır. Mineral ayrıca asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucunda kristal yapısı kısmen tahrip olabilir. Hem ısı hemde asitle muameleleri, sepiyolit yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (absorptif, kolloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemle değiştirmek mümkündür [Yıldırım E., 2003].

Adsorbentlerin tane boyut analizi tanecik boyut analizi ciazıyla yapılmıştır. Sepiyolit Eskişehir yöresinden elde edilen ve 0.2–1.6 mm tane boyutuna sahip doğal bir doğal kil minerali olup, kullanılan örneklerin Brouner-Elmnett-Teller (BET) yüzey alanı $167.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Sepiyolit $\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde bir hidrosilikattır. Kristal yapısı amfibollere benzer, fakat silisyum tetraederlerden oluşan zincirler arasındaki boşluklarda su molekülleri bulunur. Yapı silisyum-oksijen tetraederlerinin oluşturduğu üçlü zincir içerir ($\text{Si}_{12}\text{O}_{31}$). Böylece tabakalı ve zincir yapıli silikatlar

arasında bir geçiş oluşturur. Yoğunluğu ortalama 2 g/cm^3 tür. Fizikokimyasal özellikleri, sepiyoliti değerli bir hammadde ve adsorban haline getirmiştir (DTP, 2001).

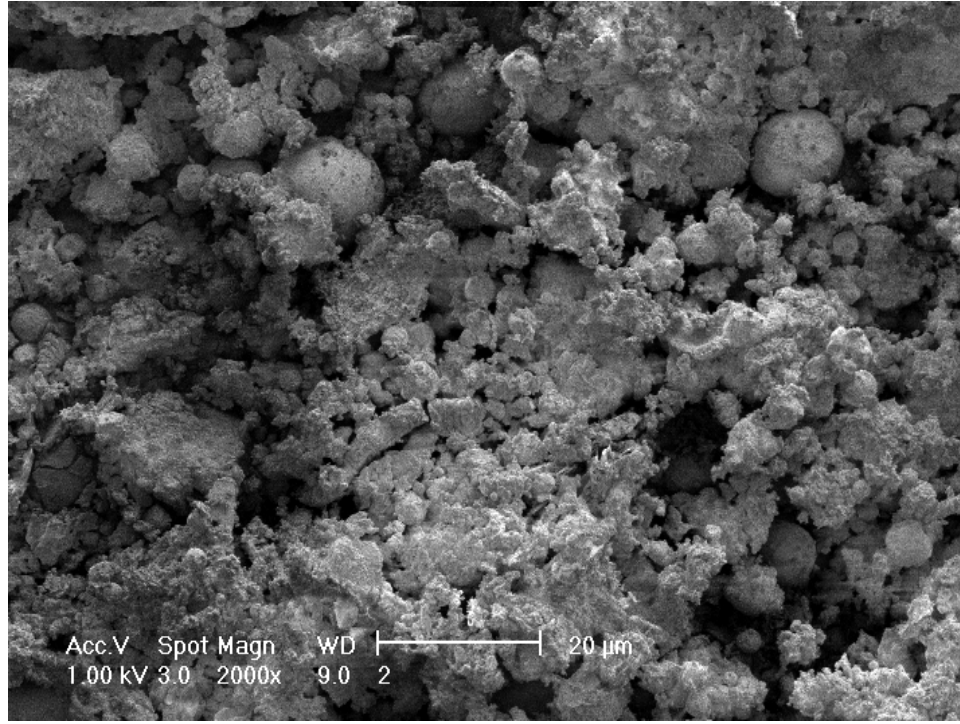
Lületaşı olarak bilinen sepiyolit Eskişehir bölgesinde ekonomik yatakları bulunmaktadır. Birçok kullanım alanı bulunan sepiyolitinin en önemli kullanım alanlarından biri de süs eşyaları (biblo, pipo, takı vs) yapımıdır (Bektaş, 2003).

Uçucu kül ise Afşin-Elbistan termik santralinden temin edilmiştir. Alınan uçucu küller herhangi bir ön işleminden geçirilmeden doğal haliyle kullanılmıştır. Uçucu küllerin tane boyut dağılımı $2\text{--}30 \text{ }\mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. Uçucu külün kimyasal kompozisyonu Tablo 5.1’de verilmiştir.

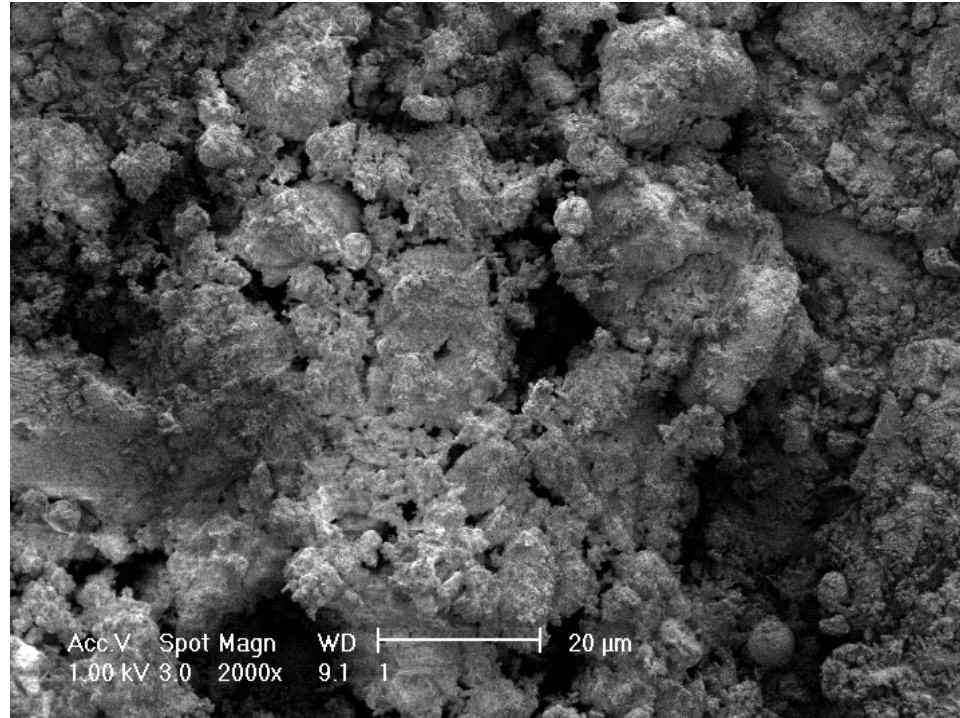
Tablo 5.1. Uçucu Küllerin Karakteristik Özellikleri ve Kimyasal Yapısı

Bileşen	Değerler
SiO ₂ %	15.14
Al ₂ O ₃ %	7.54
Fe ₂ O ₃ %	3.30
CaO%	23.66
MgO%	4.50
K ₂ O%	0.28
Na ₂ O%	0.57
TiO ₂ %	1.03
SO ₃ %	13.22
Spesifik yüzey alanı	$0.342 \text{ m}^2/\text{g}$
Hacim ağırlığı	1.05 g/cm^3
Özgül ağırlığı	2.70 g/cm^3
2–10 μm çapındaki partiküllerin uçucu kül içeriği%	8

Uçucu külün adsorpsiyon öncesi ve RTM ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.1’de gösterilmektedir.



Uçucu kül



Uçucu kül ve RTM

Şekil 5.1 Uçucu külün adsorpsiyon öncesi ve RTM ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

Alümina Etibank'dan temin edilmiştir. Öğütülmüş boksit cevherinin, sudkostik etkisi, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlı buhar etkisi altında çözünürleştirilip; bu ortamda erimeyen komponentlerin çöktürülerek filtre edilip çamur hâlinde atılmalarından sonra, sıvı fazda teşekkül etmiş olan sodyum alüminat çözeltisinin, aşu maddesi olarak ilâve edilen alüminyum hidrat etkisi, karıştırma ve soğutma sonucu alüminyum hidrata dönüştürülmesinden sonra alüminyum hidratin çöktürülüp filtre edilmesi ve bunun da kalsine edilmesi sonucu meydana gelen ve alüminyum üretiminin ara maddesi olan suda çözünmeyen 2050°C da eriyen beyaz bir toz olan alüminyum oksit (Al_2O_3) yapısında ve partikül çapı 86µm olan bir mineraldir.

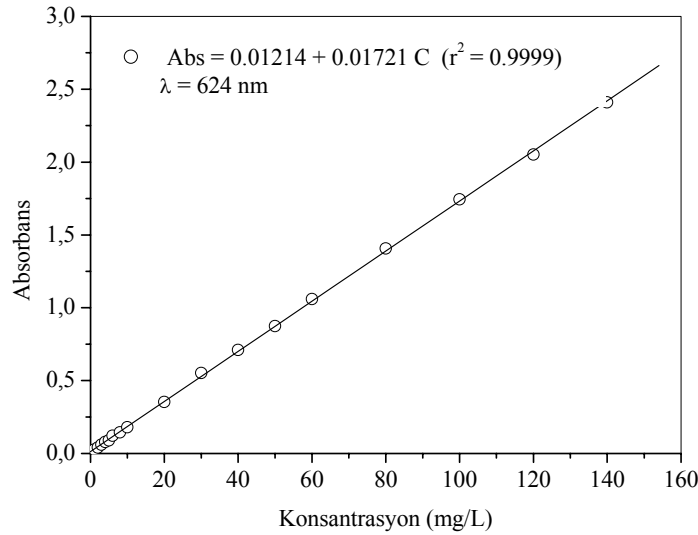
5.1.2. Adsorbat

Adsorpsiyon deneylerinde, Dystar 'ın Türkiye temsilcisinden temin edilen reaktif RTM boyası kullanıldı. Bu boyanın kimyasal özellikleriyle ilgili bilgiler Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. RTM Boyar Maddesinin Karakterizasyonu

Parametre	RTM G-133
Sınıf	Bakır ftalosiyanın
İndeks ismi	Reaktif mavi 21
Reaktif grubu	sulfatoetilsulfon
pH	5,12
COD	31
λ_{max} (nm)	624
Moleküler ağırlığı (g/mol)	576,1
Safılık	% 50

Belli zaman aralıklarında alınan örnekler filtre kâğıdından süzildükten sonra UV-spektrometrede (624 nm) boya konsantrasyonları ölçüldü. Çıkarılan kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklemle konsantrasyon hesaplamaları yapıldı (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. RTM İçin Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Eğrisi

5.1.3. Kullanılan Çözeltiler

RTM stok çözeltileri, pH ayarlama ve cam malzemelerin temizlemesinde kullanılan çözeltilerden ibarettir. Çözeltilerin hazırlanması ve analizleri oldukça iyi kalitede (gradient) saf su kullanılarak yapılmıştır.

Derişik Sülfürik Asit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine *pH*'ın etkisi deneylerinde *pH* ayarlamasında %95'lik H_2SO_4 çözeltisi seyreltilerek 1N çözeltisi hazırlanıp kullanılmıştır.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine *pH*'ın etkisi deneylerin *pH* ayarlamasında 1N NaOH (Merck) kullanılmıştır.

Potasyum Dikromat Çözeltisi: Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan tüm cam malzemelerin temizlenmesi $K_2Cr_2O_7$ (Merck, GR ACS, ISO) ile yapılmıştır.

5.2. Metot

5.2.1. Adsorbent kullanımı

Adsorbentler kullanıma hazır olarak alındı ve hiçbir ek işlem uygulanmadan doğal halleriyle kullanılmıştır.

5.2.2. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri 250 ml'lik şilifli erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerimizden 50 ml çözelti alınarak farklı deneysel şartlarda adsorpsiyon üzerinde etki eden parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık ve çalkalama hızı kontrolü GLF 1086 tipi çalkalayıcı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra filtre kâğıdında süzülen numuneler spektrofotometrede absorbansı ölçülerek denklem yardımıyla çözelti konsantrasyonları analiz edilmiştir.

Çalışmada adsorbent seçimi amacıyla alınan 24 farklı adsorbent için deneyler ayrı ayrı yapıldı ve en iyi gidermeye sahip üç adsorbent (uçucu kül, sepiyolit ve alumina) ile RTM boyası gidermesi üzerine çalışmalar yapıldı. Tablo 5.3'ten görüleceği üzere en iyi giderme değerleri uçucu kül, sepiyolit ve aluminada görülmüş olup deneme adsorbentleri olarak bu üç adsorbent seçilmiştir.

Tablo 5.3. Kullanılan Adsorbent Tipleri ve Giderme Miktarları

Adsorbent (mg/L)	Konsantrasyon
1 – Zeolit (0,2 gr)	80.40
2 – Aktif Karbon (Fındık 355 – 500 μ m)	79.57
3 – Aktif Karbon (Fındık 800 – 1mm)	79.40
4 - Aktif Karbon (Fındık < 0,56mm)	86.20
5 - Aktif Karbon (BAC 630 – 800)	83.20
6 - Aktif Karbon (KGAC 630 – 800)	79.20
7 - Aktif Karbon (Fındık 1- 1,25)	80.10
8 – Pomza Taşı	78.90
9 – Ticari Aktif KarbonCAC (630 – 800)	80.20
10 - CAC (1,4 – 1,6)	79.70
11 – Sepiyolit	86.60
12 - KGAC 0,8 – 1	79.00
13 – BAC 1,4 – 1,6	82.60
14 – KGAC >0,5	79.60
15 – Fıstık	84.80
16 – Fındık >355 μ m	79.50
17 – Ticari Aktif Karbon I	81.50
18 – Ticari Aktif Karbon II	83.10
19 – Curuf	78.90
20 – Diyatomit	79.00
21 – Odun Talaşı	80.70
22 – Uçucu Kül	83.56
23 – Alumina	93.50
24 – Uçucu Kül (Afşin – EDBT)	90.55

Deneyisel verilerin hesaplanmasında Origin 6.0 bilgisayar programı kullanılmış olup bu program ile kinetik ve izoterm verilerinin analizleri yapılmıştır.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada çeşitli adsorbentlerin RTM boyası üzerine giderim etkileri araştırılmıştır. Deneyde çalışılan parametreler sırasıyla; başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent miktarı, pH ve sıcaklıktır. İncelenen parametrelere ait sonuçlar tablo ve şekiller halinde gösterilmiştir.

6.1. RTM Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Adsorbent Miktarının Etkisi

Kesikli olarak yürütülen deneylerde 250 ppm’lik stok RTM çözeltisi kullanıldı. 100 ml’lik şilifli erlenlere RTM çözeltisinden 50 ml ve adsorbentlerden 0.05–0.20 g aralığında değişen miktarlarda ilave edildikten sonra çözeltiler 0–72 saat arasında 200 rpm’de termostatl çalkalayıcıda bırakıldı. Belli zaman aralıklarında alınan numuneler süzgeç kâğıdında süzildükten sonra, UV-spektrometrede (624 nm) çözeltilerin adsorplama değeri ölçüldü. Daha sonra kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklem kullanılarak C_t (t anındaki çözelti konsantrasyonları) bulundu. Herhangi bir t anında adsorbentin adsorplama kapasitesi q_t ’nin (mg/g) olarak bulunuşu eşitlik 6.1’de gösterilmiştir

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m_s} \quad (6.1)$$

Bu eşitlikte;

C_0 : Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)

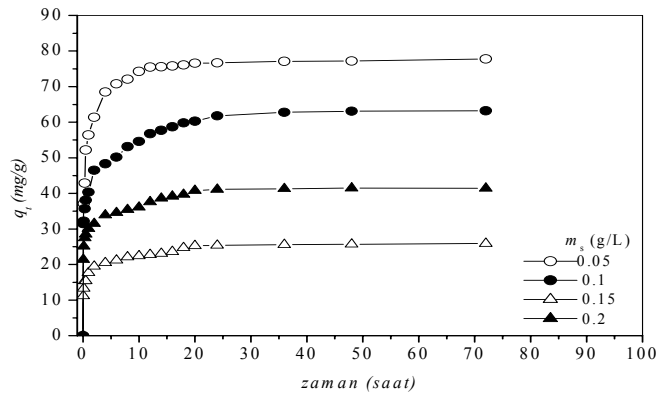
C_t : Herhangi bir t anındaki boya konsantrasyonu (mg/L)

V : İlave edilen boya çözeltisinin hacmi (L)

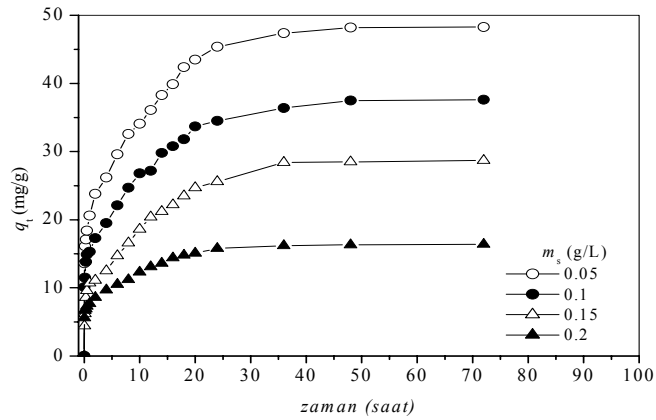
m_s : İlave edilen adsorbent miktarı (g)

q_t : Birim adsorbent başına adsorplanan boya miktarı (mg/g)’dır. Bu ifadeye adsorpsiyon kapasitesi veya adsorpsiyon yoğunluğu denir.

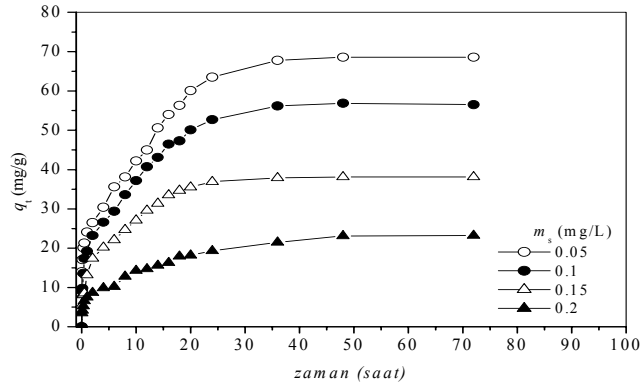
Şekil 6.1'den görüleceği üzere adsorbentlerin boya giderimleri yaklaşık 36 saatte dengeye gelmiştir ve giderim miktarlarında zamanla artma eğilimi göstermiştir. Adsorbent miktarı azaldıkça (0.2–0.05) arası adsorplama kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Artış uçucu külde 41–88 mg/g, sepiyolitte 36–39 mg/g ve aluminada ise 43–72 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorbent konsantrasyonu 0,05 g/L'den 0,2 g/L'ye değiştiğinde giderme yüzdeleri uçucu külde %31-%66'ya, sepiyolitte %15-%60' ve aluminada %29-%70'e, değiştiği gözlemlendi.



a) Uçucu kül



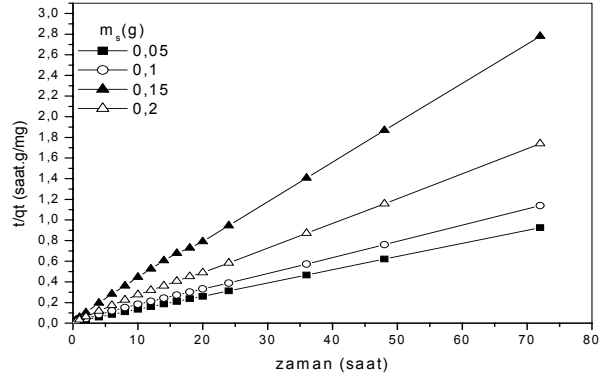
b) Sepiyolit



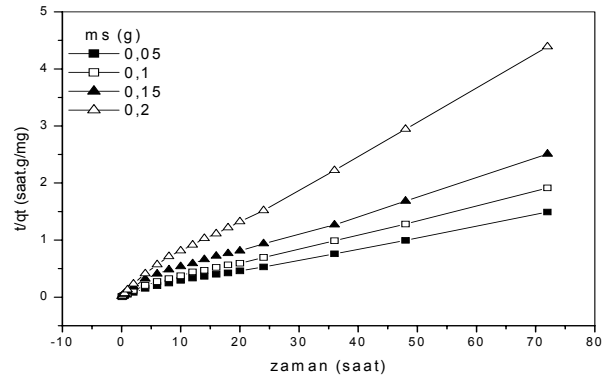
c) Alumina

Şekil 6.1. RTM boyası giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi a) Uçucu kül, b) Sepiyolit ve c) Alumina ($C_0=250$ mg/L, $t = 0-72$ saat, $T=25$ °C, $\omega=200$ rpm, pH=2)

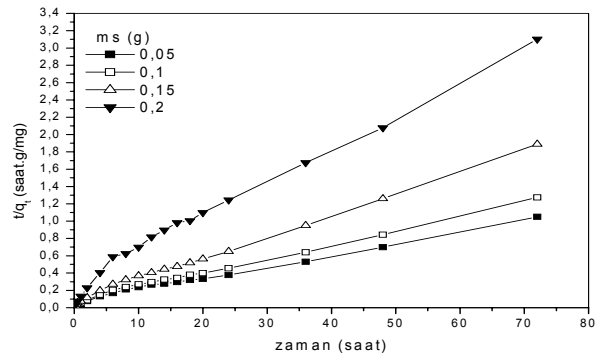
Veriler kinetik modellere uygulandığında Şekil 6.2 ve Tablo 6.1’de görüleceği gibi en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görülmektedir. Çünkü Tablo 6.1’den görüleceği üzere r^2 (regrasyon sabitleri) değerleri ikinci dereceden kinetik modelde 1’e en yakın değere sahiptir.



a) Uçucu kül



b) Sepiyolit



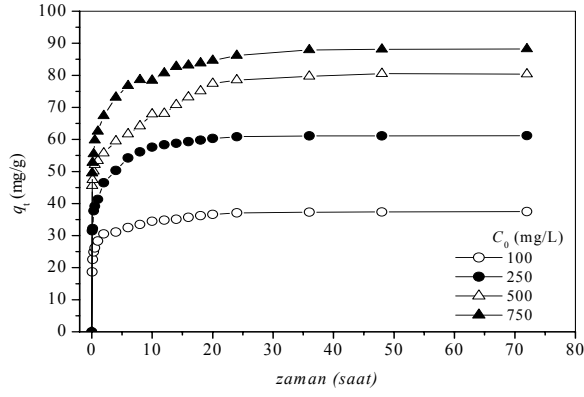
c) Alumina

Şekil 6.2. RTM boyası giderimi üzerinde adsorbent miktarı etkisinin yalancı ikinci dereceden kinetik modelle incelenmesi a) Uçucu kül, b) Sepiyolit ve c) Alumina ($C_0=250$ mg/L, $t=0-72$ saat, $T=25$ °C, $\omega=200$ rpm, $pH=2$)

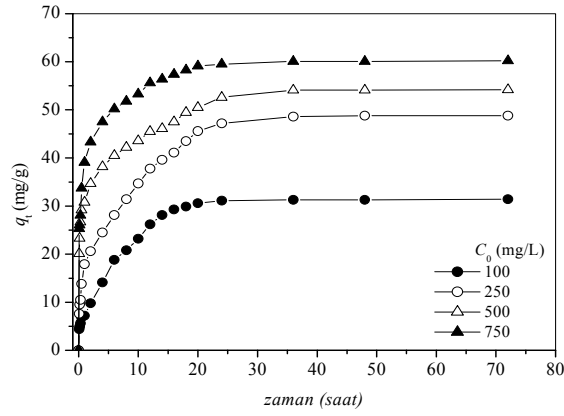
6.2. RTM Boyası Giderimi Üzerine Konsantrasyonu Etkisi

Boya konsantrasyonunun etkisini araştırmak için değişik konsantrasyonlarda stok RTM boya çözeltileri hazırlandı (100–750 mg/L). 100 ml'lik şilifli erlenlere 0,1 gr adsorbent ve 50 ml boya (100–750 mg/L) çözeltisinden alınarak deneyler 0–72 saat temas süresinde bırakılarak yapılmıştır.

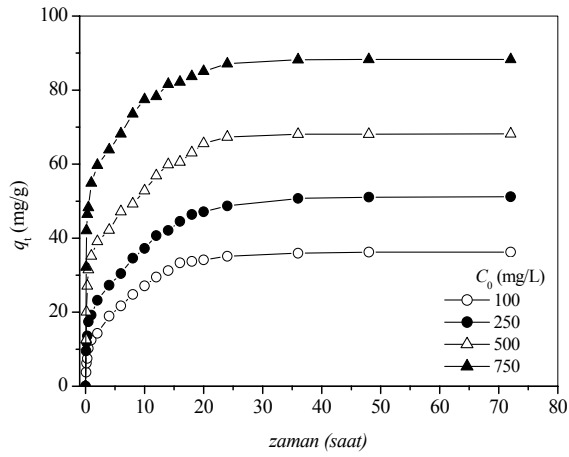
Şekil 6.3'ten görüleceği üzere boya konsantrasyonu 100–750 mg/L arasında değiştiğinde adsorplama kapasitesi uçucu külde 39–101 mg/g, sepiyolitde 34–60 mg/g ve aluminada ise 36–88 mg/g arasında değişmiştir. Giderim yüzdeleri hesaplandığında ise konsantrasyonun değişmesiyle giderim yüzdesinde sırasıyla uçucu külde % 79–27, sepiyolitte %68–16 ve aluminada %73–23 arasında düşüş göstermiştir. Adsorplama kapasiteleri boya konsantrasyonu arttıkça artmış ve 24 saate dengeye geldikten sonra artma olmamıştır.



a) Uçucu kül



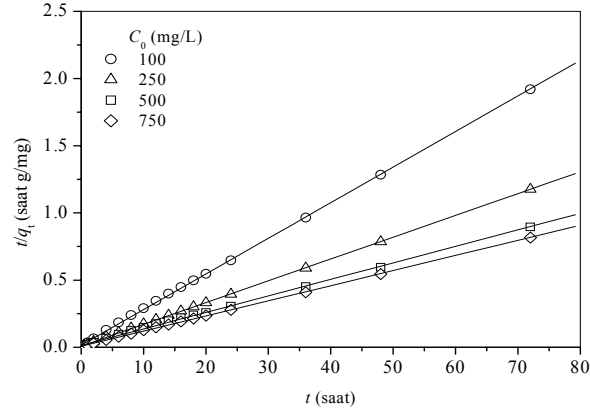
b) Sepiyolit



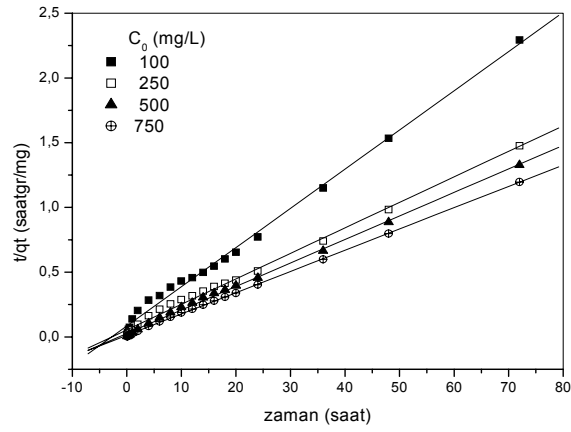
c) Alumina

Şekil 6.3. RTM boyası giderimi üzerinde boya konsantrasyonunun etkisi a) Uçucu kül, b) Sepiyolit ve c) Alumina ($m_s=0.1$, $t = 0-72$ saat, $T=25$ °C, $\omega=200$ rpm, $pH=2$)

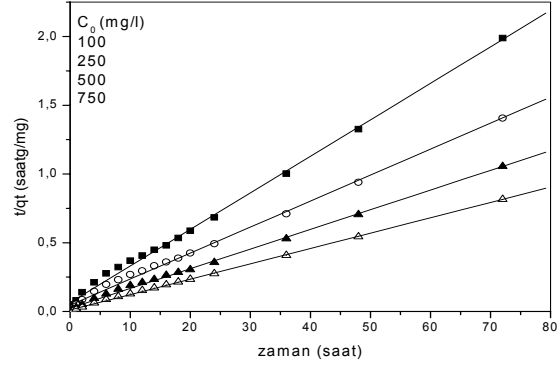
Deneysel veriler kinetik modellere uygulanıp regrasyon sabitleri hesaplandığında yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu Tablo 6.2'den görülmektedir.



a) Uçucu kül



b) Sepiyolit



c) Alumina

Şekil 6.4. RTM boyası giderimi üzerinde boya konsantrasyonunun etkisi yalancı ikinci dereceden kinetik modelle incelenmesi a) Uçucu kül, b) Sepiyolit ve c) Alumina ($m_s=0.1$, $t = 0-72$ saat, $T=25$ °C, $\omega=200$ rpm, $pH=2$)

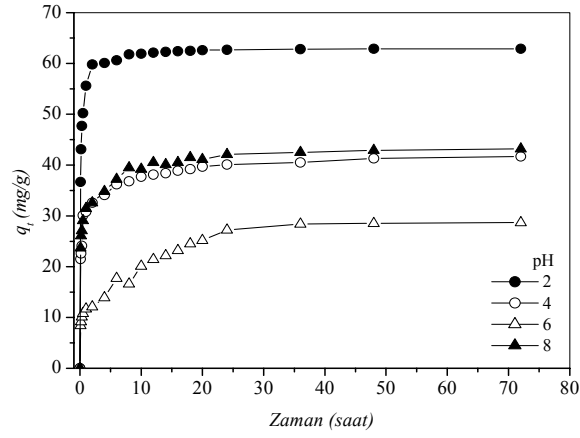
Tablo 6.2. RTM Boyası Giderimi Üzerine Boya Konsantrasyonu Verilerden Elde Edilen Kinetik Sonuçlar

Adsorbent	Parametre	Yalancı birinci dereceden model			Yalancı ikinci dereceden model				Partikülüçi difüzyon modeli	
	C_0 (mg/L)	k_1	q_1	r^2	k_2	q_e	h	r^2	k_{id}	r^2
Uçucu Kül	100	0.109	10.698	0.980	0.045	37.721	64.180	0.999	3.551	0.934
	250	0.132	18.371	0.972	0.031	61.650	120.600	0.999	7.102	0.967
	500	0.107	33.962	0.989	0.010	81.430	71.890	0.999	6.825	0.995
	750	0.120	30.900	0.993	0.016	88.800	127.550	0.999	8.250	0.969
Sepiyolit	100	0.139	24.870	0.970	0.010	33.110	11.810	0.997	6.888	0.996
	250	0.135	44.874	0.985	0.007	50.760	18.340	0.997	8.774	0.996
	500	0.126	32.430	0.975	0.012	55.035	38.167	0.998	6.540	0.978
	750	0.134	25.000	0.981	0.020	60.860	78.800	0.999	8.184	0.964
Alumina	100	0.131	29.710	0.997	0.010	37.620	15.370	0.998	7.358	0.996
	250	0.121	41.490	0.997	0.007	52.870	21.530	0.997	8.909	0.996
	500	0.142	48.300	0.979	0.008	69.833	41.610	0.998	10.730	0.970
	750	0.155	50.431	0.986	0.011	90.090	89.200	0.999	11.444	0.974

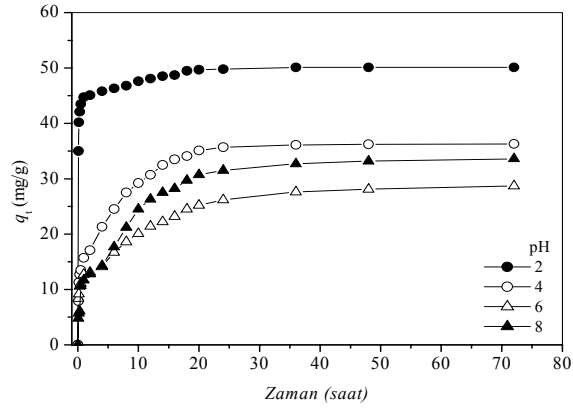
Tablo 6.2’de görülen k_2 hız sabiti değerlerinde (uçucu külde 0.045- 0.16 g mg /saat, sepiyolitte 0.01-0.007 g mg /saat ve aluminada 0.01-0.008 g mg /saat) boya konsantrasyonu 100 mg/L’den 750 mg/L’ arasında değiştiğinde azalmıştır. Bu değişimler giderim mekanizmasının konsantrasyona bağlı olarak değişmesinden kaynaklanır. Tablo 6.2’de verilen h değerlerindeki artma (uçucu külde 64–127.5 mg³/saat, sepiyolitte 33.11–78.8 mg³/saat ve aluminada 37–90 mg³/saat) boya konsantrasyonunun artmasıyla arttığı görülmüştür. Konsantrasyondaki artışla h değerinde oluşan bu değişim adsorbat moleküllerinin adsorbentin yüzeyine daha kısa sürede ulaştığını göstermektedir.

6.3. RTM Boyasının Giderimi Üzerinde pH Etkisi

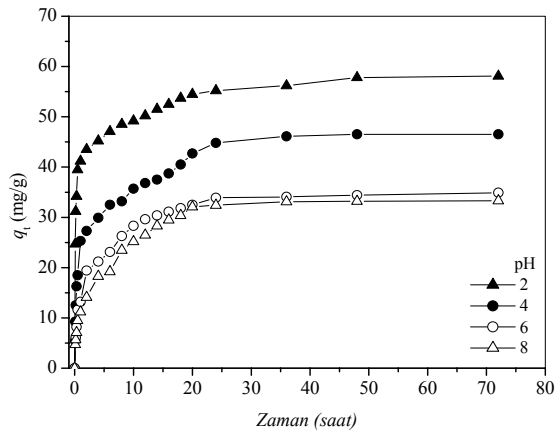
Boya çözeltisinin pH’ı, adsorpsiyon prosesi ve özellikle adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli rol oynar. Bundan dolayı pH etkisi 2–8 aralığında çalışıldı. pH deneyleri oda sıcaklığında, 0,1 g adsorbent, 50 ml boya çözeltisinden (C_0 : 250 mg/L) 100 ml’lik şilifli erlenlere ilave edilip, 200 rpm karıştırma hızında yapıldı. Şekil 6.5’den görüleceği üzere her üç adsorbent için en iyi giderim pH 2’de olmuştur. Bundan dolayı pH 2 optimum seçilmiş olup tüm deneyler pH 2’de gerçekleştirilmiştir. Farklı pH’larda (2–8) adsorplama kapasiteleri uçucu külde 62–43 mg/g, sepiyolitde 50–33 mg/g ve aluminada 58–33 mg/g aralığında değiştiği bulundu. Giderim yüzdeleri ise uçucu külde %69–99, sepiyolitte %67–77 ve aluminada %63–93 arasında değişti. Bu olayın muhtemel nedeni çözeltideki iyonlar ile adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grup arasındaki etkileşimdir.



a) Uçucu kül

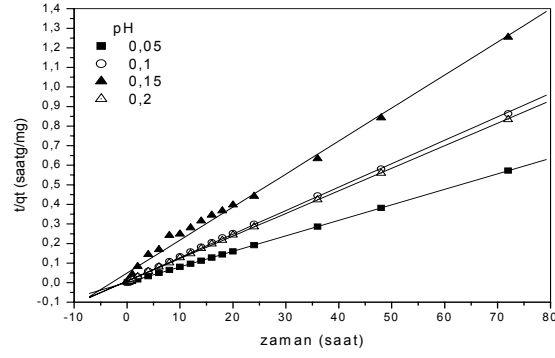


b) Sepiyolit

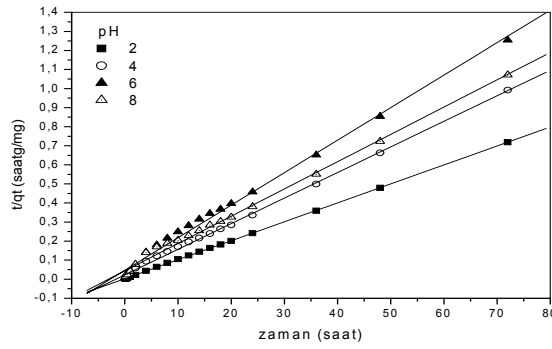


c) Alumina

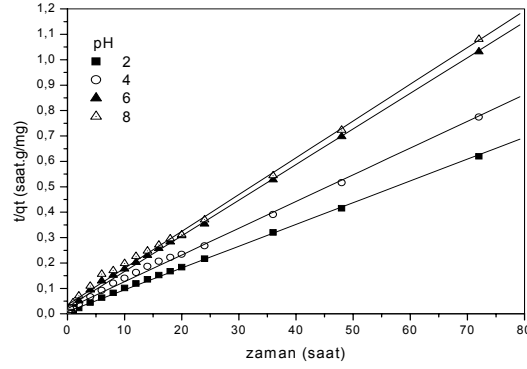
Şekil 6.5. RTM boyası giderimi üzerinde pH etkisi a) Uçucu kül, b) Sepiyolit ve c) Alumina ($C_0=250$ mg/L, $m_s=0.1$, $t=0-72$ saat, $T=25$ °C, $\omega=200$ rpm)



a) uçucu Kül



b) sepiyolite



c) alumina

Şekil 6.6. RTM boyası giderimi üzerinde pH verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modelle incelenmesi a) Uçucu kül, b) Sepiyolit ve c) Alumina ($C_0 = 250 \text{ mg/L}$, $m_s = 0.1$,

$t = 0-72 \text{ saat}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\omega = 200 \text{ rpm}$)

Tablo 6.3. pH'ın RTM Boyası Giderimi Üzerine Kinetik Sonuçların İncelenmesi

Adsorbent	Parametre	Yalancı birinci dereceden model			Yalancı ikinci dereceden model				Partikülüçi difüzyon modeli	
	pH	k_1	q_1	r^2	k_2	q_e	h	r^2	k_{id}	r^2
Uçucu kül	2	0.155	16.360	0.926	0.056	126.100	892.850	1.000	50.107	0.972
	4	0.075	23.051	0.956	0.016	83.472	114.020	0.999	8.550	0.927
	6	0.101	43.440	0.987	0.006	59.276	20.833	0.995	7.722	0.988
	8	0.085	23.640	0.965	0.017	86.730	130.000	0.999	8.640	0.967
Sepiyolit	2	0.138	17.660	0.973	0.034	100.60	344.800	0.999	3.000	0.990
	4	0.127	46.554	0.988	0.008	74.460	43.780	0.998	12.710	0.998
	6	0.759	36.640	0.995	0.006	58.610	21.240	0.996	7.396	0.986
	8	0.092	49.540	0.992	0.005	69.830	22.799	0.996	11.793	0.978
Alumina	2	0.083	42.461	0.979	0.008	116.68	111.110	0.999	7.200	0.997
	4	0.111	63.530	0.980	0.005	95.050	47.709	0.997	8.984	0.997
	6	0.092	40.270	0.964	0.007	71.320	37.950	0.999	11.313	0.981
	8	0.125	52.110	0.990	0.006	69.108	28.546	0.998	12.253	0.995

Tablo 6.3'deki veriler incelendiğinde k_2 değerlerinde pH'ın artmasıyla azalma görülmektedir. Bu azalma uçucu külde 0.056-0.001 g mg /saat, sepiyolitde 0.034-0.005 g mg /saat ve aluminada 0.008-0.005 g mg /saat aralığındadır.

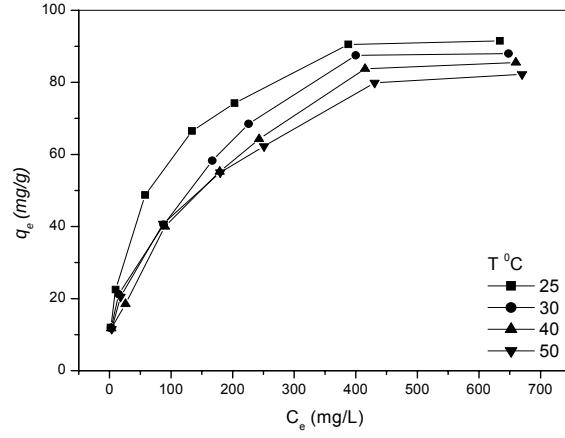
6.4. Remazol Turkuaz Mavisi Boyası Giderimi Üzerine Adsorpsiyon Dengesi

Adsorpsiyon olayı bir denge reaksiyonu olduğuna göre, farklı konsantrasyonlarda RTM boyası belirli miktarda uçucu kül, sepiyolit ve alumina gibi adsorbentle muamele edildiğinde, çözeltide adsorplanan RTM boya konsantrasyonu adsorbent ile dengeye gelinceye kadar azalacak ve çözelti fazındaki RTM boya miktarı dengede sabit kalacaktır. Bu durumda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan RTM boyası konsantrasyonu zamana karşı grafiğe geçirildiğinde adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Deneysel verileri adsorpsiyon izoterm eşitliklerine olan uygunluğu analiz edilmiştir ve termodinamik parametreleri hesaplanması yapılmıştır

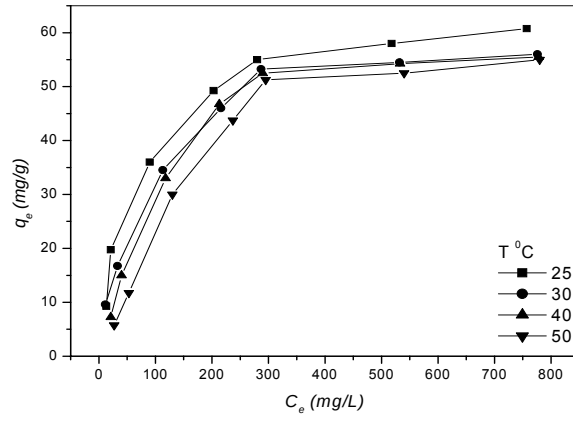
6.4.1. Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

RTM Boyasının uçucu kül, sepiyolit ve alumina ile giderimleri 25, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda ayrı ayrı yürütülmüştür. Adsorpsiyon denge çalışmaları her bir adsorbenten 0,2 g alınıp 100–1000 mg/L konsantrasyonları arasında hazırlanan boya çözeltilerinden 100 ml'lik şilifli erlenlere 50 ml çözeltiden ilave edilerek farklı sıcaklıklarda ve sabit karıştırma hızında (200 rpm) çalkalayıcı inkübatörde 48 saat bekletildi. Çalkalayıcıdan alınan numuneler filtre kağıtından süzülerek UV-spektrometrede absorbansları ölçüldükten sonra kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklemde yerine konarak dengedeki boya konsantrasyonları belirlendi.

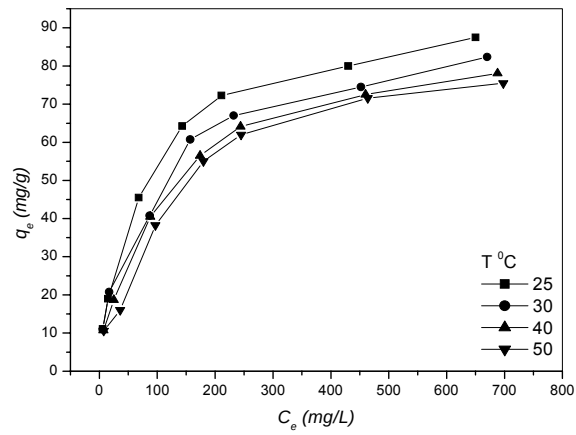
Sıcaklığın artışıyla elde edilen verilere bakıldığında fazla bir değişiklik olduğu görülmemektedir (Şekil 6.7) Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık daha çok termodinamik parametrelerin hesaplanmasında önemlidir.



a) Uçucu kül



b) Sepiyolit

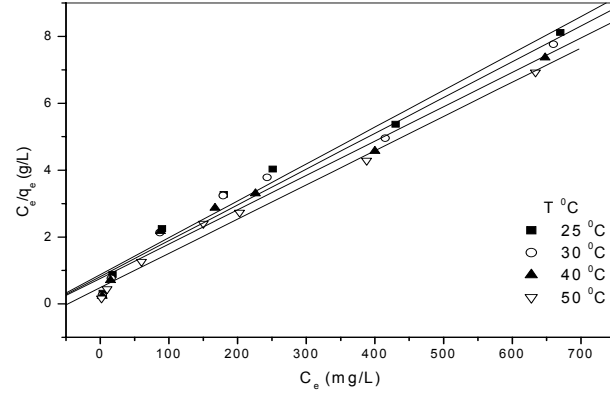


c) Alumina

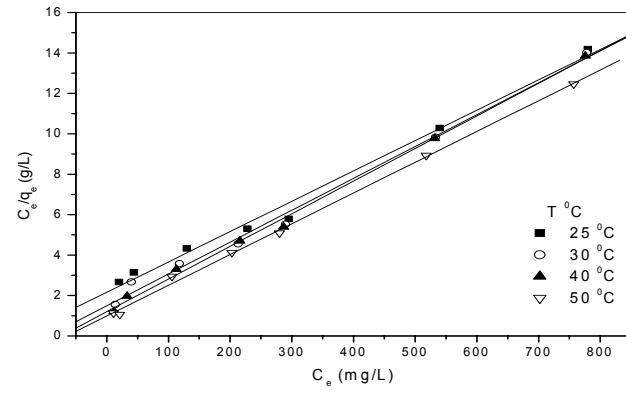
Şekil 6.7. RTM boyası giderimi üzerinde sıcaklığın etkisi a) Uçucu kül, b) Sepiyolit ve c) Alumina ($t = 48$ saat, $m_s = 0,2$, $pH = 2$, $\omega = 200$ rpm).

Adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisi incelenirken sıcaklığın 25⁰C'den 50⁰C'ye çıkarıldığında adsorplama kapasiteleri 250 mg/L boya konsantrasyonunda uçucu külde 40–47 mg/g, sepiyolitde 30–36 mg/g ve alumina için 38–45 mg/g arasında değiştiği görüldü. Deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermine uygulandığında değerlerin en iyi Langmuir ve Freundlich izotermine uydukları görüldü ($r^2 > 0.99$). İzoterm sonuçları Şekil 6.8, 6.9 ve Tablo 6.4'de gösterilmiştir.

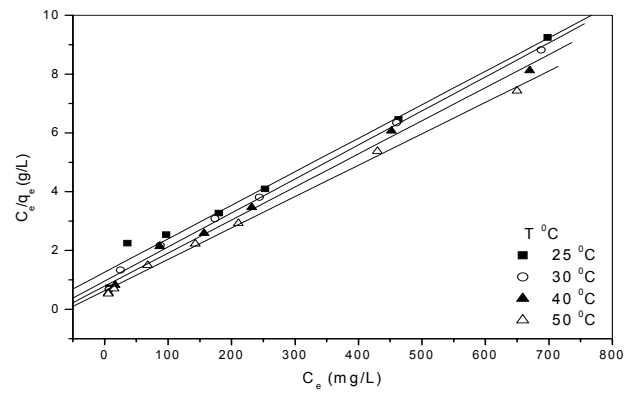
Langmuir izoterminden elde edilen denge sabiti değerleri 1/T'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimden ΔH değerleri bulunur Şekil 6.10. Tablo 6.5'te adsorbentlerin farklı sıcaklıklarda hesaplanmış termodinamik parametre değerleri gösterilmektedir.



a) Uçucu kül



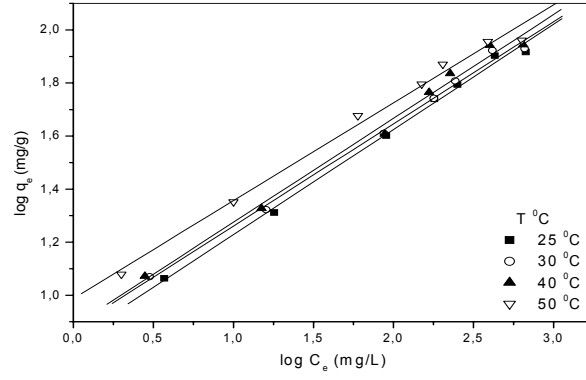
b) Sepiyolit



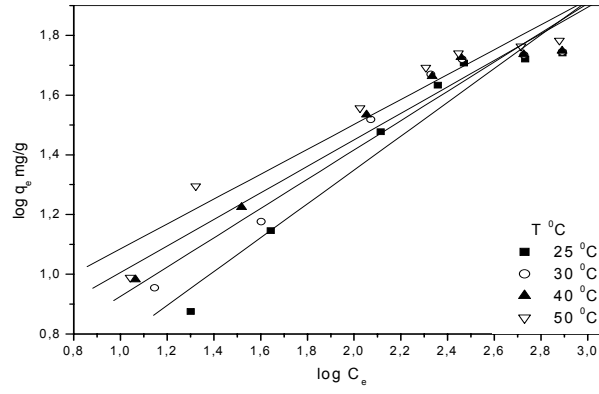
c) Alumina

Şekil 6.8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerin Langmuir İzotermine göre analizleri

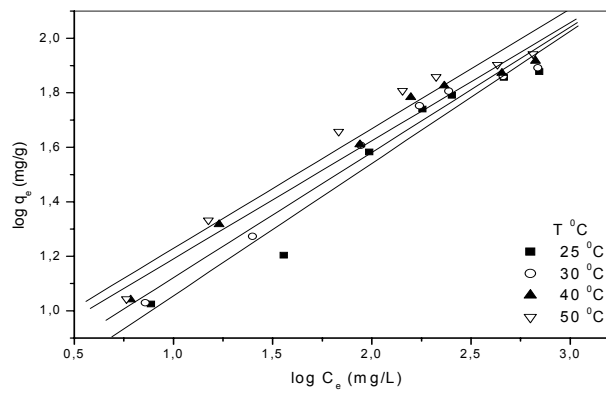
a) Uçucu kül, b) Sepiyolit ve c) Alumina ($t = 48$ saat, $m_s = 0.2$, $pH = 2$, $\omega = 200$ rpm)



a) Uçucu kül



b) Sepiyolit



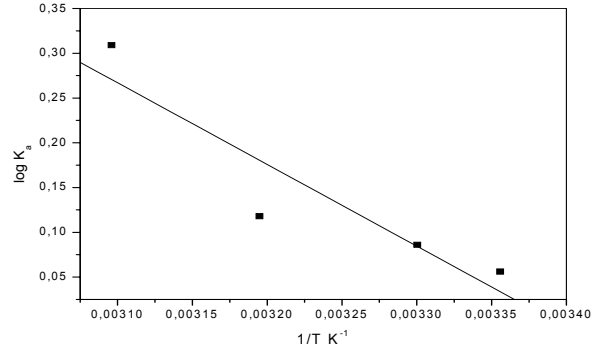
c) Alumina

Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerin Freundlich İzotermine göre analizi

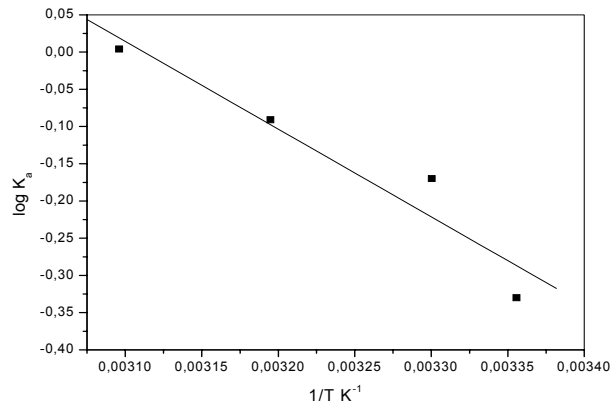
a) Uçucu kül, b) Sepiyolit ve c) Alumina ($t = 48$ saat, $m_s = 0.2$, $pH = 2$, $\omega = 200$ rpm)

Tablo 6.4. Farklı Sıcaklıklarda Deneysel Verilerden Elde Edilen İzoterm Değerleri

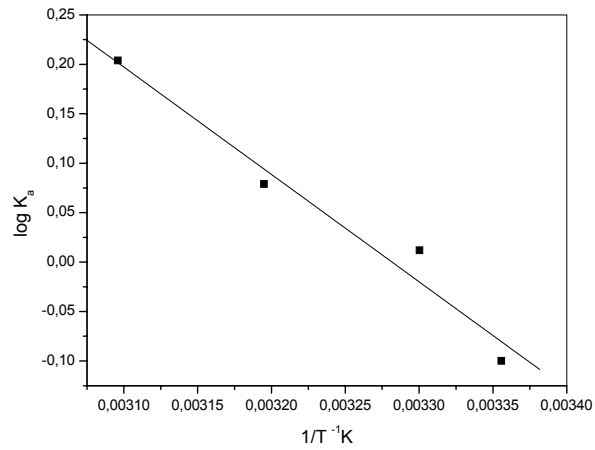
Adsorbent	Parametre	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Tempkin izotermi		
	T (K)	Q_0 (mg/g)	b l/mg	r^2	k_f (mg/g)	1/n	r^2	K_T	a_T	r^2
Uçucu kül	298	90.660	0.013	0.989	6.800	0.396	0.997	16.046	0.410	0.975
	303	93.350	0.013	0.986	7.500	0.385	0.997	14.977	0.410	0.956
	313	97.100	0.014	0.987	7.640	0.391	0.995	14.426	0.392	0.957
	323	97.650	0.021	0.994	9.710	0.370	0.995	14,345	0.349	0.970
Sepiyolit	298	66,700	0,006	0.995	1.640	0.566	0.969	13.487	0.155	0.990
	303	63.400	0.060	0.996	2.720	0.490	0.969	12,410	0.166	0.977
	313	62.500	0.013	0.998	3.640	0.440	0.974	14.000	0.090	0.981
	323	66,620	0.015	0.999	4.650	0.416	0.966	16.284	0.050	0.977
Alumina	298	91.000	0.080	0.992	3.710	0.485	0.976	17,130	0.248	0.986
	303	83.330	0.010	0.997	4.590	0.459	0.987	15.730	0.256	0.988
	313	90.000	0.010	0.996	5.700	0.433	0.986	15.229	0.236	0.994
	323	93.000	0.017	0.998	6.159	0.439	0.979	14.899	0.225	0.991



a) Uçucu Kül



b) Sepiyolit



c) Alumina

Şekil 6.10. Farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerde K_L ile $(1/T)$ arasındaki ilişki a) Uçucu kül, b) Sepiyolit ve c) Alumina ($t = 48$ saat, $T=25, 30, 40, 50$ °C, $\omega=200$ rpm)

Tablo 6.5. Adsorbentlerin Termodinamik Parametre Değerleri

Adsorbent	Sıcaklık (K)	K_a (1/g)	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K mol)
Uçucu kül	298	1.140	0.324	17.477	59.300
	303	1.220	0.500		
	313	1.313	0.710		
	323	2.040	1.914		
Sepiyolit	298	0,466	0.760	22.550	70.800
	303	0.670	1.010		
	313	0.810	0.540		
	323	1.010	0.267		
Alumina	298	0.790	0,830	20,770	68.160
	303	1.030	0,660		
	313	1.200	0,470		
	323	1.600	0,260		

Tablo 6.5'ten görüleceği üzere doğal olarak sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. ΔG° değerinin negatif olması olayın kendiliğinden meydana geldiğini gösterir. ΔH° 'ın pozitif olması reaksiyonun endotermik olmasıyla açıklanır. Bir adsorpsiyon prosesinin gözlenen denge sabiti K_a (Q_{ob}), Langmuir izoterm sabitlerinin çarpımından elde edilir.

6.5. Adsorbentlerin Diğer Adsorbentler ile Karşılaştırılması

Reaktif boya adsorpsiyonunda denge çalışmasından elde edilen adsorplama kapasitelerinin değerleri literatürdeki değerlerle karşılaştırılmıştır. Aşağıdaki Tablo 6.6'dan görüleceği üzere RTM boyasının gideriminde kullanılan adsorbentler ilk 5'de yer alması düşük maliyetle elde edilen uçucu kül, sepiyolit ve alüminanın diğer reaktif boyaların gideriminde kullanılan adsorbentlerle karşılaştırıldığında bu adsorbentlerin iyi bir potansiyele sahip olduğunu gösterir.

Tablo 6.6 Bazı Boyarmaddelerin Gideriminde Kullanılan Ucuz Adsorbentler

Adsorbentler	Boyalar	Adsorplama kapasitesi (mg/g)	Kaynaklar
Alumina	Remazol turkuaz mavisi	62.0	Bu çalışma
Uçucu kül	Remazol turkuaz mavisi	58.0	Bu çalışma
Sepiyolit	Remazol turkuaz mavisi	50.0	Bu çalışma
Soya kabuğu	Asit mavisi 92	114.9	Arami, 2004)
Soya kabuğu	Asit kırmızısı 14	109.9	(Arami, 2004)
Portakal kabuğu	Direk kırmızı 23	10.7	(Arami, 2005)
Portakal kabuğu	Direk kırmızı80	21.1	(Arami, 2005)
Uçucu kül	Metilen mavisi	4.5	(Wang, 2005)
Muz kabuğu	Metil turuncusu	21.0	(Annadurai, 2002)
Muz kabuğu	Metilen mavisi	20.8	(Annadurai, 2002)
Mısır kabuğu	Asit sarısı 36	86.9	(Malik, 2003)
Okaliptus kabuğu	Remazol BB	90.0	(Morais, 1999)
Baggase çekirdeği	Asit mavisi 25	17.5	(Chen, 2001)
Baggase çekirdeği	Asit kırmızısı14	20.0	(Chen, 2001)
Sepiyolit	Reaktif mavi 221	3.0-17.1	(Alkan, 2005)
Sepiyolit	Asit mavisi62	3.67-8.9	(Alkan, 2005)
Hindistan gül ağacı talaşı	Metilen mavisi	24.3	(Garg, 2004)
Karbonize Hindistan cevizi	Kongo kırmızısı	6.7	(Namasivayam,2002)

7. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu araştırmada RTM reaktif boya giderimleri üç farklı adsorbent (uçucu kül, sepiyolit ve alumina) kesikli deney ortamında incelendi.

Yapılan çalışmada uçucu kül, alumina ve sepiyolit RTM reaktif boyasını gidermede çok iyi adsorbentler oldukları görüldü.

Kesikli sistemde ilk olarak RTM reaktif boyasının kalibrasyon eğrisi çizilip konsantrasyon hesaplama denklemleri çıkarıldı. 100–750 mg/L boya konsantrasyonundaki çözeltiler kullanılarak birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan adsorplama kapasitesi (q_t) ve t anındaki ortamdaki konsantrasyonu (C_t) değerleri belirlenmiştir. Bu konsantrasyon aralığında adsorbent miktarı (m_s), sıcaklık (T) ve pH etkileri incelenmiştir. Kesikli sistemde başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi ($T=25$ °C, $pH=2$, $\omega=200$ rpm) çözeltideki sistem dengeye yaklaşık 36 saatte gelmiştir. Deneyde kinetik modellerin hesaplanması için adsorbent miktarı, boya konsantrasyonu ve pH verileri kullanıldı. Deney sonuçları üzerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmada adsorbentlerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görüldü. Ayrıca pH değişimi adsorplama kapasitesi üzerinde önemli bir rol oynadığı ve en iyi giderme pH 2’de görüldü. Grafiklerden görüleceği üzere pH azaldıkça adsorplama kapasitesinde artış ve dengeye gelme süresinde düşüş gözlenmektedir. Adsorbent miktarının artmasıyla adsorplanan boya miktarında da artış gözlenmektedir.

Adsorpsiyon izoterm deneylerinde; $\omega=200$, $pH=2$ $m_s=0,2g$ ve süre 48 saat olarak alındı. Sıcaklığın artmasıyla adsorplama kapasitesinde dikkate değer değişikliklerin olmadığı gözlemlendi. Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık termodinamik parametrelerin hesaplanmasında önemlidir. Yapılan çalışmada termodinamik parametreler $\ln(K_L) = [(\Delta H_{ads})/R] (1/T)$ eşitliğine göre $\ln(K_L)$ ’nın $(1/T)$ ’ye karşı grafiğe geçirildiğinde her adsorbent için ΔH_{ads} değerleri kJ/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca sıcaklık etkisinin Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermi üzerine olan etkileri incelenmiş ve her üç adsorbentin en iyi Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür.

RTM boyasının gideriminde kullanılan adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin değerleri literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında bu adsorbentlerin iyi bir potansiyele sahip olduğu görölmektedir.

8. ÖNERİLER

Ülkemizde doğal ve zirai maddelerin bol bulunmasından dolayı çok sayıda adsorbent türleri mevcuttur. Bu adsorbentlerin tekstil sanyisinde kullanılan boyar maddelerin giderilmesinde kullanılabileceği gibi düşük maliyette proseslerin işletilmesinde de tercih sebebidir.

İncelenen diğer parametreler göz önüne alındığında farklı adsorbentler üzerine konsantrasyon, pH, adsorbent miktarı, adsorbent tane boyutu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkilerinin incelenmesi yanında kolon çalışmasıyla desteklenmesi proses tasarımında önemli rol oynar.

KAYNAKLAR

- [1] Akan M., Demirbaş Ö., Çelikçapa S., Doğan M., Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. Department of Chemistry, Faculty of Science Literature, University of Balıkesir, Balıkesir. 10100, Turkey (2004)
- [2] Alkan, M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö., M. Doğan, Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, Dyes Pigments 65 (2) (2005) 251–259.
- [3] Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, J. Hazard. Mater. B92 (2002) 263–274.
- [4] Arami M., Limaee N Y., Mahmoodi N M., Tabrizi N S., Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by meal hull, Environmental Science and Engineering Department, Iran Colour Research Center, Tehran, Iran (2005)
- [5] Arami, M., Yousefi Limaee, N., Mahmoodi, N.M., Salman Tabrizi, N., Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetics studies, J. Colloid. Inter. Sci. 288 (2005) 371–376.
- [6] Arıcı, Y., Tekstil Endüstrisinde reaktif boyar maddelerden kaynaklanan rengin fenton prosesi ile giderilmesi, Yük. Lis. Tezi, İTÜ Çevre Müh. Anabilim Dalı, İstanbul (2000).
- [7] Asfour HM., Fadel OA., Nasser MM., El-Geundi MS. Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood. J Chem Technol Biotechnol 1985;35:21e7.
- [8] Başıbüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T., Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, (1998) 82-86.

- [9] Bektaş, N., Öncel, S., Lületaşı işletme atıklarının kurşun gideriminde kullanılabilirliğinin incelenmesi, GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze, (2003)
- [10] Buckley, C.A., Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents. *Water Sci. and Techno.*, V.25, n. 10.(1992)
- [11] Carr. K., Reactive dyes, especially bireactive molecules: Structure and synthesis, in *Modern Colorants: Synthesis and: Structure*, Ed by Peters AT and Freeman HS, Blackie Academic and Professional, London. pp 87–122 (1995).
- [12] Chen, B., Hui, C.W., McKay, G., Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the adsorption of dyestuffs on pith, *Chem. Eng. J.* 84 (2001) 77–94.
- [13] Crini G., Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer Centre de Spectrometre de Franche-Comte, CR 3103 16 Route de Gray, 25000 Besançon, France 2003
- [14] Dabrowski, A., Adsorption, from theory to practice. *Adv. Colloid Int. Sci.* 93, 135–224 (2001).
- [15] Dedrick, RL., Beckmann, RB., Kinetics of adsorption by activated carbon from dilute aqueous solution. *AIChE J* 1967; 3:68e75.
- [16] Narmata, D., Manzoor, A., Dye adsorption by a new low cost material Congo Red. *Ind J Environ Protec* 1993;13:570e6.
- [17] Devlet Planlama Teşkilatı, DTP, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Lületaşı Çalışma Grubu Raporu (2001).
- [18] Doğan, A., Bir pamuklu tekstil suyun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabileceğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 9–45 (1989)

- [19] Garg, V.K., Amita, Kumar, M., Gupta, R., Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes Pigments* 63 (2004) 243–250.
- [20] Gregor, K.H., and Schwarzer, H., Oxidative Decolourization of Textile Wastewater with Advanced Oxidation Processes, A paper presented at symposium, *Varstvo voda in ciscenje odpadnih voda*, Portoroz, (1993)
- [21] Gupta, GS., Prasad, G., Singh, VH., Removal of chrome dye from aqueous solutions by fly ash. *Water Air Soil Pollut* 1988;37: 13e24.
- [22] Gupta, GS., Prasad, G., Singh, VH., Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal. *Water Res* 1990;24:45e50.
- [23] Ho, Y.S., McKay, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70 (2) (1998) 115–124.
- [24] Karapınarkapdan İ., Kargı F., Atıksılardan tekstil boyar maddelerin adsorpsiyonu biyolojik arıtım ve giderimi, *Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre mühendisliği Tübitak* (1998)
- [25] Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Sayı No:35, Erzurum, (1994) p:148-175
- [26] Kocatepe İ. Reaktif Yeşil Boya, Bitirme Ödevi, Gazi Üniversitesi Mim. Müh. Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 2–21 (1990).
- [27] Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., and Çelik, M.S., Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiyolite, *Wat. Res.*, 37 (1):224-232 (2003).
- [28] Khare, SK., Panday, K., Srivastava, RM., Singh, VN., Removal of Victoria Blue from aqueous solutions by fly ash. *J Chem Technol Biotechnol* 1987;38:99e104.

- [29] Kırdar, E., Tekstil atık sularından renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ. Fen Bilimleri Ens., Gebze, 22-27 (1998)
- [30] Kural, E., Tekstil boyahane atıksularının nonofiltrasyon membranları ile geri kazanımı ve renk giderimi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul (2000).
- [31] Külünk, A., Tekstil endüstrisinde asit boyarmaddelerden kaynaklanan rengin fenton prosesi ile giderimi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul (2000).
- [32] Langmuir, I., The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, J. American Chem. Soc., 38 (1916), 2221-2232.
- [33] Lata H., Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using *Parthenium hysterophorus*: An agricultural waste (2006)
- [34] Lee, CK., Low KS., Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes. *Bioresour Technol* 1997;61:121e5.
- [35] Lin, S.H., and Peng, C.F., Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Water Res.*,28 (1994), 277-282.
- [36] Malik, P.K., Use of activated carbons prepared from sawdust and rice—husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes Pigments* 56 (2003) 239–249.
- [37] McKay, G., Allen, SJ., McConvey, IF., Otterburn, MS., Transport processes in the adsorption of colored ions by peat particles. *J Colloid Interface Sci* 1981;80:323e39.
- [38] McKay, G., Blair, HS., Gardner, JS., Rate studies for the adsorption of dyestuffs on chitin. *J Colloid Interface Sci* 1983; 95:108e19.

- [39] McKay, G., Analytical solution using a pore diffusion model for a pseudo irreversible isotherm for the adsorption of basic dye on silica. *AIChE J* 1984;30:692e7.
- [40] McKay, G., Geundi, EI., Nasser, MM., Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pitch. *Water Res* 1987;21:1513e8.
- [41] Morais, L.C., Freitas, O.M., Gonc Alves, E.P., Vasconcelos, L.T., Gonzaa Lez, Bec, C.G., Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process, *Water Res.* 33 (4) (1999) 979–988.
- [42] Mutlu, G., Tekstil fabrikasında kullanılan bir boyar maddenin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminin incelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Osman gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Eskişehir 6-25 (1998)
- [43] Namboodri, C.G., and Walsh, W.K., Ultraviolet light/hydrogen peroxide system for decolorizing spent reaktve dye bath wastewater, *Am. Dyestuff Rep.*, 15, (1996), 32-45
- [44] Namasivayam, C., And Ranganathan, K., Removal of Lead(II) Adsorption onto ‘Waste’ Iron (III)/Chromium (III)Hidrokside From Aqueous Solution and Radiator Manufacturing Industry Wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1995), 34, p:869-873.
- [45] Namasivayam, C., Kavitha, D., Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes Pigments* 54 (2002) 47–58.
- [46] Oh, SW., Kang, MN., Cho, CW. and Lee, MW., Detection of carcinogenic amines from hiestuffs or dyed substrates. *Dyes and Pigments* 33:s119–135 (1997).
- [47] Ölmez, T., Tekstil endüstrisinde reaktif boyalarda ozon ile renk giderimi, *Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul* (1999).

[48] Özcan Y., Tekstil elyaf boyama tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayın Evi Matbaası, İstanbul (1978).

[49] Pittroff, M., Gregor, KH., Decolorisation of wastewaters by UV-Radiation with hydrogen peroxide, Melliand English 6, Translation of Melliand Textilberichte 73,526, (1992).

[50] Ramakrishna, KR., Viraraghavan, T., Use of slag for dye removal. Waste Manage 1997;17:483e8.

[51] Robinson, T., McMullan. G., Marchant. R. and Nigam, P., Remediation of dyes in textile effluent, A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, Bioresource Technology, 77,247-255 (2001).

[52] Shore, J (Ed)., Colorants, and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties, Volume 1, Colorants, Society of Dyers and Colorists, Bradford (1990).

[53] Shu, H.Y., and Huang, C.R., Ultraviolet enhanced oxidation for color removal of azo dye wastewater, American Dyestuff Reporter, 30-34, (1995).

[54] Slokar, Y.M., Marechal, A.M.L., Methods of decoloration of textile wastewaters. Dye Pig. 37,335–356, (1998).

[55] Steenkenrichter, I. and Kermer, WD., Decolorizing textile effluents, Journal of the Society of Dyes and Colourists 108:182–186 (1992).

[56] Strickland, A.F., and Perkins, WS., Decoloration of continuous dyeing wastewater by ozonation, Textile Chemist and Clorist, 27(5), 11, (1995)

[57] Stumm, W. and Morgan J.J., Aquatic Chemistry New York: Wiley-Interscience (1970).

[58] Takımcı, F., Azoboyası içeren tekstil atık suyunun anaerobik olarak arıtılması ve renk giderimi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul (1996).

[59] Thakur, B.D., Joshi, M., Chakraborty, M. and Pathak, S., Zero discharge in textile processing through TDS control. American Dyestuff Reporter August:32–39 (1994).

[60] Tünay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul (1996).

[61] Türker, A.R., Hasdemir, E. ve Yıldırım, Y., “Enstrumental analiz laboratuvarı genişletilmiş 2. baskı”, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, 35-44 (1994).

[62] Uysal, D., Dittin, M., Şenel, C., Karahan, T., Özer, A. ve Karalı H., “Bilecik ili sınırları içindeki sanayii kuruluşlarından Sakarya Nehrine dökülen atıksuların kirlilik yükünün hesaplanması”. Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi MMF Kimya Bölümü, Eskişehir, 88–89 (1994).

[63] Wang, S., Boyjoo, Choueib, Y., A., Zhu, Z.H., Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, Water Res. 39 (1) (2005) 129–138.

[64] Waters B.D., the regulator’s view, in colour in Dyehouse Effluent, Ed by Cooper, P., Society of Dyes and colorists, The Alden Press, Oxford. Pp 22–30 (1995).

[65] Watson, J., Tekstil ve çevre, Special Report No 2150, The Economist Intelligence Unit, London (1991).

[66] Yalçın, F., Membran proseslerde endüstriyel atık sularda renk giderimi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul (1998).

[67] Yavuz, Y., Tekstil atıksularında boyarmaddelerin elektroadsorpsiyonla giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 10–17 (1998)

[68] Yıldırım, E., Tekstil atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimi YÖK (2003).

[69] Yuzhu, F., Viraraghavan, T., Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, Adv. Environ. Res. 7 (2002) 239–247.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Mardin’de doğdu. Orta öğrenimini Mardin’de, lise öğrenimini ise Gaziantep’te tamamladı. 1997 yılında Dicle Üniversitesi Kimya Öğretmenliği bölümünü kazandı ve 2002 yılında mezun oldu. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya bölümünde yüksek lisans eğitime başladı.