

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIKSULARDAN BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYON
YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ**

AHMET SELÇUK SÜLKÜ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. SEVGİ KOCAOBA**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIKSULARDAN BOYARMADDELERİN ADSORPSİYON
YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ

Ahmet Selçuk SÜLKÜ tarafından hazırlanan tez çalışması 28/09/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Filiz İMER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ

İstanbul Üniversitesi

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında değerli vaktini, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum tez danışmanım değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA' ya en içten teşekkürlerimi borç bilirim.

Stresli çalışma süreçlerimde manevi desteklerini ve ilgilerini benden esirgemeyen Analitik Kimya araştırma laboratuvarında çalışan sevgili yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarıma ve doktora öğrencisi Deniz ARSLAN'a teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans dönemim boyunca maddi ve manevi desteklerini bir an olsun benden esirgemeyen, varlıklarıyla, sonsuz sabır, güven ve ilgileriyle bana daima güç katan değerli babam Mustafa SÜLKÜ, sevgili annem Sebahat SÜLKÜ ve sevgili abim Semih Ercüment SÜLKÜ' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2012

Ahmet Selçuk SÜLKÜ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	10
1.3 Hipotez.....	10
BÖLÜM 2.....	11
GENEL BİLGİLER	11
2.1 Çevre Kirliliği	11
2.2 Su Kirliliği	11
2.2.1 Alıcı Ortamın Kirlenmesine Neden Olan Kaynaklar.....	13
2.2.2 Su Kirlenmesi Türleri	14
2.2.3 Su Kirliliği ile İlgili Yasal Düzenlemeler	16
2.2.4 Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi	17
2.3 Atık Sular.....	17
2.3.1 Genel Özellikleri ve Sınıflandırması	17
2.3.2 Atık Su Parametreleri.....	19
2.3.2.1 Fiziksel Parametreler.....	19
2.3.2.2 Kimyasal Parametreler	21
2.3.2.3 Biyolojik Parametreler	21
2.3.3 Atık Sularda Bulunan Zararlı Bazı Organik Maddelerin Endüstriyel Kaynakları.....	22

2.3.3.1	Fenol ve Türevleri	22
2.3.3.2	Pestisitler	22
2.3.3.3	Deterjanlar	23
2.3.3.4	Endüstriyel Çözücüler	23
2.3.3.5	Dezenfeksiyon Sonucu Oluşan Organik Maddeler	24
2.3.4	Atık Sulardaki Organik Maddelerin Arıtımı	24
2.4	Tekstil Endüstrisi Atık Suları	26
2.4.1	Pamuklu Tekstil İşletmesinin İşlem Basamakları	27
2.4.1.1	İplik Yapma, Haşılama ve Dokuma	28
2.4.1.2	Yakma	28
2.4.1.3	Haşıl Sökme	28
2.4.1.4	Piştirme	29
2.4.1.5	Kasar (Ağartma)	29
2.4.1.6	Merserize Etme	29
2.4.1.7	Boyama	30
2.4.1.8	Basma	30
2.4.1.9	Apren ve Diğer Bitirme İşlemleri	31
2.4.2	Tekstil Atık Sularının Zararlı Etkileri	31
2.4.2.1	Renk	32
2.4.2.2	Koku ve Tat	32
2.4.2.3	Çözünmüş Oksijen, Sıcaklık ve pH	32
2.4.2.4	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı	33
2.4.2.5	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	33
2.4.2.6	Toplam, Askıda ve Çökebilir Katı Maddeler	34
2.4.2.7	Yağ ve Gres	34
2.4.2.8	Azotlu Bileşikler	35
2.4.2.9	Kükürtlü Bileşikler	35
2.4.2.10	Zehirlilik Seyrelme Faktörü	36
2.4.2.11	Serbest Klor	37
2.4.2.12	Toplam Krom	38
2.5	Tekstil Atık Suları Arıtım Yöntemleri	38
2.5.1	Kimyasal Yöntemler	38
2.5.1.1	Yükseltgenme	38
2.5.1.2	Kimyasal Flokülasyon ve Çöktürme Yöntemi	42
2.5.1.3	Curcubutiril ile Arıtım	42
2.5.2	Fiziksel Yöntemler	42
2.5.2.1	Adsorpsiyon	42
2.5.2.2	Membran Filtrasyonu	43
2.5.2.3	İyon Değişimi	44
2.5.3	Biyolojik Yöntemler	44
2.5.3.1	Aerobik Yöntemler	44
2.5.3.2	Anaerobik Yöntem	45
2.5.3.3	Biyosorpsiyon	45
2.6	Boya ve Boyar Madde	46
2.6.1	Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	46
2.6.1.1	Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler	46
2.6.1.2	Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	48

2.6.1.3	Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	51
2.7	Adsorpsiyon	52
2.7.1	Fiziksel Adsorpsiyon	54
2.7.2	Kimyasal Adsorpsiyon.....	54
2.7.3	Yerdeğiştirme (Değişim) Adsorpsiyonu	55
2.7.4	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	55
2.7.4.1	Yüzey Alanı	55
2.7.4.2	Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri	55
2.7.4.3	Yabancı Çözünenlerin Etkisi.....	56
2.7.4.4	Ortam pH' ısı.....	56
2.7.4.5	Sıcaklık.....	56
2.7.4.6	Adsorban Cinsi.....	56
2.7.5	Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermiler	57
2.7.6	Adsorpsiyon Eşitlikleri	58
2.7.6.1	Langmuir Modeli	58
2.7.6.2	Freundlich Modeli.....	60
2.7.6.3	Brunauer-Emmet-Teller (BET) Modeli	61
2.7.6.4	Temkin İzotermi.....	62
2.7.7	Adsorpsiyon Kinetiği.....	63
2.7.7.1	Sözde I. Mertebeden Tepkime Hız Eşitliği (Lagergren Eşitliği)	64
2.7.7.2	Sözde II. Mertebeden Tepkime Hız Eşitliği (Ho Eşitliği).....	64
2.7.7.3	Parçaçık İçi Difüzyon Modeli	64
2.7.8	Adsorpsiyon Termodinamiği	65
2.8	Killer	68
2.8.1	Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	70
2.8.1.1	Amorf Yapıdaki Kil Mineralleri	70
2.8.1.2	Kristal Yapıdaki Kil Mineralleri	70
2.8.2	Kil Minerali ve Bentonitin Yapısı ve Özellikleri.....	72
2.8.3	Sepiyolit ve Zeolit.....	73
2.8.4	Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	75
2.8.5	Katyon Değişimine Etki Eden Faktörler.....	77
2.8.6	KDK Belirleme Yöntemleri.....	77
2.8.7	Killerde Yüzey Alanı ve Yüzey Alanı Belirlenmesi	78
2.8.8	Killerin Modifikasyonu.....	78
2.8.9	Killerde Boyar Madde Adsorpsiyonu	80
BÖLÜM 3		83
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		83
3.1	Kullanılan Cihazlar	83
3.2	Kullanılan Kimyasal Maddeler	83
3.2.1	Deneylerde Kullanılan Adsorbanlar	84
3.3	DeneySEL Çalışma Yöntemi	85
3.4	Standart Çözeltilerin Hazırlanması	85
3.5	Tayin Yöntemi	86
3.6	Bentonit ile Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	87
3.6.1	pH' nın Etkisi	87

3.6.2	Konsantrasyonun Etkisi	90
3.6.3	Adsorban Miktarının Etkisi	93
3.6.4	Karıştırma Süresi Etkisi	96
3.6.5	Kinetik Çalışma	99
3.6.6	Sıcaklığın Etkisi	103
3.7	Teab-bentonit Çalışmalarında Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	106
3.7.1	pH' nın Etkisi	106
3.7.2	Konsantrasyonun Etkisi	107
3.7.3	Adsorban Miktarının Etkisi	108
3.7.4	Karıştırma Süresi Etkisi	109
3.7.5	Kinetik Çalışma	111
3.7.6	Sıcaklığın Etkisi	112
3.8	Sepiyolit ile Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler ...	113
3.8.1	pH'ın Etkisi	113
3.8.2	Konsantrasyon Etkisi	115
3.8.3	Adsorban Miktarının Etkisi	118
3.8.4	Karıştırma Süresi Etkisi	120
3.8.5	Kinetik Çalışma	123
3.8.6	Sıcaklığın Etkisi	125
BÖLÜM 4		128
SONUÇ VE ÖNERİLER		128
4.1	Killer ile Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	129
4.1.1	pH' nın Etkisi	129
4.1.2	Konsantrasyonun Etkisi	129
4.1.3	Adsorban Miktarının Etkisi	130
4.1.4	Karıştırma Süresi	130
4.1.5	Sıcaklığın Etkisi	130
4.1.6	Kinetik Çalışması.....	130
KAYNAKLAR		132
ÖZGEÇMİŞ		136

SİMGE LİSTESİ

c_e	Dengede Adsorplanmadan Çözültide Kalan Çözünen Miktarı
dt	Zaman Değişimi
$d\Theta$	Adsorban Yüzey Örtülmesindeki Değişim
E_a	Ayrışma Enerjisi
K	Reaksiyon Denge Sabiti
K_a	Adsorpsiyon Sabiti
K_d	Desorpsiyon Sabiti
K_f	Freundlich İzoterm Sabiti
K_T	Toth Sabiti
K_1	Sözde Birinci Mertebeden Adsorpsiyon Hız Sabiti
K_2	Sözde İkinci Mertebeden Adsorpsiyon Hız Sabiti
n	Adsorpsiyon Yoğunluğu
q_e	Adsorpsiyon Miktarı
R	Gaz Sabiti
T	Sıcaklık
ΔG^0	Serbest Enerji Değişimi
ΔH^0	Entalpi Değişimi
ΔS^0	Entropi Değişimi
Θ	Adsorban Yüzeyinin Adsorplanan Tarafından Kaplanma Kesri

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Alkilbenzen Sülfanat
AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CTC	Karbon Tetraklorür
DCM	Diklorometan
DR	Dubinin–Radushkevich İzotermi
İK	İndigo Karmin
KDK	Kasyon Değişim Kapasitesi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KK	Kongo Kırmızısı
LAS	Lineer Alkil Sülfanat
MB	Malahit Mavisi
MMT	Surfactant-Modified Montmorillonites (Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş montmorillonit)
MTA	Maden Tetkik Arama
MY	Malahit Yeşili
NaDIS	Sodyum Disilikat
NaHMP	Sodyum Hegzametafosfat
PCE	Perkloroetilen
RG	Resmi Gazete
R-P	Redlich–Peterson izotermi
SBR	Sirius Blue
SiAn	Hybrid Anilinepropylsilica Xerogel
STPP	Sodyum Tripolifosfat
S.K.K.Y.	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
TCA	Etil Kloroform
TCE	Trikloroetilen
TCM	Kloroform
TEAB	Tetraetilamonyumbromür
THM	Triholometan
TOİ	Toplam Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
UV-Vis	Morötesi- Görünür (Ultraviyole- Visible) Bölge
XRD	X-Ray Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1	Hidrolojik çevrim	13
Şekil 2. 2	Endüstriyel sistem ve atıklar.....	18
Şekil 2. 3	Buharlaştırma işleminden sonra kalan katı maddeler	34
Şekil 2. 4	BET izoterminin şekil olarak gösterimi.....	62
Şekil 2. 5	Entropi kavramının şematik gösterimi	67
Şekil 3. 1	MY için kalibrasyon grafiği	86
Şekil 3. 2	KK için kalibrasyon grafiği	86
Şekil 3. 3	SRB için kalibrasyon grafiği	87
Şekil 3. 4	MY'nin bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi.....	88
Şekil 3. 5	KK'nin bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi	89
Şekil 3. 6	SRB'nin bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi	90
Şekil 3. 7	MY, KK ve SRB'nin bentonit üzerine pH etkisinin karşılaştırılması.....	90
Şekil 3. 8	MY'nin bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi.....	91
Şekil 3. 9	KK'nin bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi	92
Şekil 3. 10	SRB'nin bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi.....	93
Şekil 3. 11	MY, KK ve SRB'nin konsantrasyon etkisinin karşılaştırılması	93
Şekil 3. 12	MY'nin bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi.....	94
Şekil 3. 13	KK'nin bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi	95
Şekil 3. 14	SRB'nin bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi.....	96
Şekil 3. 15	MY, KK ve SRB'nin adsorban miktarı etkisinin karşılaştırılması	96
Şekil 3. 16	MY'nin bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi	97
Şekil 3. 17	KK'nin bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi.....	98
Şekil 3. 18	SRB'nin bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi	99
Şekil 3. 19	MY, KK ve SRB'nin karıştırma süresi etkisinin karşılaştırılması	99
Şekil 3. 20	MY'nin bentonite tutunmasına ait kinetik çalışma grafiği.....	100
Şekil 3. 21	KK'nin bentonite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi	101
Şekil 3. 22	SRB'nin bentonite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi.....	102
Şekil 3. 23	MY, KK ve SRB'nin karıştırma süresi etkisinin karşılaştırılması	103
Şekil 3. 24	MY'nin bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi	104
Şekil 3. 25	KK'nin bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi	105
Şekil 3. 26	SRB'nin bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi	105
Şekil 3. 27	MY, KK ve SRB' nin sıcaklık etkisinin karşılaştırılması	106
Şekil 3. 28	KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi	107
Şekil 3. 29	KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi	108
Şekil 3. 30	KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi	109
Şekil 3. 31	KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi.....	110

Şekil 3. 32	KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine kinetik çalışması etkisi.....	112
Şekil 3. 33	KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi	113
Şekil 3. 34	MY'nin sepiyolit tutunması üzerine pH'ın etkisi.....	114
Şekil 3. 35	MY'nin sepiyolite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi	115
Şekil 3. 36	MY ve KK'nın bentonite tutunması üzerine pH karşılaştırılması	115
Şekil 3. 37	MY' nin sepiyolite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi	116
Şekil 3. 38	KK'nin sepiyolite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi.....	117
Şekil 3. 39	MY ve KK' nın konsantrasyon etkisinin karşılaştırılması	118
Şekil 3. 40	MY'nin sepiyolite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi	119
Şekil 3. 41	KK' nın sepiyolite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi.....	120
Şekil 3. 42	MY ve KK' nın adsorban miktarı etkisinin karşılaştırılması	120
Şekil 3. 43	MY' nin sepiyolite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi.....	121
Şekil 3. 44	KK' nın sepiyolite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi	122
Şekil 3. 45	MY ve KK' nın karıştırma süresi etkisinin karşılaştırılması	122
Şekil 3. 46	MY' nin sepiyolite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi	124
Şekil 3. 47	KK' nın sepiyolite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi.....	125
Şekil 3. 48	MY ve KK' nın kinetik çalışma etkisinin karşılaştırılması.....	125
Şekil 3. 49	MY' nin sepiyolite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi.....	126
Şekil 3. 50	KK' nın sepiyolite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi	127
Şekil 3. 51	MY ve KK' nın sıcaklık etkisinin karşılaştırılması.....	127

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1	Atık suların deşarjında öngörülen atık su standartları	20
Çizelge 2. 2	İçme sularında bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri	24
Çizelge 2. 3	Bazı endüstriyel atıkların kaynakları, özellikleri ve arıtma yöntemleri	25
Çizelge 2. 4	Pamuğun kimyasal bileşimi	27
Çizelge 2. 5	Tekstil atıksuları ortalama özellikleri	32
Çizelge 2. 6	Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki	60
Çizelge 3. 1	Çalışmalarda kullanılan doğal bentonitin kimyasal analizi	84
Çizelge 3. 2	Çalışmalarda kullanılan doğal sepiyolit kimyasal analizi	85
Çizelge 3. 3	Bentonit ile MY gideriminde pH çalışmasının sonuçları	88
Çizelge 3. 4	Bentonit ile KK gideriminde pH çalışmasının sonuçları	89
Çizelge 3. 5	Bentonit ile SRB gideriminde pH çalışmasının sonuçları	89
Çizelge 3. 6	Bentonit ile MY gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları	91
Çizelge 3. 7	Bentonit ile KK gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları	92
Çizelge 3. 8	Bentonit ile SRB gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları ...	92
Çizelge 3. 9	Bentonit ile MY gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	94
Çizelge 3. 10	Bentonit ile KK gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları.	95
Çizelge 3. 11	Bentonit ile SRB gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	95
Çizelge 3. 12	Bentonit ile MY gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	97
Çizelge 3. 13	Bentonit ile KK gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları .	98
Çizelge 3. 14	Bentonit ile SRB gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	98
Çizelge 3. 15	Bentonit ile MY giderimine ait kinetik çalışma sonuçları	100
Çizelge 3. 16	Bentonit ile KK giderimine ait kinetik çalışma sonuçları	101
Çizelge 3. 17	Bentonit ile SRB gideriminde kinetik çalışma sonuçları	102
Çizelge 3. 18	Bentonit ile MY gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	104
Çizelge 3. 19	Bentonit ile KK gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	104
Çizelge 3. 20	Bentonit ile SRB gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	105
Çizelge 3. 21	Teab-bentonit ile KK gideriminde pH çalışmasının sonuçları	107
Çizelge 3. 22	Teab-bentonit ile KK gideriminde konsantrasyon çalışması sonuçları	108
Çizelge 3. 23	Teab-bentonitin KK gideriminde adsorban miktarı çalışması sonuçları	109
Çizelge 3. 24	Teab-bentonitin KK gideriminde karıştırma süresi çalışması sonuçları	110
Çizelge 3. 25	Teab-bentonit ile KK gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları	111
Çizelge 3. 26	Teab-bentonit ile KK gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	112
Çizelge 3. 27	Sepiyolit ile MY gideriminde pH çalışmasının sonuçları	114

Çizelge 3. 28	Sepiyolit ile KK gideriminde pH çalışmasının sonuçları	114
Çizelge 3. 29	Sepiyolit ile MY gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları ..	116
Çizelge 3. 30	Sepiyolit ile KK gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları ...	117
Çizelge 3. 31	Sepiyolit ile MY gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	119
Çizelge 3. 32	Sepiyolit ile KK gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	119
Çizelge 3. 33	Sepiyolit ile MY gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	121
Çizelge 3. 34	Sepiyolit ile KK gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	122
Çizelge 3. 35	Sepiyolit ile MY gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları	123
Çizelge 3. 36	Sepiyolit ile KK gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları	124
Çizelge 3. 37	Sepiyolit ile MY gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	126
Çizelge 3. 38	Sepiyolit ile KK gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları.....	126

ÖZET

ATIKSULARDAN BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ

Ahmet Selçuk SÜLKÜ

Analitik Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA

Günümüz spesifik kirleticilerinden biri de sentetik boyar maddelerdir. Boyar maddeler, tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılmakta ve düşük miktarlarda bile kullanımı renkli atıksu oluşturmaktadır. Boyar maddelerin, çevre üzerindeki olumsuz etkilerini engellemek için alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce atık sulardan giderilmesi gerekir. Boyar maddelerin giderilmesinde en yaygın kullanılan yöntem adsorpsiyon olup düşük maliyetli olmasından dolayı tercih edilmektedir. Oluşan atıksu yüksek konsantrasyonda yardımcı kimyasal madde ve biyolojik olarak ayrışamayan boya ve tuz içermektedir.

Yapılan çalışmada; tekstil atık sularında yaygın olarak bulunan Malahit Yeşili (MY), Kongo Kırmızısı (KK) ve Sirius Blue (SRB) boyalarının bentonit ve sepiyolit killeri üzerine adsorpsiyonları incelenmiştir. Kullanılan boyar maddelerde; konsantrasyon, pH, adsorban miktarı, karıştırma süresi, kinetik ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar saptanmıştır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda MY boyar maddesi için bentonit ve sepiyolit, KK boyar maddesi için sepiyolit ve SRB için bentonit kilinin daha uygun olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Malahit Yeşili, Kongo Kırmızısı, Sirius Blue, Bentonit, Sepiyolit

ABSTRACT

REMOVAL OF DYES FROM WASTE-WATER BY USING ADSORPTION METHOD

Ahmet Selçuk Sülkü

Department of Analytical Chemistry
MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Sevgi Kocaoba

One of the specific contaminants in modern-day is the synthetic dyes. Dyes are used commonly in textile industry and also using of even a few amount dyes constitute colourful wastewater. Dyes should remove from waste-waters before discharging to receiving environment for prevent their negative effect on environment. Adsorption is the most widely method for removing dyes and it is preferred owing to low cost. The waste-water contains high concentration auxiliary chemicals, dye and salt which are not biological decomposition.

In this study; Malachite Green (MG), Congo Red (CR) and Sirius Blue (SRB) dyes that can be used very commonly in textile wastewater, adsorption on bentonite and sepiolite were analyzed. In this study, concentration, pH, amount of adsorbent, stirring time, kinetic and temperature parameters were investigated and optimum conditions were determined.

According to the results, bentonite and sepiolite clays are more suitable for MG, sepiolite is for CR and bentonite is more suitable for SRB.

Key Words: Adsorption, Malachite Green, Kongo Red, Sirius Blue, Bentonite, Sepiolite

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Çevreyi global yönde etkileyen en önemli etkenler, çarpık kentleşme, hızla artan nüfus, sanayinin hızlı ve plansız gelişimidir. Bu sayılan etkenler doğal kaynakların yanlış kullanımı sonucu oluşan çevre kirliliği, alıcı ortamı kirletecek kadar etkisi fazla olan ve alıcı ortamı kirlenme tehlikesiyle karşı karşıya bırakmış olup çevre kirliliği açısından çok önemli etkenlerdir. Çevreyi kirlenme ile karşı karşıya bırakmış bu etkenleri azaltacak önlemler alınmalıdır. Bilindiği gibi su dünyada en önemli ana madde olup yeryüzünün % 70'i suyla kaplıdır. Bu rakamdan da anlaşılacağı gibi su, kullanılabilir hale getirilerek insanların hizmetine sınırsız olarak sunulmuştur. İnsan ve çevre sağlığı için suyun önemi bu şekilde anlaşılmaktadır. Bu da suların önemini göz önüne koymaktadır. Atık suların oluşması önlenemeyeceği için arıtma ve tekniğine uygun bir uzaklaştırma sistemiyle çevreye zararlı etkileri azaltılabilir.

Bugün dünyada su tüketiminde, önemli bir bileşen de endüstriyel atık sulardır. Her endüstriyel proses doğal su sistemlerine zarar verebilecek atıklar verir. Bunlardan en önemlisi ise tekstil endüstrisidir. Deşarj edilen atık suların fiziksel ve kimyasal özellikleri kirlenmenin boyutu hakkında bilgi verir ancak bunun boyutu hesaplanabilir neticeler vermeyebilir. Bu amaçla atık suların fabrika içindeki proseslerde kontrolü ve planlanması gerekir. Geri devir, geri kazanma gibi alternatiflerin değerlendirilmesinin neticesinde kalan suyun miktarı ve kalitesi, uygulanabilecek arıtma seçeneklerinin daha detaylı değerlendirilmesini sağlayacaktır.

Tekstil sektörünün esas amacı, insan tüketim ihtiyaçlarını karşılayacak ürünleri, gelişen teknolojiyi en iyi şekilde kullanarak en kaliteli ve en kısa sürede üretirken çevreye en az zararı vermektir. Uygulanan yöntemlerin, kullanılan maddelerin, seçilen her kimyevi

maddenin kullanmadan önce çevreye etkilerini araştırmalı ve en az zararlı ürünü seçerek uygulamaya geçirilmelidir. Bunun için Avrupa'da bir çok kuruluş ekolojik tekstil ürünleri için standartlar getirmiş ve bu standartlara uyan çevre dostu etiketler pazarlayarak etkinliklerini hissettirmeye başlamışlardır. Bununla ilgili yayınlanmış birçok eser vardır. Bu standartların büyük çoğunluğu, insan ve çevre sağlığına zarar vermeyecek tekstil ürünlerinin özelliklerini tanıtıcı niteliktedir.

Günümüzde sanayilerin amacı, çevreyi yasal mevzuat ve yönetmeliklere göre korurken, yönetim sistemi kapsamında çevresel etkileri en etkili ve en hesaplı yollarla en aza indirme yolundadır. Bu, bize çevre kirliliğinin en büyük etkeni olan sanayi sektörünün çevreyi koruma bilincinin ne kadar geliştiğini açıkça anlatmaktadır. Tekstil sektöründe çevreye uyum iki şekildedir. Birincisi üretilen mamuller üzerindeki boya ve kimyevi maddelerin insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde seçilmesi, ikincisi ise, üretim sonucu oluşan atıksuların hava, toprak ve su ortamına deşarjını kontrol altında tutarak ekolojik dengenin korunmasını sağlamaktır.

Tekstil endüstrisi atık suları, gerek üretilen mamullerin gerekse de üretim sırasında uygulanan işlemlerin ve kullanılan ham maddelerin çeşitliliği nedeniyle farklı niteliktedir. Atık suların farklı nitelikte olması arıtımını güçleştirmektedir [1].

Zhang vd. [2] yaptığı çalışmada sulu çözeltiden Malahit Yeşilini uzaklaştırmak için kahverengi küf mantarı tarafından çürümüş çam ağacı kökünü ilk kez kullanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi çam ağacı tozu ile kıyaslandığında % 19,45 kadar artış sağlanmıştır. Optimum adsorpsiyon kapasitesi nötral pH'da % 99,41 olarak ölçülmüştür.

Ahmad ve Alrozi [3] rambutan ağacı kabuğu ile muamele edilmiş aktif karbon kullanarak Malahit Yeşilinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Malahit Yeşili konsantrasyonu, pH, karıştırma süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi çalışılmıştır. Sıcaklık, boya konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığı arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon eşitliğinin Freundlich izotermiyle temsil edildiği bulunmuştur. Kinetik veriler ise sözde ikinci derece eşitliği ile bulunmuştur. Ayrıca standart serbest enerji değişimi (ΔG°), standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve ayrışma enerjisi (E_a) belirlenmiştir.

Xin vd. [4] yaptıkları çalışmada mikroemüsyon ile montmorillonite içeren bir heksadesil trimetil amonyum organo-kil elde etmişlerdir ve bu organo-kil o-benzoik asit içeren sulu çözeltilerde adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği izotermi,

adsorban miktarı, pH, iyonik şiddeti gibi parametreler araştırılmıştır. Deney sonuçlarına göre optimum koşullar adsorban miktarı; 0,5 g, pH 6 ve denge süresi de 6 saat olarak bulunmuştur. Deney sonucuna göre montmorillonit heksadesiltrimetil amonyum kili o-benzoik asit için çok iyi bir adsorban özelliği göstermektedir ve çok ucuzdur.

Lin ve Wang [5] yaptıkları çalışmada organo bentonit kullanılarak atık sulardan renk giderimi çalışması yapmışlardır. Bulunan sonuçlara göre de organo bentonit normal bentonite göre daha yüksek renk giderimi sağlamıştır. Maximum renk giderimi kütle oranı 4:1 cetyl trimethyl ammonium bromide (katyon), sodyum dodecyl sulfate (anyon) olarak bulunmuştur. Renk giderimi işlemlerinden sonra askıda katı madde miktarı ve kimyasal oksijen ihtiyacı gibi parametrelere bakılmıştır. Organo bentonit sözde birinci dereceden modeli takip ettiği gözlemlenmiştir.

Samiey ve Toosi [6] Malahit Yeşilini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için silikajel kullanmışlardır. Silikajele, 2-propanol, NaCl ve HCl ilavesinde adsorpsiyonun düştüğü gözlemlenmiştir.

Baek vd. [7] Malahit Yeşilini atık sulardan uzaklaştırmak için yağı alınmış kahve çekirdeğini (DCB) kullanmışlardır. Kahve çekirdeğinin iyot değeri(IV), özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi, yağı alındıktan sonra arttığı gözlenmiştir. Bu da adsorpsiyonun artmasını sağlamıştır. DCB'nin Malahit Yeşili üzerine adsorpsiyonu; yağı arındırma, boya konsantrasyonu, adsorban miktarı, sıcaklık ve pH parametreleri çalışılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon boya konsantrasyonunun ve adsorban miktarının artmasıyla artmıştır. Adsorpsiyon reaksiyonunu sözde ikinci derece kinetik eşitlik izlemiştir ve kinetik verilerde Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmıştır.

Tsai ve Chen [8] yapmış oldukları çalışmada Malahit Yeşilini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için alg üretimi atıklarından elde edilen kolerella bazlı biyokütleyi adsorban olarak kullanmışlardır. Deneysel çalışmalar 300-500 rpm hızda, Malahit Yeşil boyar maddesi 2-20 mg/L konsantrasyon aralığında, pH 3-11 ve sıcaklık 278-313 K olacak şekilde çalışılmıştır. Deneysel veriler ölü küçük tanecikli alg kullanılmasının Malahit Yeşilinin uzaklaştırılmasında daha anlamlı sonuçlar ortaya koyduğunu göstermiştir. Uzaklaştırmanın iyi olmasını boya konsantrasyonu ve alg ilavesine de bağlı olduğu bulunmuştur.

Nethaji vd. [9] Malahit Yeşilini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için kimyasal olarak Borassus aethiopum çiçeğinden hazırlanmış aktif karbon kullanmışlardır. 3 farklı

tanecik boyutu 100 µm, 600 µm ve 1000 µm ile pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve boya konsantrasyonu gibi çeşitli parametre ile çalışmışlardır. Maksimum adsorpsiyon pH 6' dan 8'e değiştiğinde meydana gelmiştir. Deneysel veriler Langmuir izoterminin uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca standart serbest enerji değişimi (ΔG^0), standart entalpi değişimi (ΔH^0), standart entropi değişimi (ΔS^0) hesaplanmıştır.

Santhi vd. [10] Ricinus communis (hintyağı)' in en dış kısmı ile hazırlanmış aktif karbonu atık sulardan Malahit Yeşilini uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Adsorban miktarının artması adsorpsiyon yüzdesini arttırdığını göstermiştir. Maksimum adsorbans pH 7' de olduğu tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalar sözde ikinci derece eşitlik ve Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) ve Tempkin izotermeleri uygulanarak iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. Maksimum uzaklaştırma pH 7' de % 99,04 ve adsorban miktarı 25 ve 50 mg/L boya konsantrasyonlarında 1 g kullanılması ve oda sıcaklığındaki çalışmalarda tespit edilmiştir.

Jiwalak vd. [11] İndigo Kırmızısı boyasının uzaklaştırılması için ipek kullanmışlardır. Çalışmanın sonucunda adsorpsiyon prosesinin spontan ve ekzotermik olduğu görülmüştür.

Brito vd. [12] İndigo Karmin (IK) ve Metilen Mavisi (MB) boyasının uzaklaştırılması için Brezilya fıstığının kabuğunu kullanmıştır. Oda sıcaklığında metilen mavisi için maksimum adsorpsiyon 7,81 mg/g iken IK için 1,09 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak Brezilya fıstık kabuğu MB veya IK için faydalı bir adsorban olarak kullanılabilirdiği gözlenmiştir.

Hu vd. [13] yaptıkları çalışmada Kongo Kırmızısını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için bir bataklık bitkisi kökü kullanmışlardır. Bitki kökü miktarı, karıştırma süresi, pH, iyon şiddeti ve sıcaklık parametreleri uygun şartlarda değiştirilerek kesikli adsorpsiyon izotermiyle çalışılmıştır. Bitki kökü miktarının ve iyon şiddetinin artması uzaklaştırma etkisini artırırken, sıcaklığın artması uzaklaştırmayı azaltmıştır. Çalışmada Langmuir izoterminin uyduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin de sözde ikinci derece eşitlik olduğu belirlenmiştir. Ayrıca standart serbest enerji değişimi (ΔG^0), standart entalpi değişimi (ΔH^0) ve standart entropi değişimi (ΔS^0) belirlenmiştir.

Kumar [14] Kongo Kırmızısını sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırmak için neem (Hindistan'da bulunan bir bitki) tozu kullanmıştır. Çalışmada uzaklaştırmanın etkisi pH azaldıkça arttığını gözlemlemiştir. Çalışmada adsorpsiyonun optimum pH'ı,

pH < 3 olduğu durum olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerde Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Toth, Temkin, Sips and Dubinin-Radushkevich izotermeleri kullanılarak incelenmiştir. Kullanılan adsorpsiyon proseslerinden en uygun olanı sözde ikinci derece kinetik eşitliği olduğu belirlenmiştir.

Ahmad ve Kumar [15] Bael Shell Carbon (BSC-Hindistan'da bulunan bir ağacın kabukları) kullanılarak Kongo Kırmızısını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için adsorpsiyon yöntemini kullanmışlardır. pH, sıcaklık, karıştırma süresi ve boya konsantrasyonu gibi parametreler değiştirilerek çalışılmıştır. Yapılan kinetik parametrelerde pH 5,7-7 ve 8' de sözde birinci derece, pH 9' da sözde ikinci derece kinetik modeli uygulanmıştır. En uygun kinetik model ise Freundlich izotermi ile elde edilmiştir.

Sekhar vd. [16] yaptıkları çalışmada adsorban olarak selüloz tozu kullanarak Malahit Yeşilinin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını çalışılmışlardır. pH, sıcaklık, karıştırma süresi gibi analitik parametreler incelenmiştir. En uygun uzaklaştırmanın nötral pH 7,2' de olduğu tespit edilmiştir. Kinetik sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermeleri uygulanarak bulunmuştur.

Bekçi vd. [17] Malahit Yeşilini sulu çözeltiden ayırmak için zararlı deniz algi olan *Caulerpa racemosa var. cylindracea* kullanmışlardır. Kinetik veriler Freundlich, Langmuir ve Dubinin–Radushkevich (DR) izotermeleri ile analiz edilmiştir. Freundlich izoterminin Langmuir izotermine göre daha uygun sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

Khatti ve Singh [18] Malahit Yeşilini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için adsorban olarak neem (Hindistan'da bulunan bir bitki) tozunu kullanmışlardır. Deneysel olarak sıcaklık, pH, karıştırma süresi ve adsorban miktarı parametrelerini incelemişlerdir. En iyi uzaklaştırma boya konsantrasyonun azalması ve adsorban miktarının artması ile elde edilmiştir. Kinetik eşitlik Langmuir izotermi ile analiz edilmiştir.

Lakshmi vd. [19] İndigo Kırmızısı boyasının uzaklaştırılması için pirinç çeltiği külünü kullanmışlardır. Entropideki ve ısı absorpsiyonundaki pozitif değerler ile Gibbs serbest enerji değişimindeki negatif değerler, pirinç çeltiği külünün İndigo Kırmızısı boyası için uygun bir adsorban olduğunu göstermektedir.

Wawrzkievicz vd. [20] Tartrazine, Allura Kırmızısı, Sunset Sarısı ve İndigo Kırmızısı boyaalarının uzaklaştırılması için güçlü bazik anyon değiştirici (Lewatit M 600) ve sitrin-divinilbenzin matriksi kullanmıştır. Lewatit M 600 ile adsorpsiyon kapasitesine 20

dakika içinde ulaşılmıştır. Başlangıçtaki boya konsantrasyonu arttıkça, adsorpsiyonunda arttığı görülmüştür.

Akkaya vd. [21] bazı toksik boyar maddelerin (İndigo Kırmızısı ve Tripan Mavis) kitin ve türevleri aracılığıyla adsorpsiyonunu araştırmışlardır. İndigo Kırmızısı boyasının benzen trikarboksilik anhidrid ile modifiye edilmiş kitinin, Tripan Mavisinin maleik anhidrid ile modifiye edilmiş kitine göre daha iyi adsorplandığı bulunmuştur.

Lian vd. [22] yaptıkları çalışmada Ca-bentonit kullanarak Kongo Kırmızısının sulu çözeltideki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Uygun adsorpsiyon parametrelerini bulmak amacıyla sıcaklık (20–50 °C), pH (5–10) ve konsantrasyon (50–200 mg/L) gibi değişkenler incelenmiştir. 100 mg/L boyadan 0,2 g Ca-bentonit kullanılarak % 90' dan fazla uzaklaştırma sağlanmıştır. Kinetik modellerin arasında en uygun olanı sözde ikinci derece kinetik model olduğu bulunmuştur. En uygun adsorpsiyon 20 °C' de Freundlich izotermi kullanılarak elde edilmiştir.

Lian vd. [23] yaptıkları çalışmada etkili adsorban olan modifiye edilmiş CaCl_2 'ü (BCa^{+2}), Kongo Kırmızısını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesinin etkinliğini geniş pH aralığında (5-10) çalışmışlardır. Deneysel verilere göre en iyi korelasyon katsayısı ikinci derece sözde kinetik model kullanılarak bulunmuştur.

Vimonses vd. [24] yaptıkları çalışmada Kongo Kırmızısını sulu çözeltiden uzaklaştırmak amacıyla bentonit, zeolit ve kaolin kullanarak adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Optimum şartları belirlemek için adsorban miktarı, Kongo Kırmızısı konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametrelerini uygun şekilde değiştirerek çalışmışlardır. Deneysel verilere göre adsorban olarak kaolin kullanıldığında Langmuir, bentonit ve zeolit kullanıldığında ise Freundlich izotermi iyi sonuç vermiştir. Adsorpsiyon kinetiği olarakta sözde ikinci derece eşitlik her üç adsorban içinde uygun görülmüştür.

Hameed ve Khaiary [25] Malahit Yeşilini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için pirinç samanından üretilmiş kömür kullanmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30 °C' de 148,74 mg/L olarak bulunmuştur.

Hameed ve Khaiary [26] Malahit Yeşilini sulu çözeltiden ayırmak için düşük maliyetli zirai katı atık olan palmye ağacının gövdesindeki lifleri (OPTF) adsorban olarak kullanmışlardır. Uygun çalışma koşulları altında karıştırma süresi, çözelti pH'ı ve

başlangıç boya konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Kinetik eşitlik olarak Freundlich izotermi, Langmuir izotermi ve çok tabaka izotermi kullanılmıştır ve en uygun olanının çok tabaka izotermi olduğu tespit edilmiştir. Çok tabaka izoterminde adsorpsiyon kapasitesi 30 °C ' de 149,35 mg/g bulunmuştur.

Castellini vd. [27] yaptıkları çalışmada Malahit Yeşilinin adsorpsiyonunda kaoliniti sodyum hegzametafosfat (NaHMP) ve sodyum disilikat (NaDIS) ile muamele ederek kullanmışlardır. NaDIS kullanıldığında adsorpsiyonun arttığını, NaHMP kullandığında ise adsorpsiyonun önlediğini gözlemlenmiştir. Ayrıca termodinamik parametreler standart serbest enerji değişimi (ΔG^0), standart entalpi değişimi (ΔH^0), standart entropi değişimi (ΔS^0) belirlenmiş ve tartışılmıştır.

Hamdaoui vd. [28] yaptıkları çalışmada Malahit Yeşilini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için çınar ağacının ölü yapraklarını kullanmışlardır. Çeşitli çalışma şartlarında karıştırma süresi, adsorban miktarı, boya konsantrasyonu, iyon şiddeti çalkalama hızı gibi parametreler incelenmiştir. Kinetik model sözde ikinci derece eşitlik ile tanımlanmıştır. Kinetik sonuçları elde etmek için Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılmıştır ancak en uygununun Langmuir izotermi olduğu belirlenmiştir.

Bekçi vd. [29] Malahit Yeşilini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için kitosan kullanmışlardır. Çalışmalar pH 2-12 arası ve sıcaklık olarak da 303, 313 ve 323 K' de 5 saat denge sürecinde yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Langmuir izoterminin Freundlich izoterminin daha uygun olduğu görülmüştür. pH 8' de % 99 uzaklaştırma elde edilmiştir. Kinetik veriler sözde ikinci derece eşitlik kullanılarak elde edilmiştir.

Cheng vd. [30] sulu çözeltiden Malahit Yeşilini uzaklaştırmak için doğal ve ısıtılmış anaerobik tanecikli çamur kullanmışlardır. Her ikisi içinde maksimum uzaklaştırma pH 5' de elde edilmiştir. Kinetik çalışmalar doğal ve ısıtılmış anaerobik tanecikli çamurun Malahit Yeşilini sulu çözeltiden uzaklaştırma da sözde ikinci derece eşitlik takip edilmiştir ve sonuçlar 150 mg/L boya konsantrasyonunda 61,73 ve 59,17 mg/g bulunmuştur. En iyi kinetik sonuçlar Langmuir izotermi ile bulunmuştur.

Zhang vd. [31] Arondo Donax köküne karbonizasyon işlemi uygulayarak yeni bir adsorban olan (ADRC) elde etmişlerdir. Çeşitli çalışma koşulları altında pH (3–10), karbon miktarı (0,15–1,0 g/100 mL) ve başlangıç Malahit Yeşili konsantrasyonu (10–

100 mg/L) parametreleri incelenmiştir. pH 5-7' de optimum adsorban miktarı (0,6 g/100 mL) olarak bulunmuştur. Kinetik veriler 293, 303 ve 313 K' de doğrusal ve doğrusal olmayan eğriler kullanılarak Langmuir izoterminin Freundlich izotermine oranla daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Standart serbest enerji değişimi (ΔG^0), standart entalpi değişimi (ΔH^0), standart entropi değişimi (ΔS^0) hesaplanmıştır. Sonuçlar ADRC 'nin Malahit Yeşili üzerine adsorpsiyonunda sözde ikinci derece eşitliğin uygun olduğunu göstermiştir.

Bulut vd. [32] Kongo Kırmızısının bentonit üzerinde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Sözde birinci derece, ikinci derece, Elovich eşitliği ve partiküller arası difüzyon eşitliği olmak üzere dört kinetik model takip edilmek için seçilmiştir. Her bir kinetik eşitlik için hız sabiti, adsorpsiyon kapasiteleri ve korelasyon katsayıları hesaplanmış ve tartışılmıştır. Kongo Kırmızısının bentonit üzerindeki adsorpsiyonu sözde ikinci derece eşitlik ile tanımlanmıştır. Deneysel verilere göre Langmuir izoterminin çalışmada uygun olduğu görülmüştür.

Pavan vd. [33] Kongo Kırmızısını sulu çözeltiden uzaklaştırılması amacıyla hybrid anilinepropylsilica xerogel (SiAn) kullanmışlardır. pH, karıştırma süresi ve başlangıç boya konsantrasyonu en iyi deneysel verileri elde etmek için değiştirilerek çalışılmıştır. En iyi karıştırma süresi 20. dakikada elde edilmiştir. Sips-Redliche Peterson izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon 22,62 mg/g ile Kongo Kırmızısında elde edilmiştir.

Wang ve Wang [34] yaptıkları çalışmada Kongo Kırmızısını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonite (MMT) kullanmışlardır. Deneysel verilere göre kinetik modelin sözde ikinci derece eşitlik ve Langmuir izotermini takip ettiği belirlenmiştir.

Cestari vd. [35] İndigo Karmin (IC) boyasının uzaklaştırılması için çapraz bağlı kitosan geliştirmişlerdir. Kitosan kütlesi 100 mg' dan 300 mg' a arttıkça IC adsorpsiyonunun azaldığı tespit edilmiştir. Bunun yanında sıcaklık arttıkça IC adsorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir.

Méndeza vd. [36] yaptıkları çalışmada Malahit Yeşilini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için ısıl yardımıyla kağıt sanayi atıklarından elde edilmiş karbon bazlı adsorban (WMPI) ve çam kabuğunu (PB) kullanmışlardır. Karbon bazlı adsorbanlar 25,50 ve 100 mg/L

Malahit Yeşili ile 1 saat karıştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre WMPI kullanılarak Malahit Yeşilinin uzaklaştırılmasında PB' ye göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Lorenc-Grabowska vd. [37] Kongo Kırmızısının kömür bazlı mezo gözenekli aktif karbon kullanılarak sulu çözeltiden adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Mezo gözeneklerin toplam gözenek hacmine katkısı % 52 ile 83 arasında değişmektedir. Adsorpsiyon, pH 7,8 ile 8,3' de çalışılmıştır ve mezo gözeneklerin yüksek fraksiyonu 50 ve 100 nm' de bulunmuştur. Kinetik çalışmalarında sözde ikinci derece kinetik model ve Langmuir eşitliği mezo gözenekli aktif karbon kullanılmasında iyi sonuç verdiğini göstermişlerdir.

Purkait vd. [38] Kongo Kırmızısının uzaklaştırılmasında aktif karbonu kullanmışlardır. Miktarı bilinen aktif karbon kullanılarak, Kongo Kırmızısının başlangıç konsantrasyonu, karıştırma süresi, pH ve sıcaklıkları değiştirilerek çalışılmıştır. 50 ve 100 mg/L boya konsantrasyonunda % 90 uzaklaştırma ve pH 7' de % 80 uzaklaştırma sağlanmıştır. Freundlich izotermi kullanılarak maksimum uzaklaştırma pH 2' de % 100 olarak bulunmuştur. Kinetik verileri ikinci derece sözde eşitlik denklemi başarıyla açıklamıştır. Yeniden kazanım için anyonik ve katyonik yüzey kullanılmıştır ve anyonik yüzeyde katyonik yüzeye göre daha iyi sonuç elde edilmiştir.

Mittal [39] yaptığı çalışmada Malahit Yeşilini atık sulardan uzaklaştırmak için tavuk tüyü (kağıt üretiminde trifenilmetanı-uzaklaştırmada kullanılıyor) kullanılmıştır. Deneysel çalışmada karıştırma süresi, pH, sıcaklık, boya ve adsorban konsantrasyon gibi parametreler 30, 40 ve 50 °C' de çalışılmıştır. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermi ile uygun olduğu tespit edilmiştir. Yüksek ve düşük konsantrasyonlarda tabaka ve difüzyon adsorpsiyonları bulunmuştur.

Acemioğlu [40] yaptığı çalışmada Kongo Kırmızısını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için kalsiyumca zengin uçucu külü farklı karıştırma süresi, konsantrasyon, pH ve sıcaklık parametreleriyle çalışmıştır. Artan boya konsantrasyonunda ve sıcaklıkta adsorpsiyon artarken, pH'ın artmasıyla adsorpsiyon azalmıştır. Çalışmada % 93-98 adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Kinetik çalışmalar sonucu sözde ikinci derece eşitliğin iyi sonuç verdiği gösterilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Freundlich ve Dubinin–Radushkevich eşitliğinin takip ettiği belirlenmiştir. Yapılan termodinamik çalışmalarda adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğu tespit edilmiştir.

Guo vd. [41] Malahit Yeşilini ve İyotu sulu çözeltiden uzaklaştırmak için pirinç çeltiği bazlı karbon kullanmıştır. Adsorpsiyon izotermi nitrik asit ve hidrojen peroksit

oksidasyonu ve 800 °C 'de gaz giderme işlemleri ile iki şekilde modifiye edilerek çalışılmıştır. Sonuç olarak iyotun ve Malahit Yeşilinin adsorpsiyon kapasitesi gaz giderme işlemi ile daha iyi sonuç vermiştir.

Annadurai vd. [42] muz ve portakal kabuklarını atık sulardan çeşitli boyaları uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanmışlardır. Deney sonucunda Freundlich ve Langmuir izoterminin uygun olduğu gözlemlenmiştir. Muz kabuğunu kullandıklarında adsorpsiyon kapasitesinin portakal kabuğuna göre daha etkili olduğunu bulmuşlardır.

Ghosh vd. [43] iyi bir adsorban olan kaolinin metilen mavisinde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Kaolinin iyi bir adsorban olmasına rağmen NaOH çözeltisi ile muamele edildikten sonra adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde atık sulardan ve tekstil atık sularından boyar madde giderimi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda tekstil atık sularında bulunan çeşitli boyar maddelerin üzerine, farklı killerin adsorplama özellikleri çalışılmıştır. Bu çalışmada ise tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyar maddelerin (MY, KK ve SRB), doğada bulunan bentonit ve sepiyolit kullanılarak, killerin üzerindeki adsorpsiyonunda optimum koşulların belirlenmesi çalışılmıştır.

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde oluşan atık suların doğaya olan zararlarının azaltılması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Yapılan çalışmada; boyar maddelerin killer tarafından adsorplanabileceği optimum koşullar belirlenmiştir. Böylece her bir kilin her bir boya üzerinde adsorplama özelliğinin farklı olduğu gösterilmiştir.

Deney süresince, deneysel aşamada bulunmayan farklı killere de aynı ortam şartlarında çalışılmıştır. Adsorplama özelliklerinin düşük olduğu belirlenen killer deneysel aşamada yer almamaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada günümüzde artmakta olan endüstriyel atık sulardan özellikle tekstil atık sularından kaynaklanan boyar maddelerin gideriminde kullanılabilecek ucuz ve doğal materyal olan killerin adsorpsiyon yöntemiyle uygulanabilirliği gösterilmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Çevre Kirliliği

Bulunduğumuz teknoloji çağı nüfusun hızla artması, tüketim alışkanlıklarının değişmesi sonucu kaosların yaşandığı bir dönemdir. İnsan ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli tarım ve endüstriyel madde üretiminin baş döndürücü bir şekilde hızla artması ekolojik dengenin bozulmasına yol açabilecek çevre sorunlarını karşımıza çıkarmıştır. Özellikle nüfus ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde hava kirlenmesi, su kirlenmesi ve toprak kirlenmesi olarak adlandırılan ve genelde çevre kirlenmesi denilen bir olgu ile karşı karşıya bulunmaktayız.

Günümüzde endüstrinin hızla gelişmesi, çevre kirliliği başta olmak üzere birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Çevre kirliliği türlerinden birisi olan su kirliliği, akarsu ve nehirlerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle, doğal niteliğinin ve görünümünün istenmeyen ölçüde bozulması olarak ifade edilmektedir. Bu kirlenme, evsel atıklar ile çeşitli endüstriyel işlemler sonucu ortaya çıkan atıksulardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan ağartma, boyama ve yıkama işlemleri sonrasında da büyük miktarlarda atıksu oluşmaktadır [44].

2.2 Su Kirliliği

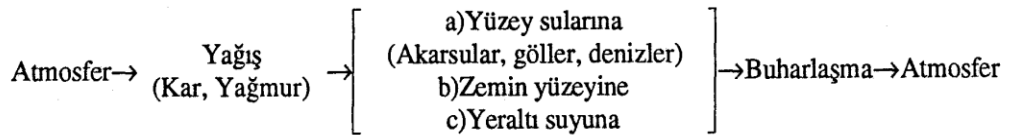
Günümüzde sık sık karşılaştığımız terimlerden birisi olan “Su Kirliliği”, gelecek açısından canlı varlığını kısıtlayacak en önemli kirlilik türlerinden birisidir. Yiyecek olmadan hayatlarını 8-10 gün sürdürebilen insanlar, susuz yaşama 2-3 günden fazla dayanamamaktadırlar.

Su Kirliliği, S.K.KY.'de (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği) “ Su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik yönlerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılması” şeklinde tanımlanmıştır.

Yeryüzünde su potansiyeli ve suyun hidrolik çevrimine değinilerek su ve su kirliliğinin önemi daha iyi incelenebilecektir:

Yeryüzünde bulunan toplam su miktarı, $1600 \times 10^6 \text{ km}^3$ tür. Bunun $220 \times 10^6 \text{ km}^3$ 'ü kimyasal olarak bağlı sudur. Geriye kalan $1380 \times 10^6 \text{ km}^3$ su ise serbest sudur. Yeryüzündeki serbest su, dünyanın tüm yüzey alanı üzerinde ($560 \times 10^6 \text{ km}^2$) üniform olarak 2700 m kalınlığında bir tabaka oluşturacak kadar fazladır. Ancak bu toplam su miktarının % 96,7' si denizlerdeki tuzlu sulardır ve bu sular insanların gereksinimlerini karşılama açısından uygun niteliklere sahip değildir. Karalardaki toplam su miktarı, yeryüzündeki suların % 2,4' ünü oluşturmaktadır ($33,4 \times 10^6 \text{ km}^3$). Karalardaki suyun ancak % 10 kadarı teorik olarak kullanılabilir tatlı su potansiyelini oluşturmaktadır. Bu miktar yeryüzündeki toplam su potansiyelinin % 0,3' ü kadardır. Türkiye'nin yıllık ortalama akarsu potansiyeli $186 \times 10^9 \text{ km}^3$ olup, bu kapasitenin ortalama $110 \times 10^9 \text{ m}^3$ ü kullanılmaya elverişlidir. Nüfusumuzun 60 milyon olduğu düşünülürse, kişi başına düşen su miktarı 1830 m^3 tür. Bir ülkenin su zengini sayılabilmesi için, kişi başına düşen kullanılabilir su miktarının 10000 m^3 ten fazla olması gerekmektedir. Ülkemizde halen teknik yönden kullanılmaya elverişli $110 \times 10^9 \text{ m}^3$ suyun 40 milyar m^3 ü fiilen kullanılabilir. Mevcut su potansiyelinin % 12' si içme ve kullanımda, % 10' u sanayide, % 78' i tarımsal sulamada kullanılmaktadır.

Doğadaki suyun hidrolojik çevrimi şematik olarak,



şeklinde gösterilebilir. Ayrıca hidrolojik çevrim Şekil 2.1' de verilmiştir.

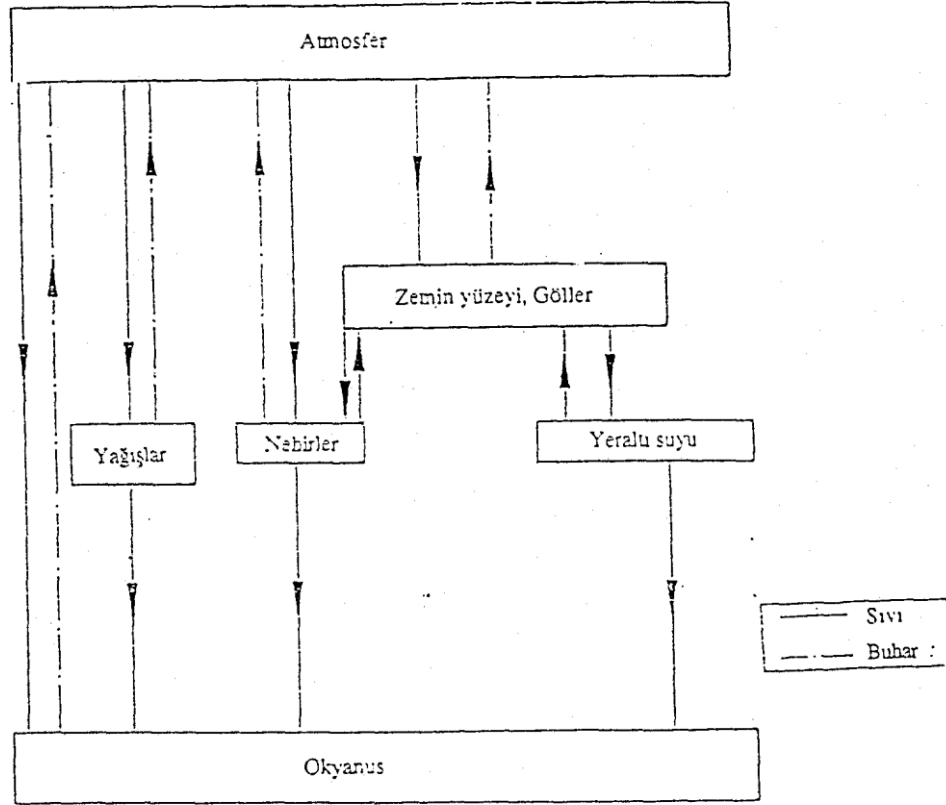
Hidrosferde mevcut suyun kaynaklarına göre;

Okyanus ve denizler % 97

Göller, akarsular ve yer altı suları % 2

Buzul ve kar şeklinde % 1

olarak dağıldığı bilinmektedir.



Şekil 2. 1 Hidrolojik çevrim

2.2.1 Alıcı Ortamın Kirlenmesine Neden Olan Kaynaklar

Atıksuların akıtıldığı ortam herhangi bir akarsu, göl veya deniz olabilir. Alıcı ortamın kirlenmesine neden olabilecek kaynaklar oldukça fazladır. Bu kirlenmeye neden olan kaynakların en önemlileri aşağıda verilmiştir.

- Endüstrilerden kaynaklanan atıksular: Deniz kenarında kurulan endüstriler doğrudan, içilerde bulunanlar ise akarsular vasıtası ile atıksularını denize boşalttıkları zaman kirlenme sorunları yaratmaktadırlar. Bunun sonucunda deniz ve/veya diğer alıcı ortamlarda oksijen azalması, sudaki askıda katı parçacıkların artması, yağ, ağır metal ve toksik kimyasal maddelerin derişiminin artması, alıcı ortam sıcaklığının değişmesi gibi sorunlar meydana gelmektedir.

- b) Yerleşim merkezlerinden atılan evsel atıksular: Evsel atıksuların arıtılmadan çevreye akıtılması mikrobiyolojik kirlenmeye, oksijen azalmasına, azot ve fosfor derişiminin artmasına ve bazen alıcı ortama fazla miktarda katı madde, ağır metal ve toksik madde eklenmesine neden olabilir.
- c) Yerleşim merkezlerinden kaynaklanan yağmur suları: Ayrı atıksu toplama sistemi olan yerleşim merkezlerinde, yağmur suları, yağmur toplama kanalları vasıtası ile akarsu, göl ve denizlere akıtılmaktadır. Bu atıksular yağmur sırasında sürüklenen katı parçacıkları taşıdıkları için alıcı ortamdaki katı madde derişimi önemli ölçüde artmaktadır.
- d) Yaygın kirletici kaynaklar: Tarım alanlarından, ormanlık alanlardan vb. yerlerden, yağmurlardan sonra akan sular genellikle bir kanalizasyona toplanmadan, serbestçe yüzeyden veya yeraltından akarak alıcı ortama erişmektedirler. Bu atıksuların toplanması ve kontrol edilmesi çok zordur. Bu tip sular iskan sahalarından, zirai alanlardan ve çiftliklerden, maden ocaklarından, ormanlık arazilerden vb. kaynaklanabilir.
- e) Alıcı ortamlara katılan katı atıklar

2.2.2 Su Kirlenmesi Türleri

Oluştığı bileşenlere göre su kirliliğini genel olarak aşağıdaki gibi gruplandırabiliriz:

- a) **Mikrobiyolojik kirlenme:** Halk sağlığı açısından en önemli kirlenme sayılabilecek olan sınıf, alıcı ortama atılan ve akıtılan atıkların içinde patojenik mikroorganizmaların bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu tip mikroorganizmalar, yok oluncaya kadar, alıcı ortam sağlığı açısından tehlikeli sayılmaktadır.
- b) **Organik kirlenme:** Bu tür kirlenme, alıcı ortamdaki organik madde derişiminin artmasından kaynaklanmaktadır. Su içerisindeki organik bileşikler; bitki ve hayvan artıklarının doğal bozunmasından, endüstriyel, kentsel ve zirai kirlenmeden ve atık su arıtımı sırasında doğal organik maddelerle halojenürlerin tepkimelerinden ileri gelir. Alıcı ortamın kirlenmesi ile ilgili çalışmalarda genellikle kirliliğe neden olan organik kirleticiler ayrı ayrı belirlenmemektedir. Bunun yerine, bu kirleticilerin etkilerini dolaylı bir yoldan verebilen Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) gibi bazı parametreler kullanılmaktadır.

Atıksular bir alıcı ortama boşaltıldıklarında zaman bünyelerinin ve alıcı ortam hidrodinamiğinin zorunlu kıldığı biçimde hareket ederek, çökebilirler çöker; yüzebilirler su yüzeyine çıkar; askıda kalabilirler difüzyon ve dispersiyon etkisi ile seyrelir ve su içerisindeki bakterilerin faaliyeti ile biyokimyasal ayrışma uğrarlar. Bu işlem sırasında bakteriler, suyun içinde bulunan çözünmüş oksijeni tüketirler. Suyu eklenen organik madde az olduğu zaman, oksijen kullanımı da az olur ve havalandırma yoluyla oksijen atmosfere kolaylıkla geri kazanılır. Ancak, alıcı ortama atılan organik kirleticilerin çok fazla olduğu durumlarda aerobik bakteriler ayrışma sırasında suyun içindeki tüm oksijeni tüketebilir ve alıcı ortamda anaerobik koşullar hakim olur, bu şartlar altında biyolojik ayrışma anaerobik bakteriler tarafından sürdürülür. Anaerobik ayrışma sonucunda organik maddeden karbondioksit, metan, hidrojen sülfür gibi bileşikler oluşur. Böylece alıcı ortama atılan organik kirleticilerin fazla olması, sadece ortamın ekolojik dengesini bozmakla kalmayıp, hoş olmayan kokulara (Haliç örneği), ayrıca, oksijen değerinin 4 mg/L' nin altına düşmesi de birçok balık türünün yok olmasına neden olur.

- c) **İnorganik kirlenme:** Suyu eklenen birçok madde, inorganik kirlenmeye neden olmaktadır. Bunların arasında demir, mangan, klorür, ağır metaller, azot, fosfor ve diğer birçok madde sayılabilir. Bu parametrelerin her birinin çevreye etkisi farklı olup, doğanın bu kirleticileri zararsız hale getirme yolu ise; çöktürme ve seyreltmedir.
- d) **Isıl kirlenme:** Alıcı ortamlardaki doğal sıcaklığı değiştirecek doğal dengeyi bozan kirlenmedir. Alıcı ortamın sıcaklığını değiştirebilecek ısı kaynaklarının varoluşu ekolojik dengeyi ve su kalitesini önemli ölçüde etkiler. Isıl kirlenmenin ana kaynağı termal santrallerdir. Ancak, değişik endüstrilerin soğutma suları da ısı kirlenmeye neden olabilir. Alıcı ortama, sıcaklığı farklı olan bir atıksuyun deşarj edilmesi ile aşağıdaki etkiler gözlenir.
- i) Ekolojik etkiler: Sıcaklığın artması, plankton ve deniz dibi gibi canlı türlerinin çoğalma hızlarını etkiler ve böylece sudaki canlı popülasyonu değişikliğe uğrar. Ayrıca birçok canlı türü, yaşamlarını belirli sıcaklık sınırları içinde sürdürebilmektedir.
- ii) Su kalitesine etkileri: Su sıcaklığının artması suyun oksijen ile doygunluk düzeyini etkilemektedir. Böylece suyun sıcaklığının artması ile bir taraftan

suyun içinde çözünebilecek oksijen miktarı azalmakta, diğer taraftan artan bakteri faaliyetleri sonucu anaerobik koşullara daha çabuk ulaşılmaktadır.

iii) Sedimentlere etkisi: Su sıcaklığının artması ile suyun içinde bulunan katı parçacıkların çökme hızı da artmaktadır. Böylece dip bileşimi etkilenmektedir.

2.2.3 Su Kirliliği ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Ülkemizde hava, su, toprak kirliliğini önlemek ve dolayısıyla; canlı ve cansız varlığını korumak ve geleceğini garanti altına almak üzere geçmişten günümüze kadar çeşitli yasa ve yönetmelikler çıkarılmıştır. Bu yasalardan birisi de Anayasamızın 56. maddesinde “Herkes sağlıklı ve dengeli bir çevrede yaşama hakkına sahiptir. Çevreyi geliştirmek, çevre sağlığını korumak ve çevre kirliliğini önlemek devletin ve vatandaşların ödevidir” şeklinde yer alan hükmüdür.

İçme suyu kaynaklarının korunmasına yönelik 1593 Sayılı Umumi Hıfzısıhha Kanunu ile içme amaçlı su, sağlanan su kaynaklarının korunması, lağım sularının dere, çay ve nehirlerle verilmesine sınırlama getirilmiştir.

4 Nisan 1971 tarihli Resmi Gazete’de yayınlanan 1380 sayılı “Su Ürünleri Kanunu” ile su ürünlerinin üretimi ve üretim yerlerinin sınıflandırılması ve denizler ve iç suların kirlenmesini önlemeye yönelik hükümler getirilmiş ve bu tür durumlarda uygulanacak cezai hükümler belirtilmiştir.

11 Ağustos 1983 tarihli 2872 sayılı Çevre Kanunu; bütün çevre sorunlarını ele alan ilk kapsamlı yasal düzenlemedir. Kanun kapsamında “bütün vatandaşların ortak malı olan çevrenin korunması, iyileştirilmesi, kırsal ve kentsel alanda arazinin ve doğal kaynakların en uygun şekilde kullanılması ve korunması; su, toprak ve havanın kirlenmesinin önlenmesi” gibi doğrudan çevrenin korunmasına yönelik yasal düzenlemeler bulunmaktadır.

Ayrıca, her yıl Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı’nca hazırlanan ve kirliliğin denetiminde gerekli sınır değerleri düzenleyen sirkülerler vardır. Bu sirkülerlerden 1985 tarih ve 18680 sayılı sirkülerin dördüncü bölümünde sulara boşaltılacak atıklar için deşarj kriterleri açıklanmıştır.

2872 sayılı Çevre Kanunu uyarınca düzenlenen “ Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”, 04.09.1988 gün ve 19919 sayılı Resmi Gazete’ de yayınlanmak suretiyle yürürlüğe girmiştir. Yönetmeliğin amacı, ülkenin yer altı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin

her türlü kullanım amacıyla korunması, en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması ve su kirlenmesinin önlenmesidir.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği uyarınca yayınlanan tebliğler ise şöyledir,

- Suda Tehlikeli ve Zararlı Maddeler Tebliği (R.G.: 12.03.1989 - 20106)
- İdari Usuller Tebliği (R.G.: 12.03.1989 - 20106)
- Numune Alma ve Analiz Metodları Tebliği (R.G.: 07.01.1991 - 20748)
- Teknik Usuller Tebliği (R.G.: 07.01.1991 - 20748) [45].

2.2.4 Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

Yeryüzündeki kirlilik unsurları içinde insan sağlığını büyük boyutta tehdit eden ana unsurlar, su kirliliğine ilişkin olanlardır. Dünya Sağlık Örgütünün verilerine göre, gelişmekte olan ülkelerde ortaya çıkan tüm hastalıkların % 80' i içme suyundan kaynaklanmaktadır. İnsan sağlığının su kirliliğinden etkilenme sebepleri önem derecesine göre; mikroorganizmalar, parazitler ve toksik maddelerdir. Bu nedenlerin ilk ikisi daha çok bulaşıcı veya mikrobik hastalık nedeni olan unsurlardır. Ancak toksik maddeler de canlılarda hastalık nedeni olabilir.

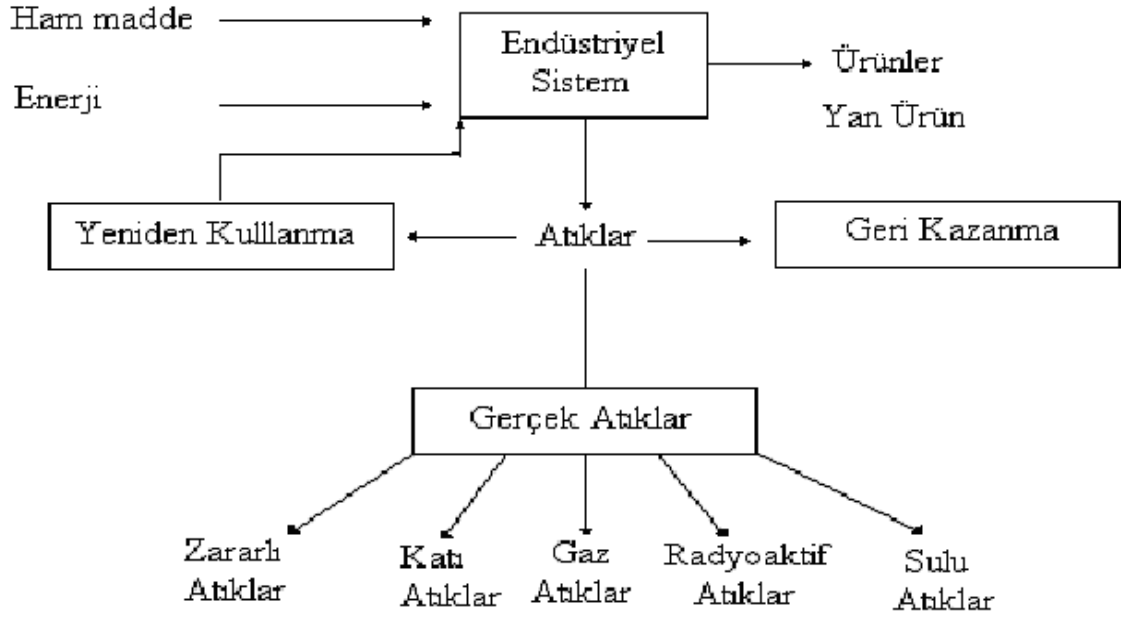
İçme sularındaki patojen olan unsurların dışında bazı iyonik maddelerin de insan sağlığı üzerinde önemli ölçüde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Sularda bulunan iyonların türlerine ve miktarlarına bağlı olarak insan sağlığı üzerindeki etkileri değişmektedir. Ağır metallerin ve eser elementlerin içme sularındaki miktarları önemli seviyelere ulaşabilmekte ve bazı hallerde insan yaşamını tehdit edebilmektedir. Ayrıca, sularda bulunan kimyasal maddeler, insanlarda fizyolojik, akut ya da kronik hastalıklara da neden olabilmektedir [46].

2.3 Atık Sular

2.3.1 Genel Özellikleri ve Sınıflandırması

Su kirliliği, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarda kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasıyla oluşur.

Atık su ise, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir. Şekil 2.2' de bir endüstriyel sistem ve bu sistemden en genel halde kaynaklanan atık türleri verilmiştir.



Şekil 2. 2 Endüstriyel sistem ve atıklar

Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösterirler. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğe neden olur. Sıcaklık ve pH, nehirler ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır.

Zamanla suda birikime sebep olan kurşun, civa gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar atıksuda kimyasal kirlilik yapar. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara verilmesi sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atıksulardaki dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki yapma özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atık

suların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır.

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir.

1. Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

2. Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

3. Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

Biyolojik kirliliği, organik atıkların etkisiyle su kaynaklarında üreyen algler, küfler ve bakteriler oluştururlar. Bu canlılar zamanla ortamdaki oksijeni tüketirler. Oksidasyon işlemine bağılı olarak, ekzotermik reaksiyonlar suyun sıcaklığını yükselterek diğerk canlıların yaşaması için gereken oksijen miktarını düşürmeye devam eder. İngiltere’ de Ulusal Araştırma Enstitüsü tarafından yapılan bir araştırma sonucunda, içme sularında doğal ve sentetik 324 adet organik bileşik tanımlanmıştır. Bu bileşiklerin hemen hemen tamamının çok düşük derişimlerde kanserojen oldukları ifade edilmiştir.

2.3.2 Atık Su Parametreleri

Atık su özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılabilirler.

2.3.2.1 Fiziksel Parametreler

Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı atık suyun en önemli fiziksel parametrelerini oluşturur. Atık suda bulunan toplam katı madde, çökebilir katıları, askıda katıları ve çözünmüş katıları içerir. Askıda katılar kaba kirleticilerin göstergesi olup basit fiziksel arıtım yöntemleri ile arıtılabilirler. Çökebilir katılar, yerçekimi etkisi ile çöker ve atık suyun membran filtrelerden süzülmesi esnasında filtre üzerinde tutunurlar. Çözünmüş maddeler ise atık suların membran filtreden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan maddelerdir.

Sıcaklık ve pH; nehirlerde ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdir. Bu iki parametre, çözülmüş oksijen ve biyolojik oksijen ihtiyacı gibi bir çok kalite parametresinin değerini belirleyici rol oynar.

Koku ölçümü insanın koku alma hassasiyetine bağlı bir parametredir. Taze kullanılmış sular hoş olmayan küf kokuludur. Başka kokular endüstri atıklarının veya septik ev atıklarını suya karıştığına göstergesidir.

Suyun bulanıklık derecesi (türbiditesi), çok güvenilir olmakla beraber suyun içerdiği katı maddenin derişimi hakkında bilgi verebilir. Bulanıklık derecesi, sudaki katıların belli şiddetteki ışığı absorbe etme derecesi veya ışığı dağıtma derecesi cinsinden ifade edilir. Suyun içindeki askıda koloidal katıların suya verdiği renge “zahiri renk” denir. Bu renk genellikle gridir. Atık sularda görülen diğer renkler suya endüstriyel atıkların katıldığına göstergesidir. Çizelge 2.1' de organik madde içeren atık suların şehir atık su alt yapı tesisine deşarjında öngörülen atık su standartları görölmektedir.

Çizelge 2. 1 Atık suların deşarjında öngörülen atık su standartları

Parametre	Birim	İzin verilen limit değeri
Sıcaklık	°C	40
pH	(mgL ⁻¹)	6,5-10,0
Askıda katı madde	(mgL ⁻¹)	500
Yağ ve gres	(mgL ⁻¹)	250
Kimyasal oksijen ihtiyacı	(mgL ⁻¹)	4.000
Sülfat	(mgL ⁻¹)	1.000
Sülfür	(mgL ⁻¹)	2
Fenol	(mgL ⁻¹)	10
Pestisid	(mgL ⁻¹)	0,5
Kloroform	(mgL ⁻¹)	200
Bromoform	(mgL ⁻¹)	100
Monokloroasetik asit	(mgL ⁻¹)	-
Trikloroasetik asit	(mgL ⁻¹)	100
Siyanür	(mgL ⁻¹)	70
2,4,6-triklorofenol	(mgL ⁻¹)	200
Katran ve petrol kökenli yağlar	(mgL ⁻¹)	50
Yüzey aktif maddeler	(mgL ⁻¹)	Biyolojik olarak parçalanamayan yüzey aktif madde boşaltımı yasaktır.

2.3.2.2 Kimyasal Parametreler

Atık suyun kimyasal özelliklerini, içerdği çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Atık sularda biyolojik olarak bozunabilen organik maddeler üç grupta toplanırlar.

- Proteinler (yüksek molekül ağırlıklı aminoasitler)
- Karbonhidratlar (şeker, nişasta, selüloz)
- Lipidler (sıvı ve katı yağlar)

Tipik bir evsel atık suyun organik kısmı, % 40-60 protein, % 25-30 karbonhidrat ve %10 lipid içerir. Atık suyun içerdği organik maddeler BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOİ (Toplam Oksijen İhtiyacı), TOK (Toplam Organik Karbon) gibi kimyasal parametreler cinsinden ifade edilir. Atık suların içerdği inorganik bileşikler ise toksik olmayıp, ancak çok yüksek dozlarda kirleticiler olarak düşünülebilirler. Kum, çakıl ve mineral tuzlar inorganik katılar arasında sayılırlar.

Fenol ve türevleri önemli kirleticilerdendir. Zehirleyici etkiye sahip olmaları nedeni ile biyolojik bozunmayı kısıtlamaktadırlar. Bunlar sularda kötü tat ve kokmaya neden olurlar. Ayrıca atık sularda çeşitli derişimlerde çözünmüş gazlar da bulunur. Oksijen yüzeysel havalanma sonucu suya geçer ve atık su arıtımında çözünmüş oksijen miktarı önemli bir kimyasal parametredir.

2.3.2.3 Biyolojik Parametreler

İçme ve kullanma suyunun güvenilir olup olmadığını ve kalite kriterini sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için bakteriyolojik testler yapılır. Sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli patojenik organizmaların miktarı bu testlerle belirlenir. En çok rastlanan patojen türleri koli basili ve streptokoktur. Sağlığa zarar vermeden suyun kullanılabilmesi açısından bu ölçümler büyük bir önem taşır.

2.3.3 Atık Sularda Bulunan Zararlı Bazı Organik Maddelerin Endüstriyel Kaynakları

2.3.3.1 Fenol ve Türevleri

Fenol ve türevleri bilinen en toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdendir. Fenol ve türevleri toksik özellikleri nedeniyle atıksularda bu bileşiklerin miktarlarına sınırlandırmalar getirilmiştir. Endüstriyel atık akımlarında sıkça fenol ve türevlerine rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon, petro kimyasallar petrol arıtım ve organik sentezlerin atık akımları bol miktarda fenol kirliliği içerir. Fenolik bileşenler ayrıca kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisid endüstrileri atık sularında ve doğal olarak insan ve hayvan idrarında da ölçülebilir miktarda yer almaktadır. Ayrıca soğutucu, yangın söndürücü, boya, çözücü, pestisid ve insektisid endüstrileri atık sularında da bol miktarda haloaromatik kirleticiler bulunmaktadır. Fenollü suların içilmesi şiddetli ağrılara, böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Fenol içeren atık suların arıtılması için çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar sıvı membran ile ekstraksiyon, aktif karbon ile adsorpsiyon, reçine ile organokiller, yaş hava oksidasyonu, reaktifler ile kimyasal bozunma ve elektrokimyasal yöntemlerdir. Petro kimya endüstrisinin atık sularında yüksek oranlarda bulunan fenolün arıtımı için yaş hava oksidasyonu tavsiye edilmektedir. Bu yöntem atık sulardaki fenolik bileşiklerin hızlı bozunmasını sağlar ve küçük moleküllü organik bileşikler oluşur. Bu küçük moleküllü bileşikler yaş hava oksidasyonu yöntemiyle kolaylıkla atık sulardan uzaklaştırılabilir.

2.3.3.2 Pestisitler

Günümüzde dünya nüfusu hızla artmakta, artan nüfus sayısı da yiyecek talebindeki hızlı artışı beraberinde getirmektedir. Artan yiyecek ihtiyacının karşılanmasının yolu tarımda birim alandan daha fazla verim alınmasını sağlamaktan geçmektedir. Ancak tarım arazilerinde yüksek verim alınmasını etkileyen pest denilen doğal zararlılar (böcekler, mantarlar, kemirgenler, nematadlar ve akarlar vb.) mevcuttur. Böceklerden mantarlara zararlı böcekler ve kemirgenlere, akarlar ve nematadlar gibi canlılara kadar değişen canlı grupları, tarımda yüksek verim alınmasını etkilemekte bir anlamda da insanların yiyeceklerine ortak olmaktadır. İşte bu durumun önlenmesi ve insanlarla hayvanlara

zararlı olan çeşitli hastalıkların engellenmesi amacıyla pestisit adı verilen kimyasal maddeler tarımda kullanılmaktadır.

Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan suni organik kimyasal maddeler, tarım alanlarında kullanılan pestisit ve herbisitler, suda doğal olarak güç parçalanabilen bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin bir kısmı canlı bünyelerinde birikime ve toksik etkilere neden olurlar. Diğer bir kısmı ise canlı bünyede mutagen ve kanserojen etkiler yapar.

2.3.3.3 Deterjanlar

Sentetik deterjanların içerdikleri fosfor nedeni ile alıcı ortamlarda ötrofikasyona neden olduklarının yanı sıra ayrıca deterjanların sularda neden olduğu köpük, estetik bir sorun olarak ortaya çıkar. Bunun ötesinde deterjanlar kimyasal yapılarına bağlı olarak alıcı su ortamlarında çeşitli düzeylerde kirliliğe neden olabilirler. Deterjanların ham maddesi olan Alkil Benzen Sülfanatlar (ABS) alıcı ortamlarda parçalanması çok güçtür. Bu nedenle pek çok ülkede deterjan üreten endüstriler ABS üretimini durdurmuş ve onun yerine Lineer Alkil Sülfanat (LAS) üretimine başlamışlardır. LAS' lar aerobik koşullarda biyolojik olarak kolay ayrışabilmekte ve deterjanlarla kirlenme problemi azalmaktadır. Bir diğer önemli kirlenici maddede deterjanlarda katkı maddesi olarak kullanılan ve yüzey aktif maddelerin etkinliğini arttırmada özelliği olan Sodyum Tripolifosfat (STPP) olup, kullanımında da çeşitli kısıtlamalar ve yasaklamalar söz konusudur. Katkı maddelerinin birinci görevi suyu yumuşatmaktır. Bunların birçok avantajları yanı sıra fosfor içermesi nedeni ile önemli çevre problemlerine yol açmaktadır. Çünkü STPP içerdiği yüksek düzeydeki P (fosfor) nedeni ile sularda alg çoğalmasının artmasına ve dolayısıyla oksijen azaltımına neden olmaktadır. Bu durumda su canlıları yok olup, ötrofikasyon ortaya çıkmaktadır.

2.3.3.4 Endüstriyel Çözücüler

Sayıları her geçen gün artan ve pek çok endüstriyel aktivitede kullanılan bu grup bileşiklerin kanserojen oldukları bilinmekte ve bu nedenle bu bileşiklerin derişimleri içme sularında sınırlandırılmaktadır. Bu bileşiklerin en yaygın olarak kullanılan ilk altısı; boya, etal işleri, eczacılık, asetat film yapımında kullanılan diklorometan (DCM); florokarbon sentezi ve eczacılıkta kullanılan kloroform (TCM); metal ve plastik temizlemede kullanılan etil kloroform (TCA); yine florokarbon sentezi ve yangın söndürücülerde kullanılan karbon tetraklorür (CTC); metal temizleme ve kuru

temizlemede kullanılan trikloroetilen (TCE) ve perkloroetilen (PCE) olarak sıralanmaktadır. Bu bileşiklerden TCE, PCE, TCA ve DCM içme sularında sık sık rastlanan endüstriyel çözücüler olarak tanımlanmaktadır. Sulara karışan diğer bir kısım ise, ultraviyole ışınlarının tesiri ile oksitlenmekte ve zehirli olmayan son ürünlere dönüşmektedirler. Genel olarak bu bileşiklerin atmosferik yarı ömrü, üç ay olarak tanımlanırken; bazı bileşikler için (örneğin TCA) bu süre beş yıl gibi bir düzeye ulaşabilmektedir. Diğer taraftan, buharlaşma yoluyla atmosfere karışan bileşikler, atmosferde oldukça yoğun düzeylere erişebilmekte ve yağmurla tekrar yüzey sularına dönebilmektedirler.

2.3.3.5 Dezenfeksiyon Sonucu Oluşan Organik Maddeler

Klorun, sularda bulunan doğal organikler olan hümitik ve fulvik asitler ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan klorlu organik bileşikler, sularda bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri ya da THM'ler olarak tanımlanırken, sularda doğal olarak bulunan bromür de, THM oluşumuna yol açmaktadır. İçme sularında bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri ve bazı endüstriyel atıkların kaynakları, özellikleri ve arıtma yöntemleri Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3' te verilmiştir.

Çizelge 2. 2 İçme sularında bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri

Triholometanlar (THM'ler)	Siyanürlü halojenler
Kloroform	Siyanür klorür
Bromodiklorometan	Siyanür bromür
Aldehitler	Klorofenoller
Formaldehitler	2-klorofenol
Asetaldehit	2,4-diklorofenol
Trikloroasetaldehit	2,4,6-triklorofenol

2.3.4 Atık Sulardaki Organik Maddenin Arıtımı

Atık sulardan organik bileşiklerin gideriminde çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Arıtım için kullanılacak yöntem organik bileşiklerin tipine ve derişimine bağlı olarak saptanır. Bazı endüstriyel atıkların kaynakları, özellikleri ve arıtma yöntemleri Çizelge 2.3' de verilmiştir [47].

Çizelge 2. 3 Bazı endüstriyel atıkların kaynakları, özellikleri ve arıtma yöntemleri

Endüstriler	Üretimde Atık Su Kaynakları	Atıkların Genel Özellikleri	Arıtma ve Bertaraf Yöntemleri
Konserve	Meyve ve sebzeleri kesme, istifleme, koparma, ayırma, presleme ve kabuğunu soyarak beyazlatma	Yüksek süspansiyon ve katı madde, kolloidal ve çözünmüş organik madde	Izgara, elek, lagünleme, toprak absorpsiyonu veya püskürtmeli sulama
Süt ve mamülleri üretimi	Sütün seyreltilmesi, ayrılmış süt, peynir suyu ve yayık ayrarı	Yüksek çözünmüş organik madde, protein, yağ ve laktoz	Biyolojik arıtma, damlatmalı filtre, aktif çamur metodu, oksidasyon hendeği
Et ve kümes hay. ürünleri	Hayvan kesimi, yağ ve kemiklerin parçalanmasında, yağ ve yıkama suyu	Yüksek çözünmüş ve süspansiyon organik madde, proteinler ve yağlar	Izgara ve elekten geçirme, çökeltme ve flotasyon damlatmalı filtrelerden geçirme
Şeker pancarından şeker üretimi	Pancarların taşınımı, yıkama ve preslenmesi sırasında oluşan sular, kireçlemeden sızan sular soğutma kondensatları	Yüksek çözünmüş ve süspansiyon organik madde, şeker ve protein	Atıkların geri kullanımı, Koagülasyon ve lagünleme
İlaç ve ecza ürünleri	Kullanılan süzölmüş madde ve yıkama suyu	Yüksek çözünmüş ve süspansiyon organik madde, vitamin	Buharlaştırma ve kurutma, beslemede kullanma
Deri	Derinin kılının kazınması, ıslatılması, kirecini giderme, temizleme	Yüksek toplam katı madde, sertlik, tuz, sülfürler, krom, pH, BOİ ve çökelmiş kireç	Dengeleme, çökeltme ve biyolojik arıtma, dengeleme ve kimyasal arıtma
Tekstil	Liflerin hazırlanması ve pişirilmesi, haşıl sökme sırasında oluşan atıklar	Oldukça bazik renkli, yüksek BOİ, yüksek süspansiyon kolloidal ve çözünmüş katı madde	Nötralizasyon, kimyasal çökeltme, biyolojik arıtma, damlatmalı filtre, aktif çamur sistemi

Deterjan Üretimi	Deterjan ve sabunların temizleme ve yıkama suları	Yüksek BOİ ve sabun atıkları, yüzey aktif maddeler	Flotasyon ve sıyırma CaCl_2 ile çökeltme
Kağıt Üretimi	Piştirme, temizleme liflerin yıkanması kağıt hamurunun süzülmesi	Yüksek veya düşük pH, renk, yüksek süspansiyon koloid ve çözünmüş katı maddeler, organik maddeler, fenol	Çökeltme, lagünleme, biyolojik arıtma, yan ürünlerin kazanılması
Çelik	Kömürün koklaşması, eritme fırının yıkanması, baca gazları ve çeliğin asit ile temizlenmesi	Düşük pH, asitler, fenol, maden filizi, kok kireç taşı	Nötralizasyon, geri kazanma ve geri kullanma, kimyasal koagülasyon
Kömür Prosesleri	Kömürün ayrılması ve temizlenmesi ile sülfür damarların temizlenmesi	Yüksek süspansiyon katı maddeler kömür, düşük pH, yüksek H_2SO_4 , FeSO_3	Çökeltme, Flotasyon, drenaj kontrolü ve madenlerin tabakalaşması

2.4 Tekstil Endüstrisi Atık Suları

Tekstil endüstrisinde, haşıl sökme, piştirme, ağartma, nötralizasyon, boyama, basma ve yıkama işlemleri sırasında oldukça fazla miktarda su kullanılmakta, bu nedenle oluşan atık suyun debisi de çok yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Tekstil endüstrisi atıksuları içerdikleri çok çeşitli kimyasal maddelerden ve özellikle boyar maddelerden dolayı arıtılması zor olan endüstriyel atıksulardır. Organik madde, ağır metal, çözünmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren ve değişen pH' larda dış ortama verilen bu sular birinci derecede arıtma ihtiyacı duyulan atıksulardır. Boyar madde ve kumaşın türüne ve özelliklerine göre boyama esnasında çeşitli yardımcı maddelerin ilave edilmesi bu atıksuların arıtma işlemlerini daha da güçleştirmektedir. Çok çeşitli türde olan bu maddeler genelde uzun, birden fazla, çift bağ ve değişik fonksiyonel grupları taşımaları nedeniyle biyolojik ayrışabilirlikleri az olan, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Çevresel açıdan taşıdığı bu özellikleri nedeni ile toksik olup, pek çoğu da kanserojendir.

Tekstil endüstrisi atıksularında yer alan boyar maddeler renk kirliliğinin yanı sıra ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olarak sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini engeller. Bir kısmı toksik olup bir kısmı da sadece suyun renginin değişmesine, tadının ve kokusunun bozulmasına neden olurlar. Ayrıca bazıları çeşitli ağır metal iyonlarını içermeleri nedeniyle suda yaşayan canlılar için toksiktirler. Ülkemizde su kirliliği

yönetmeliğinde, deşarj standartlarında renkle ilgili parametre olmamasından dolayı, bu atıksuların arıtımında daha çok KOİ, BOİ ve AKM giderimi amaçlanmaktadır. Buna karşın A.B.D. ve Avrupa Birliği üyelerinde renkle ilgili kesin deşarj sınırlamaları getirilmesinden dolayı son yıllarda tekstil atıksularının arıtılmasında kullanılan bütün arıtma teknolojileri renk giderimi üzerine yoğunlaşmıştır.

Tez çalışmasında konu edilen boyalar, pamuklu tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanıldığından, bu bölümde bir pamuklu tekstil işletmesinin işlem basamaklarından bahsedilecektir.

2.4.1 Pamuklu Tekstil İşletmesinin İşlem Basamakları

Reaktif boyalar, pamuklu tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanıldığından, bu bölümde pamuklu tekstil işletmesinin önemli işlem basamakları incelenmiştir.

Pamuk tek hücreli bir lif olup yetiştiği bölgeye göre 75 mm uzunluğa ve 6 ile 0,025 mm kalınlığa kadar bulunur. Pamuk lifinin kesiti incelendiğinde, iç içe halkalardan meydana geldiği görülür. Pamuğun kimyasal bileşimi ise Şekil 2.4' te gösterilmiştir.

Çizelge 2. 4 Pamuğun kimyasal bileşimi

Bileşim	%
Selüloz	88-96
Pektin	0-1,2
Kül	0,7-1,0
Mum ve yağlar	0,4-1,0
Proteinler	1,1-1,9
Diğer organik bileşikler	0,5-2,0

Ham lifler ürün durumuna gelinceye kadar birçok önemli üretim basamaklarından geçmektedir. İplik yapma, haşılama, dokuma ve terbiye işlemleri bu basamakların en önemlileridir. Bunlardan iplik yapma ve dokuma kuru işlemler olduğundan konumuz dışında kalmaktadır. Dokumaya hazırlık bölümünde yapılan haşılamanın dışında bütün yaş işlemler terbiye bölümünde yapılmaktadır. Terbiye bölümündeki işlemleri yapılış sırasına göre üç grupta incelemek mümkündür.

1. Ön terbiye (haşıl sökme, yakma, pişirme, kasar, merserizasyon gibi)
2. Boyama
3. Bitirme

- a. Apre ve yüksek terbiye gibi kimyasal bitirme işlemleri.
- b. Kesme, kalandırlama, şarbonlama, sanforizasyon gibi mekanik bitirme işlemleri.

Bir kimyasal terbiye işlemi genellikle üç kısımdan meydana gelmektedir:

- a. Kimyasal maddenin tekstil malzemesi üzerine aktarılması (Bu işlem sonunda kalan atıklar ve kullanılan aletlerin temizlenmesinden meydana gelen atık su, işletmenin atık sularına karışmaktadır).
- b. Yıkama, durulama (Bu işlem sırasında tekstil malzemesi üzerindeki kirler ve yıkama için kullanılan maddelerin artıkları işletmenin atık suyuna karışmaktadır).
- c. Kurutma: Pamuğun terbiyesinden kumaş haline gelinceye kadar geçirdiği işlemlerden önemli olanlar aşağıdaki alt bölümlerde kısaca açıklanmıştır.

2.4.1.1 İplik Yapma, Haşılama ve Dokuma

Pamuk liflerinden istenilen kalitede iplikler üretilerek bu ipliklerin mekanik zorlamalar karşısında kolayca kopmasını engellemek amacıyla haşılama işlemi uygulanır. Haşıl maddesi olarak daha çok nişasta kullanılır. Nişastadan başka karboksimetil selüloz veya sentetik polivinil alkol ve poliakrilik asit gibi haşıl maddeleri de kullanılmaktadır. Haşılamada atıksu, haşılama makinalarının temizlenmesinden ileri gelir.

2.4.1.2 Yakma

Bu basamakta ham kumaş birçok gaz alevi üzerinden hızlı bir şekilde geçirilerek yüzeyindeki dik duran tüylerin yakılması sağlanır. Yangın tehlikesini önlemek için yakma kısmının sonuna kıvılcım söndürücüler eklenmiştir. Burada ara sıra su banyosunun boşaltılması sonucunda atık su meydana gelir.

2.4.1.3 Haşıl Sökme

Patates haşılı veya nişasta özelliğindeki diğer haşıl maddeleri yıkamayla kumaştan ayrılmaz. Haşılı ürün bir tankta haşıl çıkarıcı maddeler (diastafor gibi) birkaç saat işleme tabi tutulur.

Bu arada haşıl maddeleri enzimlerin tesiri ile parçalanarak suda kolayca çözünürler. İyi bir durulama neticesinde kumaştan uzaklaşabilecek hale gelirler. Nişasta özelliği de

olmayan haşıl maddeleri genellikle suda çözünebilir maddelerdir. Kumaş çok kuvvetli bir yıkamayla haşıldan kurtulur. Bu yıkama sonucunda haşıl çıkarma atık suyu oluşur.

2.4.1.4 Pişirme

Haşıl çıkarmadan sonra ham kumaş genellikle kalevilerle işleme tabi tutularak pamuk liflerinde bulunan yağ, mum, protein, pektin gibi yabancı maddelerle pamukların toplanması sırasında karışmış olan yaprak ve koza artıkları, pamuğun çırpılması sırası da karışmış olan çekirdek kabuğu atıkları gibi kirlilikler kumaştan uzaklaştırılır. Bu kirlilikler ve pişirme sırasında kullanılan sudkostik, soda ve yardımcı madde artıklarıyla, kumaşın nötrleştirilmesi için yapılan asitli durulama artıkları pişirme işleminden gelen atıksuyu oluşturur.

2.4.1.5 Kasar (Ağartma)

Her pamuk lifinde pamuğa hafif sarı – kahverengi renk veren doğal boya maddesi bulunmaktadır. Bu renkler kasarla giderilir.

Birçok kasarlama yöntemi vardır: Klorlu kasar, peroksit veya oksijen kasarı, klorür kasarı ve nadiren redüksiyon ağartması gibi. İlk üç yöntemde renkler oksidasyonla giderilir. Redüksiyon ağartmasında hidrosülfid gibi maddeler kullanılarak renkler yalnızca bir aşağı oksidasyon kademesine geçirilir böylece renk özelliği kaybolur.

Ağartmada sertliği giderilmiş, demir ve mangan içermeyen sular kullanılır. Yalnız peroksit ağartmasında da sert suların kullanılması istenir. Kuvvetli şekilde yıkamayla ürün, içerisindeki kimyasal maddelerden ve kirliliğinden ayrılır.

Hidrojen peroksit ve klorla ağartmadan gelen atık su bazik özellik, redüksiyon ağartmasından gelen atıksu ise asidik özellik gösterir. Bu atıksuyun arıtılmasında yüksek alkalilik bulunması durumunda, asitli ağartmadan gelen atıksu kullanılarak atık suyun dengelemesi artımı kolaylaştıracaktır. Hidrojen peroksit, kasarı atıklar ise indirgeyici özellikler gösterebilir.

2.4.1.6 Merseze Etme

Pamuk lifi sudkostikle (NaOH) temas ettiğinde şişerek uzunlamasına olan doğrultuda büzülür. Eğer bu kimyasal etki ile meydana gelen büzülme makine yardımıyla düzeltilirse ve gerilirse, bu işleme merseze etme (mersezeasyon) denir.

Merserizasyonda esas; pamuklu iplik veya kumaşın kuvvetli sudkostik ile işleme tabi tutulması esnasında gerilmesi ve çekilmesidir.

Üretimdeki ham kumaş veya bez merserizasyon makinesinde uzunlamasına bastırma merdaneleri, enine ise esnek silindirler yardımıyla gerdirilir. Daha sonra bazık olan merserizasyon sıvısından geçirilir. Makinenin ikinci kısmında kumaş buhar veya su yardımıyla üzerindeki merserizasyon sıvısından ayrılır. Bu ayırma iki ayrı kısımda yapılmakta olup birinci kısımdaki durulama sonunda akan ve oldukça fazla sudkostik içeren durulama suyu toplanarak içindeki sudkostik yeniden değerlendirilir, ikinci kısımda bulunan ve az miktarda sudkostik içeren durulama suyu ise işletme atıklarına karışır. Aynı şekilde kumaş üzerindeki sudkostik atıkların nötrleştirmek için yapılan asitli durulamanın atıkları da işletme atık sularına karışır. Merserizasyon makinesinde, kumaş merserizasyon sıvısından su buharı yardımıyla da ayrılabilir.

Merserizasyon sıvısı olarak genellikle % 25' lik sudkostik çözeltisi kullanılmaktadır. Merserizasyon sırasında merserizasyon sıvısı yavaş yavaş organik maddeler ve havadaki CO₂'nin tesiri altında kalmaktadır. Bu nedenle devamlı olarak NaOH ilave edilir ve NaOH derişimi uygun olarak tutulur. Belli bir zaman sonra NaOH çözeltisinin kullanılması zor olmaktadır. Bu kirlilik NaOH' ten bir ayırıcı yardımıyla ayrılır. Bu esnada meydana gelen atıksu fabrikanın diğer atıksularna karışır.

2.4.1.7 Boyama

Boyama difüzyon, adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyonlarla gerçekleşmektedir. Boyamada boya molekülleri moleküler bir hareket yaparak şişmiş liflerin dış kısmından iç kısmına doğru difüzlenmektedir. Daha sonra iç kısımlardaki selüloz moleküllerine çeşitli çekim kuvvetleriyle bağlanır. Büyük boyar madde molekülleri difüzyonla lifin içine giremez, lifin dış kısmına tutunmaktadır. Yeni boya maddeleri selülozla reaksiyona girerek kimyasal bağ meydana getirmektedir. Boyama kısmından gelen atık su, artık boyar maddeleri ve kullanılan diğer kimyasal maddeleri içermektedir.

2.4.1.8 Basma

Boyama işleminde kumaşın tümü boyanmaktadır. Basmada ise istenilen belirli bir desen boyama yardımıyla oluşturulur. Sıvı halindeki bileşiklerin basılma işleminde kullanılmasında iplik ve dokuma boşluklarının kapiler etkisi ile tam kesin olarak

sınırlandırılmış şekiller ve renkli yüzeyler oluşturulmadığından; boyalar bazı kimyasal maddeler (pat) yardımıyla kıvamlaştırılıp basılmaktadır. Patı oluşturmakta genellikle nişasta, arap zımkı, keçi boynuzu, alginatlar ve gazyağı kullanılır. Boyar maddeyi içeren pat ya rulo basması veya film basması metoduna göre kumaşa aktarılır.

Rulo basmasında aktarma silindirleri boyayı boya küvetinden almakta ve basma silindirlerine taşımaktadır. Rakle fazla olan boyayı basma silindirinden uzaklaştırmaktadır. Yalnız gravürler üzerindeki boyar madde kumaşa basılmaktadır. Basılan kumaş baskı kısmından bir taşıma bandı yardımıyla uzaklaştırılır ve buradan kurutma kısmına gönderilir. Burada pat içeren ürün hava ile kurutulur ve böylece basılmış kumaşa, desenin bozulması ve bulaşması tehlikesi ortadan kalkar.

Boyamada kullanılan birçok boyar madde basmada da kullanılabilir. Küp boyar maddeler buharlama işleminde redüksiyon maddelerinin, baz ve sıcaklığın tesiri altında suda çözünabilir hale dönüşerek lif tarafından emilen leuko (renksiz) şekline geçer. Buhardan sonra leuko şekli oksitleyici maddelerle işleme tabi tutularak su tarafından çözilemeyen boya haline geri oksitlenir. En sonunda kumaştan patı ve kimyasal maddeleri uzaklaştırmak için yıkanır. Bunun sonucunda bütün pat, kullanılan kimyasal maddeler ve lif tarafından bağlanmayan boya maddeleri işletme atık suyuna karışır.

2.4.1.9 Apre ve Diğer Bitirme İşlemleri

Apre sonucunda tekstil ürünleri satılabilir duruma gelir ve güzel görünüm kazanır. Ürün ya geçici olan bir dış görünüm kazanır veya yapısı devamlı olacak şekilde değiştirilir. Apre kumaşa daha fazla parlaklık, dolgunluk, ağırlık ve sertlik kazandırır. Ayrıca özel bitirme işlemleriyle kumaş buruşmaz, çekmez, su geçirmez, zor yanan hale getirilir. Ürün apre işleminden sonra bir daha yıkanmaz ve durulanmaz. İşletme atık suyuna yalnız flotte hazırlama kaplarının boşaltılması, yıkanması ve ayrıca makinelerin temizlenmesi sonucu apre flottesini atık suları gider.

Bazı özel bitirme işlemlerinden sonra kumaşın yıkanması ve bazı işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Bu durumda atık su miktarı da artacaktır.

2.4.2 Tekstil Atık Sularının Zararlı Etkileri

Tekstil endüstrilerinden alıcı ortama verilen boyama atıkları alıcı suyun renginin değişmesine, boyalı gelmesine neden olurlar. Kullanılan boyaya göre bitki ve hayvan

yaşamı üzerine toksik etki yaparlar, nehrin kendi kendini arıtma kapasitesini (özümleme kapasitesi) engellerler. Çizelge 2.5' de tekstil atıksularının ortalama özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2. 5 Tekstil atıksuları ortalama özellikleri

Tip	BOİ (mg/L)	KOİ (mg/L)	pH	Askıda katı madde (mg/L)	Sıcaklık (°C)	Yağ (mg/L)	İletkenlik (µS)
Yüksek	500	1500	10	250	28	50	2900
Orta	270	970	9	197	28	21	2500
Düşük	100	460	10	91	31	10	2100

2.4.2.1 Renk

Dinlenme amacıyla yararlanılan ve içme suyunun sağlandığı sularda renk genellikle estetik yönden istenmez. Balıklar ve suda yaşayan diğer canlılar için koyu renkli sular güneş ışınlarının geçişini engellediğinden zararlıdır. Güneş ışınlarının geçişi engellenince fotosentez yavaşlar, buna bağlı olarak çözünmüş oksijen seviyesi düşer ve suda yaşayan canlılar arasındaki denge bozulur.

2.4.2.2 Koku ve Tat

Atık sulardaki koku genellikle çözünmüş gazlar ve uçucu organik bileşiklerden ileri gelir. Atık sulardaki belirli anorganik ve organik bileşikler sudaki balık ve diğer canlılarda karakteristik ve hoş gitmeyen bir tat meydana getirirler.

2.4.2.3 Çözünmüş Oksijen, Sıcaklık ve pH

Çözünmüş oksijen, havalı ortamda yaşayan mikroorganizmaların yaşayabilmeleri için olduğu gibi havalı ortamda yaşayan diğer canlılar için de gereklidir. Oksijenin suda çözünürlüğü sıcaklıkla azalır, basınçla artar. Oksijen kullanan biyokimyasal tepkimelerin hızı artan sıcaklıkla arttığından, çözünmüş oksijen düzeyi yaz aylarında daha da önem kazanır.

Atıksuyun sıcaklığı su kaynaklarının sıcaklığından genellikle daha yüksektir. Suyun özgül ısısı havadan çok daha yüksek olduğundan gözlenen atık su sıcaklıkları, yılın çoğu zamanlarında yerel hava sıcaklıklarından daha yüksektir ve sadece en sıcak yaz aylarında biraz daha düşüktür.

Döküldüğü su ortamında 1,5 °C' lik değişiklik meydana getiren atıksular canlı yaşamının dengesini bozar. Yüksek sıcaklık farklılığı suların döküldüğü kanallarda da tahribat yapar. Suyun sıcaklığı; denizdeki yaşama, kimyasal reaksiyonlara ve reaksiyon hızlarına önemli ölçüde etki ettiğinden çok önemli bir parametredir.

Hidrojen iyonu derişimi ile ilgili olan pH değeri, doğal sular ve atıksularda önemli bir kalite parametresidir. Çoğu biyolojik yaşam türleri için uygun pH aralığı dar ve kritiktir. Türkiye'de sulara boşaltılacak atıklar için verilen pH aralığı 6,0-9,0'dur.

2.4.2.4 Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı

Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), havalı ortamda bakterilerin organik maddeleri parçalayarak kararlılaştırmaları için gereken oksijen miktarıdır.

Atık sularda BOİ meydana getiren maddeler, havalı ortamda yaşayan mikroorganizmalar tarafından parçalanabilen organik maddeler, anorganik ve organik formdaki oksitlenebilen azot, demir (II), sülfür ve sülfid gibi indirgeyici iyonlardır. Balıkların ve suda yaşayan diğer organizmaların yaşamlarını devam ettirebilmek için belirli derişimlerde oksijene ihtiyaçları vardır. Yüksek derişimlerde parçalanabilen organik maddeler içeren atık sular bakteriler tarafından kullanılırken yüzeysel sudaki oksijenin azalmasına ve oksijensiz yaşayamayan canlı hayatın sona ermesine neden olur. Ortamdaki oksijenin kaybolması ile havasız çürüme başlar ve etrafa rahatsız edici kokular yayılır.

Biyolojik atık su arıtım tesislerine giren ham atıksuda BOİ' nin artması, bakteriyel aktivitenin ve oksijen ihtiyacının artmasını gerektirir. Bu durum tesisin boyutlarının büyük olmasına sebep olur. Bu ise hem ilk tesis hem de işletme masraflarını artırır.

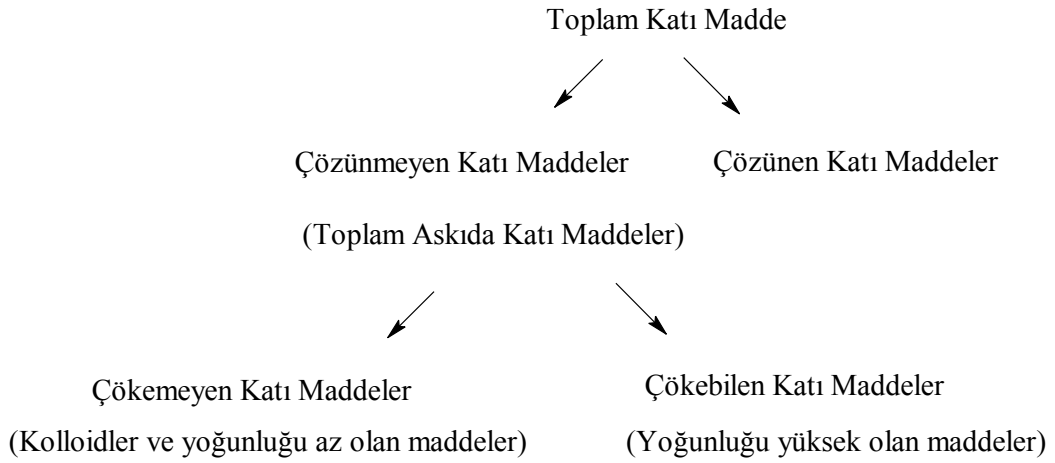
2.4.2.5 Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), atık suların kirlilik derecesini belirlemede kullanılan önemli bir parametredir. BOİ gibi, ancak ondan farklı olarak yükseltgenebilen organik ve organik maddelerin biyokimyasal tepkimelerle değil redoks tepkimeleriyle yükseltgenmesi esasına dayanır. Biyokimyasal yükseltgenmenin bazı organik maddelerde çok hızlı olmasına karşın diğer bazı maddelerde çok yavaş olması mümkündür. Buna karşılık kimyasal yükseltgenmede, maddenin biyolojik olarak ayrışıp ayrışmadığına bakılmaz.

Yükseltgen ortamda organik maddelerdeki karbon, artı dört değerliğe yükseltgenerek karbondioksit'e dönüşür. KOİ deneyinde biyolojik yollarla ayrışabilen veya ayrışamayan organik ve anorganik maddelerin ayırt edilebilmesinin olanaksızlığı, bu parametre için en büyük sakıncadır. KOİ değerleri BOİ değerlerinden daha yüksektir.

2.4.2.6 Toplam, Askıda ve Çökebilen Katı Maddeler

Sudaki veya atıksudaki askıda ve çözünmüş olan maddelerin uçucu olmayanları katı maddeler olarak adlandırılır. Buharlaştırma işleminden ve 103 – 105 °C kurutulduktan sonra geride kalan maddeler toplam katı madde (veya buharlaştırma kalıntısı) olarak adlandırılır ve bunlar aşağıda verilmiş olan Şekil 2.3' deki gibi sınıflandırılabilir:



Şekil 2. 3 Buharlaştırma işleminden sonra kalan katı maddeler

Askıda katı madde atık suda filtre üstünde kalan maddelerin kurutulup tartılmasıyla bulunur. Atık sularda askıda katı madde tayini oldukça önemlidir. Arıtım tesisi çıkışında askıda madde derişiminin belli bir limit değeri aşmasına izin verilmez. Çünkü alıcı su ortamlarında çökelmelere, fazla miktarda dip çamuru oluşumuna neden olur.

Askıda maddeler döküldüğü su ortamındaki ışık geçişini engeller, fotosentez ile oksijen azaltır ve rahatsız edici koku meydana getirerek bozunmaya başlar.

2.4.2.7 Yağ ve Gres

Sıvı yağlar, hayvansal yağlar, mumlar ve yağ asitleri evsel atık sularda yağ ve gres olarak sınıflandırılan esas bileşiklerdir. Endüstriyel atık sular bu gruba girenlerden başka bileşikler de içerebilir.

Yağ ve gresler, suların estetik görüşünü bozar. Su yüzeyinde bir film tabakası meydana geldiğinde oksijen aktarımına ve fotosenteze engel olur. Su ortamındaki alg, plankton ve diğer mikroorganizmaları tahrip eder. Sahildeki bitki örtüsüne de önemli ölçüde zarar verir. Bazı balık türleri ve su kuşları için de zararlıdır. Yüzeyde fazla miktarda biriktiğinde yangın tehlikesi meydana getirir.

Tesislerde kolay temizlenmeyen artıklar bırakır ve cihazlarda arızalar meydana getirir.

2.4.2.8 Azotlu Bileşikler

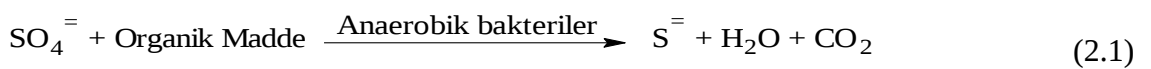
Yüzeysel sular ve atık sularda bulunan organik ve anorganik azotlu bileşiklerin ölçümü önemlidir. NO_3^- iyonlarının sularda fazla miktarda bulunmasının, suyu içen toplumlardaki bebekler arasında kalp ve dolaşım bozukluklarına neden olduğu ileri sürülmektedir.

Diğer taraftan atık sularla atılıp ve yüzeysel sulara karışan azotlu maddeler, karbon ve fosfor gibi genelde aynı kaynaklı sayılabilecek diğer besleyici maddelerle birlikte, bu su ortamlarında aşırı beslenme ile ilgili “ötrifikasyon “ olayına neden olur. Göl ve benzeri yerlerde ortaya çıkan bu olayda su bitkilerinin, alglerin ve mikroorganizmaların aşırı üremeleri ve daha sonra ölüp dibe çökmeleri ile dip çamuru sürekli yükselerek bataklıklar oluşur.

2.4.2.9 Kükürtlü Bileşikler

Kükürt kısmen organik yapıya girebilmesi, onun dışında doğal çevrimde en çok anorganik durumda yer alan bir elementtir. Sularda az miktarda sülfür ve daha çok miktarda da sülfat halinde bulunabilir. Özellikle anaerobik ayrışma sonunda indirgenen kükürt, ikinci aşamada kötü kokulu ve zehirli bir gaz olan H_2S 'e dönüşür.

Aynı zamanda suda çözünmüş halde de bulunan H_2S gazı, aşağıdaki dengeye göre suyun pH'ını düşüreceğinden, tam dolu akmayan beton kanalizasyon borularında korozyona neden olur.



Organik madde yönünden zengin birtakım da, oksijen ve nitrat bulunmuyorsa anaerobik bakteriler yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi sülfat iyonunu parçalayarak oksijeninden yararlanır. Bu arada kükürt sülfür haline indirgenir. Oluşan S^{2-} sudaki protonlarla bir denge reaksiyonu olan ikinci reaksiyonu meydana getirir. Borunun su bulmayan kısmında yoğunlaşan su buharında çözünen H_2S , kükürt oksitleyen aerobik bazı bakteriler tarafından reaksiyonların tersine,



halinde sülfürik asite oksitlenir. Bu ise kuvvetli bir asit olan H_2SO_4 'in bütün borulara etkileyip, borunun içten korozyona uğrayıp incelmesine yol açar. Korozyon bölgesinin özellikle en üstteki kısımda oluşu sülfür oksitleyen bakterilerin en çok burada yerleşme imkanı bulmaları nedeniyledir. Çünkü atık su akımı ile bakteri kolonilerinin en az sürüklenme olasılığı bu üst kısımda mevcuttur. Bu olaya taç korozyonu adı verilir.

2.4.2.10 Zehirlilik Seyrelme Faktörü

Çevre sularına dökülen sanayi atıkları ve her türlü çöpün zehirlilik ve hastalık yapıcı etkilerini ortaya çıkarmak amacıyla bir çok çalışmalar yapılmaktadır.

Çevre sularında yaşayan canlılardan özellikle balıklar bazı hastalıklara yakalanmakta veya zehirlenmelerle karşı karşıya kalmaktadır. Deri ülseri, yüzgeç tahribatı, iskelet bozulması bulaşıcı parazitsel hastalıklar daha yaygın olmakla birlikte, dokular ve metabolizmada meydana gelen bozulmalar gibi etkileri görmemezlikten gelmek mümkün değildir. Bu hastalık ve zehirlenmelerde sanayi atıklarının rolü büyüktür. Bu nedenle toksik etkinin ölçülmesi, sorunun derecesi ve alınan teknik önlemlerin yeterliliği bakımından oldukça önemlidir. Bu amaçla su kirliliğinde balıklarla yapılan deneysel çalışmalar (balık biyodeneyle) bu konuyla ilgili bazı parametrelerin kullanılmasını zorunlu kılmıştır. Yaygın şekilde kullanılan parametrelerden birisi tolerans limiti diğeri ise zehirlilik seyrelme faktörüdür. Tolerans limiti balıkların % 50' sini öldüren derişim olarak tanımlanır.

Zehirlilik seyrelme faktörü atık suda yapılan biyodeneyle tüm test balıklarının canlı kaldığı en küçük seyrelme değeri olarak tanımlanır.

2.4.2.11 Serbest Klor

Klor, su ve atık su arıtımında hem yükseltgen hem de dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Yükseltgen olarak sularda tat, koku ve renk giderilmesinde, doğal sularda Fe(II) ve Mn(II) yükseltgenmesinde, endüstriyel atık sularda siyanür yükseltgenmesinde ve evsel atıksularda ise koku kontrolü, sülfür yükseltgenmesi, amonyak giderimi ve dezenfeksiyon için kullanılır. Dezenfeksiyon amacıyla klor içme sularında ve atıksularla uygulanmaktadır, ayrıca soğutucularda ve endüstriyel soğutma kulelerinde, yüzme havuzlarında yosunlanmayı ve kirlenmeyi önlemekte kullanılmaktadır.

Seçimli dezenfeksiyon adı verilen yöntemde klor aktif çamur ünitelerinde bazı mikroorganizmaların giderilmesinde de uygulanır. Klor çeşitli şekillerde uygulanmakla beraber en çok gaz olarak uygulanmaktadır. Ayrıca sodyum hipoklorit ve kalsiyum hipoklorit gibi hipokloröz asit tuzları da kullanılabilir.

Klor suda aşağıdaki denklemlere göre çözünür ve su ile reaksiyona girer. Bu reaksiyonda klor atomlarından biri +1' e yükseltgenirken diğeri -1' e indirgenir.



İkinci denklemde görüldüğü gibi çözünmüş klor gazı ile suyun reaksiyonundan oluşan HCl kuvvetli bir asittir ve suda tamamen iyonlarına ayrışır; halbuki HOCl zayıf asittir ve aşağıdaki denge reaksiyonuna göre iyonlaşır.



Suyun klor ihtiyacı, klorun suda çeşitli reaksiyonlarla tüketilmesinden ileri gelmektedir. Bu reaksiyonlar güneş enerjisi ile klorun bozulması, anorganik türlerle ve amonyakla reaksiyonlar ve organik maddelerle reaksiyonlar şeklinde gruplandırılabilir.

2.4.2.12 Toplam Krom

Krom; alaşım, katalizör, krom oksit, deri, kaplama ve krom tuzları endüstrilerinde kullanılır. İçme sularında belirtilen sınırları aştığında, deri hastalıklarına ve karaciğer bozukluklarına yol açar [44].

2.5 Tekstil Atık Suları Arıtım Yöntemleri

Boyar madde, pigment, plastik ürünleri, tarım kimyasalları vb. üretiminde katyonik yüzey aktif maddelerin kullanılması insan sağlığına zarar vermekte ve dolayısıyla atık sulardan katyonik yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılması önem kazanmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu, biyosorpsiyon ve ultrafiltrasyon gibi daha karmaşık yöntemler, pahalı ve yüksek derişimlerdeki kirlilikler için yetersiz kalmaktadır. Bütün bu yöntemlerin, iyon uzaklaştırmadaki yetersizliği, yüksek enerji gereksinimi ve toksik yağ veya sonradan uzaklaştırılması gereken atık ürünlerin oluşumu gibi önemli dezavantajları vardır.

Asit ve reaktif boyar maddeleri gibi suda çözünen boyaların, karmaşık yapıları, yüksek çözünürlükleri ve biyokararlılıkları nedeniyle, bilinen biyolojik işlemlerle uzaklaştırılmaları zor olmaktadır. Bilinen fizikokimyasal yöntemler de çoğu zaman yetersiz kalmaktadır.

2.5.1 Kimyasal Yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılmasının en büyük avantajı, atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin, kullanılan kimyasal maddelerde veya uygulanan dozda yapılan değişikliklere kolayca tolerans gösterebilmesidir. Yaygın olarak bilinen kimyasal yöntemler; yükseltgenme, kimyasal flokülasyon ve çöktürme, cucurbitüril ile arıttırır.

2.5.1.1 Yükseltgenme

Yükseltgenme yöntemleri, serbest radikallerin oluşumuna dayanır. Kirliliğe neden olan molekülleri tamamen mineralize etmek ve daha sonra biyolojik süreçlerde kullanabilmek amacıyla daha zararsız ve daha küçük zincirli bileşikler haline getirmek için kullanılan yöntemlerdir. Başlıca yükseltgenme yöntemleri, H₂O₂ ve Fenton ayıracı ile yükseltgenme, ozon ile yükseltgenme, fotokatalitik yükseltgenme, NaOCl ile yükseltgenme ve elektrokimyasal yöntemdir.

a) H_2O_2 -Fe (II) Tuzları (Fenton Ayırıcı) ile Yükseltgenme

Toksik ve biyolojik olarak uzaklaştırılması zor olan bileşiklerin gideriminde arıtma yetersiz kaldığı için bunun yerine, Fenton ayırıcı ile yükseltgenme tercih edilmektedir. Fenton ayırıcı, asidik ortamda H_2O_2 ile birleşmiş Fe^{+2} tuzlarının



reaksiyonu ile oluşmakta ve reaksiyon sonucunda hidroksil radikalleri elde edilmektedir. Kimyasal yükseltgenme işlemlerinde yüksek KOİ giderimi gerektiğinde Fenton ayırıcı kullanılmaktadır. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalarda bulunan ağır metaller de bu ayıraç ile çöktürülebilmektedir. Yöntemin dezavantajı ise atık sudaki kirleticilerin çamura geçmesiyle çamur sorununun ortaya çıkmasıdır.

b) Ozonlama

Ozonlama, diğer yükseltgenme yöntemlerine göre bazı avantajlara sahiptir. Bunlar;

- Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlamayla azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atık sularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, vat boyar maddesi içeren atık sularda renk giderimi % 50 ile sınırlı kalmaktadır.
- Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamaktadır.
- Yüksek kararsızlığından dolayı oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon, aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atık sulardaki yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer maddelerin giderilmesinde rol oynamaktadır.
- Ozonlama, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkili olmaktadır.
- Boya içeren atık sulara uygulanan miktar toplam renge bağlı olup, giderilecek KOİ, bir kalıntı, çamur veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır.
- Ozon gaz durumunda uygulanabilir olduğu için diğer bazı yöntemlerin aksine bu yöntemde atık çamur oluşumu gözlenmemektedir.

- Boyar maddelerdeki kromofor gruplara ait konjuge çift bağlar kırıldığında oluşan daha küçük moleküler hem renkte azalmaya neden olabilmekte, hem de atık suyun kanserojen veya toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama, ek bir arıtım yöntemi olarak da uygulanabilmektedir.
- Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız belirleyici basamak, ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atık suların ozonlama yöntemiyle arıtılmasında ozon transfer hızı, başlangıç boya derişimine, uygulanan ozon miktarına ve sıcaklığa bağlı olmaktadır. Ozonlama sonucu KOİ % 27 ile % 87 oranında azalabilmekte ve atık suyun biyolojik parçalanabilirliği ise 11 ile 66 kez artabilmektedir.

Ozonlamanın bu gibi avantajlarının yanı sıra, yarılanma süresinin kısa (20 dk) olması, bazik koşullarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık su pH' sınır denetleme zorluğu ve buna bağlı olarak ozonlamanın sürekli olmasından dolayı maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

c) *Fotokatalitik Yükseltgenme*

Bu yöntemde boyar madde molekülleri, H₂O₂ varlığında UV ışını ile CO₂ ve H₂O' a dönüştürülmektedir. Parçalanma UV ışınının H₂O₂' yi aktive ederek yüksek derişimlerde iki hidroksil radikali oluşturulmasıyla gerçekleşmektedir. Burada, UV ışını, H₂O₂' i aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlamaktadır.



Böylece organik maddenin kimyasal yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Fotokimyasal yöntemlerde UV ışını genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Bunun yanı sıra son yıllarda lazer destekli fotokimyasal arıtım da önerilmektedir.

Bu yöntemle boyarmaddenin giderim hızı; UV ışınının şiddetine, atıksuyun pH' sına, boyarmaddenin yapısına ve boya banyosunun bileşimine bağlı olmaktadır. Genellikle, pH 7 ve UV ışın şiddeti yüksek olduğunda, değişik boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda H₂O₂ uygulandığında ve boya banyosu, yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi gerçekleşmektedir. Boyar madde içeren atık suların fotokimyasal yöntemle arıtılmasının en büyük avantajları, atık çamur

oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organik maddelerin önemle derecede azaltabilmesidir.

d) Sodyum Hipoklorit (NaOCl) İle Yükseltgenme

Bu yöntemde, klor boyarmadde molekülünün amino grubuna etki ederek azo bağının kırılmasına yol açmaktadır. Klor derişiminin artışına paralel olarak renk giderimi de artmaktadır. Sodyum hipokloritle renk giderimi asit ve doğrudan boyalar için kısa sürede iyi sonuç vermekte, reaktif boyaların arıtımında ise etkili bir renk giderimi için daha uzun zamana gereksinim duyulmaktadır. Metal-kompleks boya çözeltileri, NaOCl ile arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken, dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleştirilmemektedir.

Son yıllarda çevre üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı giderek azalmaktadır.

e) Elektrokimyasal Yöntem

Bu yöntem 1990' ların başında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olmaktadır. Katotta yük, reaktanlar tarafından geçerek reaktif türleri indirgemektedir. Anotta ise yük, reaktif türlerin elektroda geçerek bunların yükseltgenmelerine neden olmaktadır. Yükseltgenme durumundaki değişimler, bunların kimyasal özelliklerinin ve yapılarının değişmesine yol açmaktadır. Bu yöntem; kimyasal madde tüketiminin az olması veya hiç kullanılmaması, çamur oluşumunun gözlenmemesi, renk gideriminde oldukça etkili bir yöntem olması ve kirliliğe neden olan dirençli maddelerin parçalanmasında da yüksek verim elde edilmesi gibi avantajlara sahiptir.

Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde H_2O ve CO_2 ' ye yükseltgenmektedir. Önceleri anot olarak genellikle grafit kullanılırken, son yıllarda yapılan çalışmalar, elektro-yükseltgenme için ince tabaka halinde soy metallerle (platin, rutenyum vb.) kaplanmış titanyum elektrotların kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Böylece KOİ, BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) ve renkteki azalmanın % 80' leri aştığı bulunmuştur. Ayrıca, fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin de verimi belirgin olarak arttırdığı gözlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Blue 19 boyar maddesinin rengi

tamamen giderilmiş ve % 50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Bununla beraber, tekstil atık sularının elektrokimyasal arıtım sürecinde oluşan klorlu organik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olması, yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya yol açması ve kullanılan elektriğin maliyeti yöntemin en büyük dezavantajlarıdır.

2.5.1.2 Kimyasal Flokülasyon ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde flokülasyon ve çöktürme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler, $[Al_2(SO_4)_3, FeCl_3, FeSO_4, \text{kireç, v.b.}]$ aracılığıyla oluşan flokleşme ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilebilmektedir. Kimyasal çöktürmede uygun kimyasal madde miktarıyla, orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağladığı ve kullanılan kimyasallar arasında $Al_2(SO_4)_3$ ' in daha etkili olduğu görülmüştür. Bu yöntemde, özellikle flokleşme maddeleri ve oluşan çamurun giderimi gibi sorunlar maliyeti arttırmaktadır.

2.5.1.3 Curcumbutiril ile Arıtım

Cucurbutiril, glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Adındaki uril bu bileşiğin üremonomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyar maddeleri için oldukça iyi bir sorspsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbutirilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmekte olup, reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise renk gideriminin hidrofobik etkileşimlere veya çözünmez cucurbutiril-boya-kasyon yığışmalarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir işlem için sabit yataklı sorspsiyon filtrelerine gereksinim duyulmaktadır. Böylece adsorbanın yıkanması ve cucurbutirilin, katyonların varlığında bozunması engellenebilmektedir. Çoğu kimyasal yöntemde olduğu gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj yüksek maliyettir.

2.5.2 Fiziksel Yöntemler

2.5.2.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; tekstil atıksularının arıtımında, özellikle de boyaların, pigmentlerin ve diğer renklendiricilerin uzaklaştırılmasında, aynı zamanda BOİ denetiminde oldukça

etkili ve ekonomik bir yöntemdir. Aktif karbon, inorganik oksitler, doğal adsorbanlar (örneğin; kil ve kil mineralleri, selülozik maddeler, kitin ve kitosan, vb.) yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır. Özellikle aktif karbon adsorpsiyonu oldukça etkili ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Ekonomik olması, kolay uygulanabilir olması ve genellikle doğal adsorbanların kullanılması gibi nedenlerden dolayı, son yıllarda adsorpsiyon yöntemi ile atıksu arıtımı üzerine yapılan çalışmalar gittikçe artmaktadır. Sabah ve arkadaşları sepiyolit gibi doğal kil minarelerin atıksulardan katyonik yüzey aktif maddelerin arıtımında diğer arıtım yöntemlerine üstünlük sağladığını öne sürmüşlerdir. Harris ve arkadaşları poliaromatik boyalarında bulunduğu 23 organik boyanın kaolinite ve aluminaya adsorpsiyonunu incelemişler, kaolinitin daha iyi bir adsorban olduğunu belirtmişlerdir. Arvanitoyannis ve arkadaşları ise, boyar madde içeren atıkların farklı bentonitler üzerine adsorpsiyonuna pH etkisini incelemiş ve boya türüne göre ortam pH'sının önemine değinmişlerdir [48].

2.5.2.2 Membran Filtrasyonu

Bu yöntemle boya, sürekli olarak arıtılabilmekte, deriştirilebilmekte ve atık sudan ayrılabilir. Diğer yöntemlere göre bu yöntemin en önemli üstünlüğü sistemin; sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasala, çevreye ve bakteriyel aktiviteye karşı direnç gösterebilmesidir. Ters ozmoz membranları, çoğu iyonik türler için % 90' ının üzerinde verim ve yüksek kalitede bir geçirgenlik sağlamaktadır. Bu yöntemle boya banyolarının çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar, tek bir basamakta giderilebilmektedir. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters ozmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları ise yüzeylerin negatif yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Buna göre, çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre daha sıkı tutulmaktadır. Membranların bu özelliğine bağlı olarak boyalı atık sularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasallar membranlardan geçebilmektedir. Membran filtrasyonu ile düşük derişimlerde boyar maddeler içeren tekstil atık sularının arıtılarak, su tesise geri kazandırılabilir. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürememektedir. Yöntemin diğer dezavantajları ise, ayırmadan sonra derişik atık elde edilmesi, maliyetinin yüksek olması, membranın tıkanması olasılığının olması ve rejenerasyon gerektirmesidir.

2.5.2.3 İyon Değişimi

Boyama işlemi sırasında özellikle reaktif boyalar, liflere kovalent bağlarla tutundukları için bunlar, adsorpsiyon gibi basit yöntemlerle uzaklaştırılamamaktadırlar. Ayrıca selüloz gibi adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbanlar için rejenerasyon gerçekleştirilememektedir. Bu tür boya ve adsorbanlar için iyon değiştirici reçinelerin kullanımı daha etkin olmaktadır. Aynı zamanda bu reçinelerin çeşitli yöntemlerle rejenerasyonu da gerçekleştirilebilmektedir. İyon değişimi yönteminde, boyar madde içeren atık su sürekli olarak iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilerek hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Ancak kullanılan organik çözücülerin pahalı olması ve dispers boyalar için iyon değişiminin etkin olmaması yöntemin dezavantajlarıdır. Yöntemin avantajları ise, rejenerasyondan dolayı adsorban kaybının olmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünabilir boyaların etkin bir şekilde giderilebilmesidir.

2.5.3 Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden çevreye verilen organik atıklar için en önemli giderim işlemidir. Tekstil atıksuları için bilinen fiziksel ve kimyasal yöntemler yüksek maliyet gerektirdikleri ve her boya için kullanılamamaları gibi dezavantajlarından dolayı uygulamaları sınırlı kalmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip mikroorganizma türlerinin olduğunu göstermektedir. Biyoteknolojik, arıtımda sistemleri, kimyasal ve fiziksel arıtım yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması ve çevre için zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi özelliklerinden dolayı atıksuların arıtımı için uygun çözüm olarak kabul edilmektedir.

2.5.3.1 Aerobik Yöntemler

Tekstil atık suları, pH değişimlerine karşı duyarlılığı yüksek olarak konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara neden olmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde birçok boyar madde bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, doğrudan ve bazı azo boyalarının atıklarının mikroorganizmalar, biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini azaltarak renk giderimini sağlayabilmektedirler.

Boyar maddeler kimyasal ve ışık kaynaklı yükseltgeyici etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayıcı şekilde sentezledikleri için azo boyar maddeler gibi sentetik boyalar aerobik koşullar altında bakteriyel parçalanmaya karşı dirençlidirler. Boyar maddelerin aerobik biyolojik bozunmasını zorlaştıran diğer bir etken ise moleköl kütlerinin yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır.

2.5.3.2 Anaerobik Yöntem

Anerobik yöntemin ilk aşamasında asidik bakteriler, karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organik maddeler, düşük moleköl kütleli ara ürünler dönüştürölmektedir. Daha sonra bu fermentasyon ürünlerinin asitojenik bakteri tarafından kullanılmasıyla asetat, karbondioksit ve moleköl hidrojen açığa çıkmaktadır. Son olarak metanojik bakteriler, asetat ve karbondioksiti metana indirgemektedir. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz anerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın düzeyini belirlemek amacıyla kullanılabilir. Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanmayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerindeki rengi oluşturan azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Azot bağının kırılmasıyla anaerobik olarak parçalanamayan ve kanserojenik özellik taşıyan aminlerde oluşabilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler, aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedir.

2.5.3.3 Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin bakteriyel kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlerde birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Boyar madde içeren atıksularda, biyosorpsiyonla renk giderimin sağlamak amacıyla ölü bakteriler, maya ve mantarlar kullanılmaktadır. Tekstil boyalarının mikroorganizmalarla olan etkileşimlerle boyar maddenin ve bakteriyel kütlenin spesifik yapısına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağılı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar maddeyi içeren atık suyun çok toksik olduğı durumlarda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır.

2.6 Boya ve Boyar Madde

Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilere korunması ya da güzel bir görünüm sağlaması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denilmektedir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda olup, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Kumaş, elyaf, vb. cisimlerin renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere ise boyar madde denilmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyar madde değildir. Boyar maddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işleminde farklıdır. Boya, bir yüzeyi kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile sürülmektedir. Boyanan yüzey, yağın kurumasıyla oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanmaktadır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil, bir örtmedir. Boyar madde ise genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Boyar madde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleştiği için boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle rensiz hale getirilemez.

Genellikle boyalar inorganik (örneğin; Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit v.b.), boyar maddeler ise organik yapıdadır. Boyar maddeler, genellikle sentetik olmakla birlikte doğal kökenli olanları da vardır. Doğal boyar maddeler, hayvanların deri ve salgı bezlerinden bitkilerin kök, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakteriler gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemlerle elde edilmektedir.

2.6.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler, çözünürlük, boyama özellikleri, kimyasal yapı ve kullanım alanları gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınarak birkaç şekilde sınıflandırılabilirler.

2.6.1.1 Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler, suda çözünenler ve suda çözünmeyenler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

a) Suda çözünen boyar maddeler

Boyar madde molekülü, en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddelerinin suda çözünen grup

içermediği durumlarda da, çözünürlüğü sağlamak amacıyla bu grup, boyar madde molekülüne sonradan eklenebilir. Ancak boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesi tercih edilir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz oluşturabilen grubun karakterine göre 3'e ayrılırlar.

i. Anyonik suda çözünen boyar maddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Renk, anyonun izomerisinden ileri gelir. Asit ve direkt boyar maddeler, bu gruba girerler.

ii. Katyonik suda çözünen boyar maddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak $-\text{NH}_2$ gibi bazik bir grup asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunur. Asit olarak HCl gibi inorganik asitler veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır.

iii. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Molekülde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış gösterirler.

b) Suda çözünmeyen boyar maddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür. Bunlar;

i. Substratta çözünen boyar maddeler

Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağıtılarak özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispers boyar maddeler bu gruba girerler.

ii. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler

Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

iii. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler

Bu tip boyar maddeler, çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanırlar. Daha sonra elyaf içindeyken yeniden

yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddeler bu gruba girerler.

iv. Polikondenzasyon boyar maddeleri

Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle birleşerek büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Son yıllarda geliştirilen bu boyar maddelerden Inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde Na₂S ile polimerik yapıda disülfürleri oluştururlar.

v. Elyafi içinde oluşturulan boyar maddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddelerdir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve fitalosiyanınlar bu gruba girerler.

vi. Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan boyar maddelerden farklı yapıdaki bileşiklerdir. Süspansiyon halinde, kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanır.

2.6.1.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyama özelliklerine göre boyar maddeler; direkt, asit, bazik, küpe, reaktif, mordan, dispers, pigment, inkişaf ve metal-kompleks boyar maddeleri şeklinde sınıflandırılırlar.

a) Direkt (substantif) boyar maddeler

Bunlar genellikle, [BmSO₃]⁻Na⁺ genel formülü ile gösterilen sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır (Bm=Boyar madde). Yapı bakımından çoğu, azo boyar maddeleri grubuna girerler. Direkt boyar maddeler ile asit boyar maddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Ancak boyama yöntemleri bakımından farklılık gösterirler.

Direkt boyar maddeler, önceden bir işlem yapılmaksızın selülozik elyafa veya yüne doğrudan doğruya bağlanabilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ oluşturmada depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyar maddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılıkları sınırlıdır. Bu durum boyama sonrası yapılan ek işlemlerle düzeltilebilir. Bu boyaların asidik veya bazik boyalardan farkları, elyafa asit veya bazik grupları ile değil, H bağlarıyla tutunmasıdır.

b) Asit boyar maddeler

Bunlarda direkt boyar maddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. Molekülde bir veya birden fazla $-\text{SO}_3\text{H}$ veya $-\text{COOH}$ grubu içerebilirler. Bunlar çoğunlukla yün, ipek, poliamit elyaf, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Bunlara asit boyar maddeleri adı verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hepsinin organik asitlerin tuzları olmasıdır. Asit boyar maddelerin anyonik boyar maddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yapmalarıyla asit boyar maddelerinden ayrılırlar. Asit boyar maddeler ile elyaf ilişkisi iyonik şeklindedir.

c) Bazik boyar maddeler

Bazik boyar maddeler, organik bazların genellikle hidroklorür tuzları şeklinde olup, boyar maddenin renkli kısmı katyon halindedir. Genel formülleri $[\text{BmNH}_3]^+\text{Cl}^-$ şeklindedir. Bu nedenle bunlara katyonik boyar maddeler de denilir.

Bazik boyar maddeler pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Poliakrilonitril, yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyonik olup, boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur.

d) Küpe boyar maddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Ancak NaOH ve sodyum hidrosülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilir hale getirilmektedir. İndirgeme sonucu oluşan leuko bileşiğinin direkt boyar maddeler gibi elyaf afinitesi yüksektir. Bu bileşik elyaf tarafından adsorplandıktan sonra, hemen yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüştürülmektedir. Küpe boyar maddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgendiğinde enolat oksijeni oluşmaktadır. Bunlardan karbonil grubu oksijeni; birincisinde kromofor, ikincisinde ise oksokrom grup olarak davranmaktadır. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi göstermektedir.

e) Reaktif boyar maddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Bunlar, selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyanmasında kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlanmıştır. Bütün reaktif boyar maddeler kromofor taşıyan renkli gruplar yanında, bir reaktif ve moleküle çözünürlük sağlayan başka bir grup da içerirler.

f) Mordan boyar maddeler

Mordan sözcüğü, boyar maddeyi elyafa bağlayan madde anlamına gelmektedir. Doğal ve sentetik birçok boyar madde bu gruba girmektedir. Sentetik olanlar genellikle antrasenden türemektedirler. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içermekte ve elyaf ile kararsız bileşikler oluşturmaktadırlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilmekte, daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulmaktadır. Böylece boyar maddenin elyafa tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılmaktadır. Bu tuzların katyonları ile boyar madde molekülleri, elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturmaktadır.

g) Dispers boyar maddeler

Suda eser miktarda çözünebilir, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Bunlar, hidrofobik özelliğe sahip birincil, ikincil asetat ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde uygulanır.

Boyama, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofobik elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedir. Bu tip boyar maddeler poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır.

h) Pigment boyar maddeler

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyaf afinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine

bağlanırlar. Suda çözünmedikleri için sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulmaktadır. Pigment kumaş yüzeyine ince dağılmış halde kalmaktadır. Koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi olumsuz özellikleridir.

i) İnkişaf boyar maddeler

İnkişaf boyar maddeleri, elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilir. Azoik boyar maddeler de denilen Naftol-AS boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri bu gruba girmektedir. Elyaf afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilmekte, daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülmektedir. Böylece hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilmektedir.

j) Metal kompleks boyar maddeleri

Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturdukları boyar maddelerdir. Kullanılan metaller Co, Cr, Cu ve Ni'dir. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün ve poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyama da kullanılmaktadır.

2.6.1.3 Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler; azo, nitro ve nitrozo, polimetin, arilmetin, aza (18) annulen, karbonil ve kükürt boyar maddeleri şeklinde sınıflandırılabilirler.

a) Azo boyar maddeleri

Organik boyar maddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyar maddeleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilirler. Bu gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanırlar. Bu karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalin ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen (aldehit ve ketonların bir reaksiyonu) keto ve enol halleri mevcut alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunmaktadır. Genel formülleri $Ar-N=N-R$ şeklindedir. Burada R; aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

b) Nitro ve nitrozo boyar maddeleri

Kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte $-OH$; $-NR_2$ gibi elektron verici grup içeren boyar maddelerdir.

c) Polimetin boyar maddeleri

Mezomerik bir yapıya sahip olan polimetin boyar maddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir yer oluşturur. Tekstil materyallerinin boyanmasında kullanımı sınırlıdır. En önemli kullanım alanı elektrofotografik film işlemleridir.

d) Arilmetin boyar maddeler

Genel formülleri $Ar-X-Ar$ şeklindedir. Burada X, $-CH$ veya $-N$ şeklinde olabilir. Bu X grubu adsorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Arilmetin boyar maddelerin çok sayıdaki karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofilik özelliğine dayanmaktadır.

e) Aza (18) annulen boyar maddeleri

18π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları içeren siklik renk verici bir yapıya sahip boyar maddelerdir. Bu tip boyar maddelerin en önemlileri arasında kanın ve yeşil yaprakların boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri sayılabilir.

f) Karbonil boyar maddeleri

Molekül yapısındaki konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda olan en az iki karbonil grubu içeren bileşiklerdir. Yapısal olarak indigo ve antrakınon olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

g) Kükürt boyar maddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin; kükürt ve Na_2S veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan oluşan, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşiklerdir. Genel formülü $Bm-S-S-Bm$ şeklindedir. Bunlar bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları, merkaptto ($\dots-S-Na^+$) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluştururlar. Oluşan bileşiğinin substantif karakteri yüksek olduğu için elyaf tarafından çekilebilir [48].

2.7 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan, bir ayırma işlemidir. Atom,

iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (çözünen) adı verilir.

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Bir adsorpsiyon sürecinde etkin olan parametreler, adsorplanan madde ile adsorban yüzey arasında derişim, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbanın yüzey özellikleridir.

Adsorban yüzeyinde atom ya da moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözültide çözülmüş maddeler, adsorban yüzeyine çekilir ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözültide çözülmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı esnasında açığa çıkan adsorpsiyon ısı, adsorban yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucudur.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleridir.

Yapay katılar ise; aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Atom veya moleküller katı bir cisim içerisinde kuvvetli iyonik bağlara göre daha zayıf van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetler etkisi altında bir arada dururlar. Katı cismin iç kısımlarında bulunan bir molekül, diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş, yani tüm çekim kuvvetleri her yönden dengelenmiş vaziyettedir. Oysa yüzeyde bulunan kuvvetler tek başlarına hareket etmeyip, aynı zamanda sıvı moleküllerinin de çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddeti doğururlar. Bu ise daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekülün diğerine nazaran tercihlili olarak tutulacağını gösterir.

Çözültiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğinden birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği
2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Çözücü sistemi daha çok seven bir madde, adsorbe olacağı yüzeye doğru hareketinde daha az etkilidir. Tersine, bir hidrofobik madde, sulu çözeltiden daha fazla adsorbe olacaktır. Organik kirleticilerin çoğunun, hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplar içeren molekül yapıları vardır. Bu durumda, molekülün hidrofobik kısmı yüzeyde etkin olmaya ve adsorpsiyona eğilim gösterirken, hidrofilik kısmı mümkün olduğu kadar çözelti fazında kalmaya eğilim gösterir. Adsorpsiyonda ikincil ana sürücü güç katı maddenin çözünenine karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbana elektriksel çekilmesinden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır. Çözültiden adsorpsiyonu üç bölümde incelemek mümkündür.

2.7.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak görülen adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyona neden olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetlerle aynı tiptedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısıнын miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür.

2.7.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Eğer, çözünen ve adsorban kimyasal bağ yapıyorsa, olay kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal olarak adsorbe edilmiş moleküllerin ara yüzey içinde serbest olarak hareket etmeyeceği düşünülür. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorban ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon genelde tersinmez bir olaydır. Kimyasal adsorpsiyona, fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi

kolayca etki yapılamaz ve tek tabakadan fazla adsorpsiyon sağlanamaz. Çünkü kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda ortaya çıkan ısıdan daha yüksektir ve bir yüzey bileşiği oluşumu söz konusudur.

2.7.3 Yerdeğiştirme (Değişim) Adsorpsiyonu

Yer değiştirme adsorpsiyonu, yüzeyde yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik karakterdeki çözünmüş maddelerin çekilmesi olayıdır. Eşit yüklü iyonlar için, moleküler büyüklük adsorpsiyonun tercih şeklini belirler, genellikle daha küçük iyon tercih edilir.

Adsorpsiyon olaylarının çoğu, bu üç adsorpsiyon türünün bileşimidir. Bu nedenle bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek genel olarak kolay değildir.

2.7.4 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri, yabancı çözünenlerin etkisi, ortam pH' ısı, sıcaklık ve adsorban cinsi gibi faktörler aşağıda açıklanmaktadır.

2.7.4.1 Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alan, toplam yüzeyin adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır.

2.7.4.2 Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu Lundelius kuralıdır. Çözünürlük arttıkça, çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır. Lundelius kuralına uyan çok sayıda sisteme örnek gösterilebilmesine rağmen, istisnalarda çoktur. Dolayısıyla da bu kural yalnızca yarı nicel olarak düşünülebilir.

Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü bu karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel

ifadedir. Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofobik özelliği artar. Hidrofobik maddeler, tercihi olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyon yüklü türler için minimum, nötral olanlar için maksimumdur. Çözücü polaritesinin adsorpsiyon üzerindeki etkisine ait genel kural şudur: polar çözünen, polar adsorban tarafından, apolar çözücünden daha aktif bir şekilde adsorplanırlar. Fakat polar çözücüü apolar adsorbana tercih eder.

2.7.4.3 Yabancı Çözünenlerin Etkisi

Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu, ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalmaktadır. Ancak bunun tersinin doğru olduğu durumlarda gözlenmiştir.

2.7.4.4 Ortam pH' ısı

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH' ısı, adsorpsiyonu etkiler. Çünkü hidrojen ve hidronyum iyonları, oldukça kuvvetli adsorplanırlar. Diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH' ısı tarafından etkilenir.

2.7.4.5 Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplananın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır.

2.7.4.6 Adsorban Cinsi

Adsorbanın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyon hızı ve kapasitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının denge derişimi veya basıncıyla değişimini ifade etmek için geliştirilmiş adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Bu izotermiğin türetilmesinde adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiğinden faydalanılmaktadır.

2.7.5 Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözeltilerde kalan çözünen derişimi, yüzeyde tutunan çözünen derişimi ile dinamik bir dengeye ulaşımca kadar sürer. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir dağılımı söz konusudur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltilerde kalan çözünen derişimine karşı, adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir.

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermeleri adsorbanın, adsorplanacak madde ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonu için gereklidir.

Adsorpsiyon izotermeleri bir yüzeye adsorbe olan adsorplanacak madde için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorplanacak madde derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı derişimlerde adsorplanacak madde çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Bazı kaynaklarda da derişiminin sabit olduğu ve sıcaklığın değiştirildiği çalışmalardan alınan veriler ile izoterm hesapları yapılmıştır. Deney sonunda çözeltilerdeki adsorplanacak madde derişimleri adsorban üzerindeki adsorplanan derişimlerine karşı noktalanır.

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermeleri ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2 'nin 0,95' den büyük olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Günümüzde adsorpsiyonun birçok uygulama alanı vardır. Sulardan istenmeyen koku ve lezzetin giderilmesinde, aromatik ve parafinik hidrokarbon karışımlarının ayrılmasında, sulu şeker çözeltilerinin ve petrol ürünlerinin renginin giderilmesinde, endüstriyel

sulardan istenmeyen koku ve safsızlıkların giderilmesinde adsorpsiyon işlemi önem kazanmaktadır.

Adsorpsiyon düzenekleri kesikli ya da sürekli olarak çalıştırılabilmektedir. Kesikli süreçlerde adsorban ve atıksu, çözünen derişimi istenilen seviyeye ininceye kadar karıştırılmaktadır. İşlem sonunda kullanılan adsorban türüne göre adsorban tekrar kullanılabilir duruma getirilebilmektedir.

Pek çok sürekli akım adsorpsiyon düzenekleri sabit yataklı adsorpsiyon kolonları olarak çalıştırılmaktadır. Bu düzenekler büyük hacimdeki hem endüstriyel hem de evsel atık suların arıtımında kullanılabilir. Sabit yataklı adsorplayıcılar tek kolon veya daha fazla kolon serileri halinde bulunabilmektedir. Bu kolonlar aşağı veya yukarı akışlı olarak çalıştırılmaktadır. Aşağı akışlı düzenekte adsorpsiyon daha etkilidir. Yukarı akışlı kolonlar sabit veya kabarmış yataklı olarak kullanılmaktadır. Kabarmış yataklı kolonlar sabit yataklı kolonlara göre daha avantajlıdır.

2.7.6 Adsorpsiyon Eşitlikleri

Adsorpsiyon sürecini tanımlamak için çeşitli izoterm modelleri uygulanır bunlardan en çok kullanılanları Langmuir, Freundlich, BET ve Temkin izoterm modelleridir.

2.7.6.1 Langmuir Modeli

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon bölgesi vardır ve bölgelerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler.

Langmuir modelinde adsorpsiyon, adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi düzenlidir. Adsorpsiyon hızı adsorplanacak maddenin derişimi ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış madde miktarı ile doğru orantılıdır.

Langmuir modeli, şu denklem ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

(2.9)

Langmuir denkleminin uygun doğrusal şekli;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$$

(2.10)

Burada b ve q_m değerleri Langmuir sabitleri olarak tanımlanırlar. Langmuir denkleminde yer alan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kayma miktarı $1/bq_m$ eğimi ise $1/q_m$ olur. Bulunan bu değerler de Langmuir izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar. Bu sabitleri kısaca tanımlarsak:

q_m : Adsorbanın maksimum adsoplama kapasitesini verecektir. (Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz) mg adsorplanan/g adsorban şeklinde ifade edilir.

b : Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar. Ayrıca adsorban ile gaz fazındaki moleküllerin birbirine göre dengelerinden ve basınçtan da etkilenir. Basınç arttırıldığında b sabiti de artacaktır.

b değerini basınç (P) ve adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri Θ değerinden yazacak olursak;

$$\Theta = bP / (1+bP) \quad b = \Theta / (1 - \Theta)P \quad (2.11)$$

Adsorpsiyon miktarı gaz basıncı ve adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin sayıları ile orantılıdır. Yüzeydeki toplam aktif yerlerin sayısı N ise adsorpsiyon ve desorpsiyonun, yüzey örtülmesindeki değişime göre denklemleri:

$$d\Theta/dt = k_a P N (1 - \Theta) \quad d\Theta/dt = - k_d N \Theta \quad (2.12)$$

Şeklinde yazılabilir. Burada b değeri de $b = k_a / k_d$ olacaktır.

k_a ve k_d : Adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri

Θ : Adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri

$d\Theta$: Adsorban yüzey örtülmesindeki değişim

dt : Zaman değişimi

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = 1 / (1 + bC_0) \quad (2.13)$$

Adsorpsiyonun elverişlilik durumunu gösteren R_L değeri Çizelge 2.6' da verilmiştir.

Çizelge 2. 6 Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki

R_L Değerleri	Adsorpsiyon
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.7.6.2 Freundlich Modeli

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon sürecini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir.

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

q_e : birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde derişimi (mg/L)

K_F : Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorplanan ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir $[(mg/g) (L/mg)^{1/n}]$. K_F 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

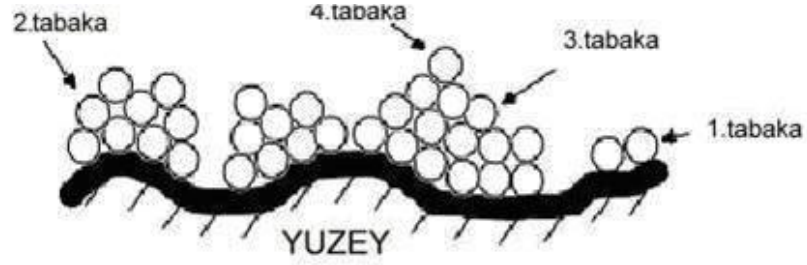
Freundlich izoterm denkleminde (2.14) eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.15)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar.

2.7.6.3 Brunauer-Emmet-Teller (BET) Modeli

1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorplanan yüzeyinin düzenli olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorplananın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına olanak tanımaktadır. Şekil 2.4' te bu izoterme ait temsili bir gösterim mevcuttur.



Şekil 2. 4 BET izoterminin şekil olarak gösterimi

Bir adsorbanın karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbanın yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmet-Teller çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için bir izoterm geliştirmişlerdir. BET izotermi ile gözenekli bir katının yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu eşitlik;

$$\frac{P/P^0}{V(1-P/P^0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P^0} \quad (2.16)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte V , P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmini; P^0 , T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını; V_m , yüzeyin tek tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmini gösterir. C ise verilen şartlarda bir sabit olup şu şekilde tayin edilir;

$$C = e^{(E_1-E_2)/RT} \quad (2.17)$$

Bu eşitlikte E_1 , birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E_2 , ise gazın yoğuşma ısısıdır. Eşitliği çözümlerden adsorpsiyonda kullanmak için denge basıncı P/P^0 yerine bağıl denge derişimi C/C_0 alınmalıdır. $(P/P^0)/V(1-P/P^0)$ değerine karşılık P/P^0 değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile V_m ve C sabitleri bulunur. V_m tek tabaka kapasitesi bulunduğundan sonra adsorbanın yüzey alanı hesaplanır.

2.7.6.4 Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermidir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorplananların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = RT/b \ln K_T C_e \quad (2.18)$$

(2.18) eşitliği lineerleştirilir ve eşitlikte $(RT)/b = B_1$ şeklinde tanımlanırsa (2.19) eşitliği elde edilir.

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (2.19)$$

Bu eşitlikte;

R: Gaz sabiti (J/mol K)

T: Sıcaklık (K)

K_T : Toth sabiti (dm^3/g)

2.7.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak tasarlanacak süreçlerin deneysel verilerinin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması gereklidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanacak madde – adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır.

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da adsorplanan maddenin adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artar. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamakta da iyi bir karıştırma olduğu

düşünülmektedir. Adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar süreçte hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için çeşitli eşitlikler kullanılır. Bunlardan birkaçı aşağıda açıklanmıştır.

2.7.7.1 Sözcük I. Mertebeden Tepkime Hız Eşitliği (Lagergren Eşitliği)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2,303)t \quad (2.20)$$

k_1 : Lagergren, sözcük I. mertebeden, adsorpsiyon hız sabiti (min^{-1})

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanda adsorplanan kirletici madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle k_1 değeri hesaplanır. Bu denklemi deneylerden elde edilen sonuçlarda kullanabilmek için, deneysel verilerin

$t = \infty$ için ekstrapolasyonunu hesaplanarak q_e (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değeri önceden bulunmalıdır.

2.7.7.2 Sözcük II. Mertebeden Tepkime Hız Eşitliği (Ho Eşitliği)

$$t/q_t = [1/k_2 q_e^2] + (1/q_e)t \quad (2.21)$$

k_2 : Ho sözcük II. mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.min)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanda adsorplanan kirletici madde miktarı (mg/g)

t / q_t 'nin t değerlerine karşı grafiğe konmasıyla k_2 değeri hesaplanır.

2.7.7.3 Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Difüzyon mekanizması sözcük I. ve II. derece denklemler tarafından net olarak açıklanamaz ise, kinetik sonuçlar parçacık içi difüzyon modeli ile açıklamaya çalışılır. Parçacık içi difüzyonun olasılığı şu eşitlik ile anlaşılabilir:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (2.22)$$

C: Adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığının bir ifadesidir. C ne kadar büyürse, sınır tabakanın etkisi de o kadar büyük olur.

k_{id} : Parçacık içi difüzyon sabiti ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

$t_{1/2}$: Yarı zaman ($\text{min}^{1/2}$)

q_t : t zamanda adsorplanan kirletici madde miktarı (mg/g)

Difüzyonun yürütücü kuvveti, adsorpsiyon sürecinde oldukça önemlidir. Yürütücü kuvvetin büyüklüğü genelde çözeltideki kirletici derişimi ile değişir. Derişim ne kadar artarsa, yürütücü kuvvet de o kadar artar, bu da difüzyon oranının artması anlamına gelir.

q_t ' nin $t^{1/2}$, ye karşı grafiğinde çoklu doğrusal korelasyonu gözlenebilir. Grafik doğrusunda gözlemlenen ilk keskin bölüm, film difüzyonunu veya anlık adsorpsiyon bölümünü gösterir. İkinci bölüm, daha ileri bir adsorpsiyon bölümüdür yani parçacık içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm ise final denge bölümüdür ve bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde derişiminden dolayı yavaşlamaya başlar.

2.7.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, “thermo” yani sıcaklık ve “dynamic” yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal tepkime sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir.

Termodinamikte bir organizma, bir hücre veya birbiri ile tepkimeye giren iki madde, sistem olarak tanımlanır. Bir sistem, bir çevre içinde yer almaktadır. Sistem ve çevrenin ikisi birlikte de evreni oluştururlar.

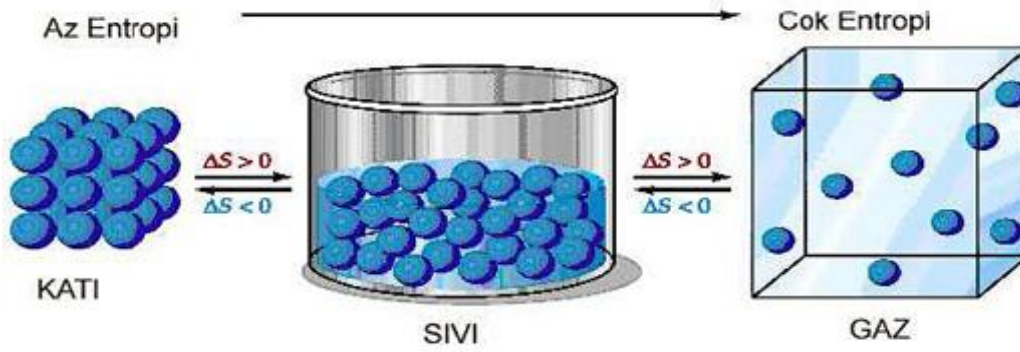
Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların tepkime şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal tepkimelere eşlik eden ısı olayların ve tepkimeye giren maddelerin ısı özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi tepkimelerin istemliliği

hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir. Bir değişimin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir ileri sürer fakat oluşum mekanizmasını ve hızını söyleyemez. Bu bilgiyi ancak yapacağımız kinetik çalışmalar neticesinde elde edebiliriz. Yine termodinamik, dönüşümün oluşma zamanıyla değil, bu dönüşüm esnasında sistemin ilk ve son halleri ile ilgilenir.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve H ile simgelenir. Maddelerin entalpileri ölçülemez, ancak kimyasal bir tepkimeye giren maddelerle ürünler arasındaki fark belirlenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve ΔH° ile simgelenir. Standart ΔH° değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler.

“Entropi” terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Bir diğer deyişle sistemdeki işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır. Daha değişik bir tanımla, entropi, bir termodinamik sistemden başka sistemlere iş şeklinde aktarabilecek enerji miktarını gösteren özellik veya durum fonksiyonu olarak da tanımlanır. Genellikle kimya ve termodinamik alanlarında dile getirilen bu kavram aynı zamanda herhangi bir bilgidaki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak geçer. Termodinamikte mutlak entropiler saptanamaz; sadece entropi değişiklikleri incelenir. Şekil 2.5' de de görüleceği üzere, sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar, yani sistemin faydalı iş verme kabiliyeti azalır. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.



Şekil 2. 5 Entropi kavramının şematik gösterimi

İç enerji değişimi ve entalpi değişimi tepkimenin kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği hakkında bir fikir verebilir ancak tam bir ölçüt olamaz. Entropi değişimi ise bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşümde olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge ölçütüdür. Fakat denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir. Genel olarak sabit basınç (Gibbs serbest enerji) ve sabit hacim (Helmholtz serbest enerjisi) işlemlerine uygulanan iki tür serbest enerjiden söz edilir. Buna göre, kendiliğinden meydana gelen olaylarda sistem; enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçmek ve entropisini en yüksek değere çıkarmak ister.

Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG^0 negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG^0 sıfırdır. ΔG^0 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise tepkimenin zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir.

Kısaca, enerjinin tamamı “entalpi (H)”, kullanılabilen enerji “serbest enerji (G)” ve kullanılamayan enerji de “entropi (S)” ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.23)$$

ΔG^0 : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Standart entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Standart entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: Gaz sabiti (J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = C_a / C_e \quad (2.24)$$

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde derişimi (mg/L)

Eşitlik (2.24) yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c \quad (2.25)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff Eşitliği) oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 ı ve kesişim noktası da ΔS^0 yi verecektir.

$$\ln K_c = [\Delta S^0 - \Delta H^0 / T] 1/R \quad (2.26)$$

ΔH^0 ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir [49].

2.8 Killer

Kilin tanımı ilk defa 1546 yılında Agricola tarafından yapılmıştır. Her ne kadar plastiklik, tane boyutu ve pişirilince sertleşmeyi içeren esaslar çoğunlukla sabit kalmışsa da, bu tanım günümüze kadar birçok kez değiştirilmiştir. Kil; doğal olarak oluşmuş, ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su ile karıştırılınca plastikleşen ve kuruma veya pişmeyle sertleşebilen malzemedir. Kildeki ortak fazlar, plastiklik yapmayan materyaller ve organik maddeler içerebilir. Kil mineralleri kolayca ve bol miktarlarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibi bazen de sentetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadır.

Ufak boyutlara ayrılan taş ve madenlerin büyük bir kısmı su veya diğer çözücülerle kimyasal yolla etkileştiklerinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna rağmen, küçülen ama taneli yapılarını koruyan

maddeler kili meydana getirirler. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere magnezyum, demir ve titanyum gibi elementlerin oluşturduğu yapılardır. Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözülmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler. Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda bir araya gelmesiyle de “killer” oluşur. Kil kütleleri; etkili kil minerallerine bağlı olarak kaolin, sepiyolit, montmorillonit, smektit, bentonit vb. gibi özel kil isimleri alırlar.

Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanırlar.

Birçok kil alüminyuma ek olarak özellikle magnezyum ve demir içerir. Bazıları ise hiç demir bulundurmaz.

Killerin basit formülleri prensip olarak $H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $HAISi_2O_6$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Ancak bunlar pratik olarak minerallerin davranışı hakkında hiçbir şey ifade etmez. Gerçek bileşimler asla bu kadar basit değildir. Bununla birlikte bu formüller Si/Al oranındaki değişimi ve su miktarının bağlı miktarını gösterir. Bileşim ve özellikler arasında doğrudan bir bağlantı yoktur. Çeşitli elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, adsorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilirken, çok farklı bileşimlerdeki killer benzer özellikler gösterebilirler.

Doğadaki killer, iki veya daha çok kil mineralinin karışımıdır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemesi, organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içermektedir. Bununla birlikte küçük miktardaki bir bileşen ile kilin özellikleri büyük ölçüde değişebilir. Özellikle kildeki montmorillonit yüzdesi, kilin plastisitesini önemli ölçüde değiştirebilir.

Killer, yüksek yüzey alanlarından dolayı iyi adsorplama özelliği gösterirler. Ancak hidrofilik karakterde olduklarından suda fazla çözünen polar ya da katyonik haldeki organik maddeler hariç, organik moleküllere karşı gösterdikleri adsorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür.

Kil parçacıkları tamamen veya kısmen kolloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun sürelerde süspansiyon halinde kalabilirler. Elektrolitler tarafından floküle edilebilirler, çözeltiden iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişiminde bir değişiklik olduğundan diğerleri ile yer değiştirebilirler. Aynı zamanda

küçük boyutlarının etkisiyle, kil partikülleri su ve organik maddeleri adsorplama yetenekleri sebebiyle plastik olurlar, diğer bir deyişle ıslanmış durumda biçimlendirilebilirler.

Killer hakkında modern bilgilerin çoğu XRD analizleri ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmiştir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanabilir, kimyasal bileşimdeki anormallikler açıklanabilir.

2.8.1 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri yapısal özelliklerine göre; amorf (allofan grubu), kristal yapıda (iki tabakalı ve üç tabakalı gruplar), karışık tabakalı (klorit grubu) ve zincir yapılı olanlar (atapuljit ve sepiyolit) şeklinde sınıflandırılırlar.

2.8.1.1 Amorf Yapıdaki Kil Mineralleri

Amorf yapıda olan kil minerallerine örnek olarak kimyasal bileşimi $x.Al_2O_3.y.SiO_2.z.H_2O$ şeklinde gösterilen allofan grubu verilebilir. Allofanın bileşimindeki SiO_2/Al_2O_3 oranı 0,5–1,8 arasında olup bu oranla ters orantılı olarak yapısındaki gipsit miktarı artmaktadır. Saf olduğu zaman renksiz ve saydam, yabancı madde karışığında ise rengi; mavi, yeşil, sarı ve kahverengidir.

2.8.1.2 Kristal Yapıdaki Kil Mineralleri

a) İki tabakalı olanlar

Bir tetrahedral ve oktahedral tabakadan oluşan çift tabaka, 7,1 Å kalınlığındadır. En çok bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinittir. Kaolinitin kristal yapısı tabakalarının üst üste dizilmesinden oluşmakta ve her tabaka biri tetrahedral, diğeri oktahedral olmak üzere iki farklı yaprağın bileşimi ile oluşmaktadır. Kaolinitin yapısal formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ şeklinde olup, kuramsal bileşimi % 46,54 SiO_2 ; % 39,50 Al_2O_3 ve % 13,96 H_2O şeklindedir. Kaolinitin kristal yapısına, çok az süstitüe grup bağlanabilmekte ve bu da alüminyumun yerine çok az miktarda demir veya titanın geçmesiyle olmaktadır.

b) Üç tabakalı olanlar

Üç tabakalı killer arasında sınıflandırma, tabakaların birbirinden ayrılabilme kolaylığına dayanarak yapılır. Bu nedenle üç tabakalı killer kendi aralarında genişleyen ve genişlemeyen kristal yapılı killer olarak ikiye ayrılır.

Genişleyen kristal yapıli kil minerallerinden birisi olan montmorillonit kristali, alt ve üstten iki silika tabakasıyla kuşatılmış bir gıbsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin (2:1) üst üste gelmesiyle oluşmuştur. Silis ve gıbsit tabakaları oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır. Montmorillonit yapısındaki kristal üniteleri birbirine H₂O ve kasyonlarla bağlanmış olup kristallerin çapları 0,01-2 µm arasında değişmektedir. Kristal üniteleri arasındaki uzaklık kolayca genişleyebildiğinden kasyonlar ve su molekülleri üniteler arasına girebilmektedir.

Genişleyen kristal yapıli kil minerallerinden bir diğeri olan ve büyük ölçüde montmorillonit ve montmorillonitden izomorfik iyon değişimleriyle türemiş olan beidelit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içeren maddelere çoğunlukla bentonit adı verilmektedir. Bentonitler içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine göre az veya çok su ile şişerler. Bentonitlerin suya karşı oldukça duyarlı olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce büyük ölçüde genişlemeleri ve oluşturdukları süspansiyonların bazik olması karakteristik özellikleridir. Genişlemeyen kristal yapıli kil minerallerinin en yaygın olanı mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir. İllitin yapısal formülü K_{1,6}Al₄(Si_{6,4}Al_{1,6})O₂₀(OH)₄ şeklinde olup yapısı trioktahedral, 2:1 (T:O:T) (Tetrahedral: Oktahedral: Tetrahedral) olarak düzenlenmiştir. İllitin kimyasal ayrışmasında tetrahedral tabakadaki beş Si' dan birinin yerine Al geçmiştir. Oktahedral tabakadaki Al⁺³ ve Mg⁺² iyonları, Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonları ile yer değiştirirler. İllitler ince taneli miktarlara bağlı olarak bulunmakta ve silikat tabakaları arasındaki eksik olan K' ların yerini ise su doldurmaktadır.

İllitler doğada en yaygın olarak bulunan kil mineralleridir.

c) Karışık tabakalı olanlar

Farklı tetrahedral ve oktahedral yapılar arasındaki yakın benzerlikler, tabakaların düzenli ve düzensiz olarak karıştıkları karışık tabakalı minerallerin oluşumuna neden olmaktadır. Karışık tabakalı kil minerallerinin en yaygın olanı yeşil renkli ve demirce zengin olan kloritlerdir. Bunlar yapısal özelliklerinden dolayı kolayca yer değiştirebildikleri için birçok klorit türü oluşmuştur. Kloritin yapısı, trioktahedral mika tabakaların brüst yapısında bir bağlayıcı ile bağlanarak yinelenmesinden oluşmaktadır. Kloritin formülü [(Mg₁₀Al₂)(SiAl₂)O₂₀(OH)₁₆, dioktahedral, 2:1 (T:O:T) + brüst] şeklindedir.

d) Zincir yapılı olanlar

Zincirli yapıdaki kil minerallerinin en yaygın olanı sepiyolittir. Formülü $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olan sepiyolit, yapısında magnezyum hidrosilikat içeren doğal bir kil mineralidir [50].

2.8.2 Kil Minerali ve Bentonitin Yapısı ve Özellikleri

Killer, feldispathlı volkanik kayaların kimyasal ve mekanik değişimleri ile oluşmuş hidratlaşmış alüminyum silikatlarıdır. Kil mineralleri tetraeder ve oktaeder levhaların belli bir kristal sistemine göre üst üste dizilmeleriyle oluşmuş ve tabakalar arasında değişebilir katyonlar ya da su molekülleri içeren boyutları 2 mikrondan küçük olan minerallerdir. Oktaeder yapıyı oluşturan birimlerin şekli düzgün sekizyüzlü olup merkezde alüminyum, demir ya da magnezyum atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomlarından eşit uzaklıkta oksijen atomları bulunmaktadır. Genel yapısı bu şekilde olan kil mineralleri tabaka ve zincir yapılarına, boyutlarına ve genişleme özelliklerine göre sınıflandırılmıştır. Bentonit olarak bilinen minerallerin asıl bileşenleri montmorillonitlerdir. İdeal formülleri $(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}^{+}_{x+y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

şeklinde dir. Burada M değişebilir katyon, x ve y oktaeder ve tetraeder tabakalardaki yer değişimleri göstermektedir ve genelde $x > y$ 'dir. Bu killer 2:1 tipi tabaka yapısına sahiptir. İki silisyum tetraeder levha (T) arasında bir alüminyum oktaeder levhanın (O) oksijen bağları ile oluşan tabakalarının (TOT) belirli aralıkların yinelenmesi ile oluşur.

Montmorillonitin değişim merkezlerinde yer alan katyonlar başka inorganik ve organik katyonlar ile yer değiştirebilirler. Bu değişim sonucunda organik katyonun boyutuna ve şekline bağlı olarak iki farklı yapı ortaya çıkar. On karbon atomundan daha uzun zincir yapısına sahip organik katyonlar yapıya girdiğinde bunlar ayrı bir tabaka şeklinde mineral yüzeyinde yer alırlar.

On karbon atomundan daha kısa zincir yapısına sahip olan organik katyonlar yapıya girdiğinde bazı boş alanlar kalır. Bu şekilde olan bir yerleşim sonucunda yüzeyin bu katyonlar tarafından kaplanmayan kısımları hidrofilik, kaplanan kısımları ise hidrofobik karakter gösteren bir özellik gösterir.

Killer birçok inorganik ve organik bileşik ile etkileşerek değişik özelliklere sahip kompleksler oluşturabilirler. Kil-organik etkileşimleri, silikat tabakaları, inorganik katyonlar ve su ile organik moleküller arasında gerçekleşen çeşitli tepkimeleri kapsar.

Organik iyonlar ve silikat yüzeyi arasındaki etkileşim genelde elektrostatiktir fakat fiziksel ve kulombik olmayan kuvvetler de bu etkileşime katkıda bulunabilir. Adsorplanacak tür ve kil minerali arasındaki kimyasal çekim inorganik katyonun doğasına (mol kütlesi, zincir uzunluğu vb.), organik molekülde yer alan hidrofobik gruplar, pozitif yüklü gruplar ($-\text{NH}_3^+$), negatif yüklü gruplar ($-\text{COO}^-$, fenolat, $-\text{SO}_3^-$), elektronegatif gruplar ($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{OH}$) ve π bağları ($-\text{C}=\text{C}-$, aromatik halkalar) gibi fonksiyonel gruplara bağlıdır.

Kil mineralleri ile organik ve inorganik bileşikler arasındaki adsorpsiyon; iyon değişimi (katyon ve anyon değişimi), kil yüzeyinde organik moleküllerin protonlanması, yarı tuz oluşumu, iyon-dipol oluşumu ve koordinasyonu, hidrojen bağı (su köprüsü, organik-organik hidrojen bağı, organik-kil hidrojen bağı), π elektronlarının verilmesi ile olan adsorpsiyon, dispersiyon kuvvetleri ile olan adsorpsiyon ve hidrofobik bağlanma gibi mekanizmalar ile açıklanabilmektedir [51].

2.8.3 Sepiyolit ve Zeolit

Sepiyolit, sepiyolit-paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikat ($\text{Si}_2\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$)' ten ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir.

Katyon değişim hızı kil minerallerine, katyonların doğasına ve derişimlerine, anyonların doğasına ve derişimlerine bağlıdır. Genellikle kaolinit için çok hızlıdır, hatta bazen anlıktır. Simektit ve atapulgit için daha yavaştır. İllit için ise saatler, günlerce sürer. Kloritik kil mineralleri de illitlere benzer. Vermikülitlerde ise ince tabakaların geniş alanlı boyutları nedeniyle, bunların arasına girmesi için daha fazla zaman gerekir.

Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla % 50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir; yer yer değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunur. Sepiyolit içeriğinin % 50' nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman % 10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır.

Sepiyolit kendine has yapısı itibariyle son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200–250 katı kadar su tutabilir. 300 °C' nin üzerine

ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır; sepiyolitın genleşme özelliği yoktur.

Sepiyolit genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikler ve daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır. Lineer ve dallanmış parafin zincirlerinin adsorpsiyonu için serbest enerji ve entropi değişimleri üzerine yapılan çalışmalar, bu moleküllerin dış yüzeylerdeki açık kanallara yerleştiğini ortaya koymuştur.

Diğer killerde olduğu gibi, sepiyolitın yüzey alanı ve gözenekliliği ısı aktivasyon, asit aktivasyon veya her ikisi de uygulanarak değiştirilebilmektedir. Sepiyolitın asit ile aktivasyonunda; difüzyon reaksiyonu, lif eksenine boyunca uzanan mikro kanallar tarafından desteklenmekte ve oktahedral tabakadaki magnezyum ile magnezyuma bağlı olan su molekülleri ve hidroksil gruplarının bir kısmı, çözeltideki H^+ iyonları ile yer değiştirerek yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Asit aktivasyon ile sepiyolitın yüzey alanını artırma işlemi, aslında bu tür mineralleri amorf hale getirme işlemidir. Yüksek asitlik derecelerinde yapılan asit ile aktivasyon, pratikte sepiyolitın yapısını bozmaktadır. Çünkü bu tür mineraller özellikle hidrojen iyonu tepkimesine karşı çok hassastır. Asit muamelesi ayrıca sepiyolitın termal stabilitesini artırır [52].

Zeolit kelimesi “zein” ve “lithos” kelimelerinin birleşmesinden oluşmuş Yunanca orijinli bir kelime olup “kaynayan taş” anlamına gelmektedir.

Zeolitler genel anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır. Bütün zeolitlerin bileşimi kabaca feldspata benzer ve yapılarında feldspatlar gibi SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral tabakalarının oluşturdukları zincirlerden meydana gelmektedirler. Bu zincirler birbirlerine aradaki sodyum, potasyum, kalsiyum ve baryum iyonlarıyla bağlanarak ortası kanal gibi açık bir yapı oluştururlar. Bu boşluklar diğer yabancı iyon ve su gibi molekülleri rahatlıkla barındırabilmektedirler. Zeolitleri farklı kılan özellik, yapılarındaki kanala benzer boşluklardır. Boşluk büyüklükleri 2 – 4,3 Å arasında olup, kanalların büyüklük ve şekilleri zeolit kimyasal yapısı ve kompozisyonuna bağlıdır. Zeolitler, doğal ve sentetik olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Doğada genellikle volkanik kökenli sedimanter kayalarda ve bazalt türü derinlik kayalarında çeşitli jeolojik ve iklimsel şartlarda oluşmuş olan zeolit minerallerine doğal zeolitler denir. Laboratuvar şartlarında

silika ve alümina tozlarının çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ve gerektiğinde jel aktifleştirici olarak kuaterner amin bileşikleri ile tespit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre, basınç vb.) ışığında hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen zeolit minerallerine sentetik zeolitler denir. Şu ana kadar bilinen 50 adet doğal zeolit ve 200 kadar sentetik zeolit minerali vardır.

Türkiye, zeolit rezervleri yaklaşık 50 milyar ton gibi büyük bir potansiyele sahip olan bir ülkedir. Maden Tetkik Arama' nın (MTA) yaptığı çalışmalara göre Gördes-Manisa klinoptilolit yatakları bu rezervin 2 milyar ton görünür rezerv gibi önemli bir miktarını teşkil etmektedir. İçerdiği klinoptilolit oranının yüksek olması ve bor gibi istenmeyen maddelerin azlığı, bu bölgedeki ham maddeyi daha elverişli kılmaktadır.

Zeolitlerin başlıca kullanım alanları olan iyon değişimi yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağlı elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı, zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmasına neden olmuştur. Son yıllarda önemli bir endüstriyel ham madde durumuna gelen zeolitlerin bu özelliklerinden yararlanılan alanlar özet olarak beş bölümde toplanabilir [53]:

- Tarım ve Hayvancılık
- Kirlilik Kontrolü
- Enerji
- Madencilik ve Metalurji
- Diğer Kullanım Alanlarıdır.

2.8.4 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Kil minerallerinde benzer büyüklükteki katyonların birbiriyle yer değiştirmesi mümkündür. Bu olay “katyon değişimi” olarak bilinmektedir. Bu yolla adsorplanacak veya değişecek katyonun miktarı “katyon değişim kapasitesi (KDK)” olarak adlandırılmaktadır. KDK, 100 mg mineralin adsorpladığı katyonun milieşdeğer miktarı (meq/100 g) olarak ifade edilmektedir. Mineral yapısındaki Fe^{+2} veya Mg^{+2} , Ca^{+2} ile benzer şekilde Fe^{+3} , Al^{+3} ile yer değiştirebilir. Böyle yer değiştirmeler sonucunda kimyasal bileşim değişmesine rağmen, bir yük değişikliği olmaz; yer değiştiren iyonların değerliklerinin aynı olması sebebiyle yapı elektriksel olarak nötral kalır. Fakat

değişen iyonların değerliklerinin aynı olmadığı örgü içi yer değiştirmeler de mümkündür, örneğin Al^{+3} , Si^{+4} ün yerine geçebilir. İyonların değerliklerindeki bu farklılık nedeniyle yapıda bir pozitif yük eksikliği ortaya çıkar. Bu durumda kil, negatif yüklüdür. Bu yük eksikliği kil yapısına dıştan katyonların adsorpsiyonu ile dengelenir. Bu şekilde örgü içinde bir katyonun benzer büyüklükte diğer bir katyonla yer değiştirmesi izomorfik yer değiştirme olarak adlandırılır. İzomorfik yer değiştirmeler özellikle montmorillonit minerallerinde önemlidir.

İzomorfik yer değiştirmeler düşük değerlikli bir katyonun, daha büyük değerlikli bir katyon ile yer değiştirmesini gerektirir. Burada yapı negatif yüklüdür ve bu yük eksikliği, bazı M^+ katyonlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu ile karşılanır. M^+ tipi katyonları adsorplamış kil, M–kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda bir miktar iyonlaşır:



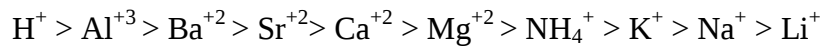
M^+ katyonunun, örneğin N^+ gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi de mümkündür. Kilin, NA gibi bir N^+ tuzu çözeltisi ile reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir:



N^+ ile, yer değiştiren M^+ 'nin miktarı kullanılan NA çözeltisinin derişimine, M^+ ve N^+ katyonlarının boyutlarına, her iki katyonun değerliklerine ve MA ürününün çözünürlüğüne bağlıdır.

Değişim tepkimeleri tersinir, stokiyometrik ve difüzyonla denetimlidir. Hemen hemen bütün iyon değişim süreçleri sorpsiyon ya da desorpsiyonun eşliğinde yürür.

Her katyon aynı oranda yer değiştirme özelliğine sahip değildir ve tek bir yer değiştirme dizisi verilmesi de imkânsızdır. Bu sıra; deney koşullarına, katyona ve kil minerallerinin özelliklerine bağlıdır. Katyonların adsorpsiyonunda yaklaşık bir tercih sırası aşağıdaki gibi verilebilir:



Buna göre, H^+ veya Ca^{+2} , Na^+ ile kolayca yer değiştirebilir, ancak bunun tersi kolayca gerçekleşmez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış Ca^{+2} 'nin, NaCl çözeltisi kullanarak Na^+ ile yer değiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl çözeltisi kullanılması gerekir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde Na^+ adsorplanmışsa, seyreltik bir $CaCl_2$ kullanılarak Na^+ un Ca^{+2} ile yer değiştirmesi sağlanabilir.

Killerde en yaygın değişebilir katyonlar bağıl çoklukları sırasında; Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^{+} , K^{+} , NH_4^{+} ve Na^{+} , anyonlar ise; SO_4^{-2} , Cl^{-} , PO_4^{-3} ve NO_3^{-} 'dır.

2.8.5 Katyon Değişimine Etki Eden Faktörler

Katyon değişimi kilin doğasına, katyonların özellik ve derişimine, ortamda bulunan anyonların özellik ve derişimlerine, tanecik boyutuna, sıcaklığa ve ortamın pH' sına bağlıdır. İyonun değerliği artıkça yer değiştirme gücü de artar. Örneğin; hidrojen iyonunun, +2 veya +3 değerlikli iyonlarla, iyon yarıçapı büyüdükçe yer değiştirmesi kolaylaşmaktadır. Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değiştirmesini etkiler. Eğer anyon kil tarafından kolayca tutulursa, katyonun da kil tarafından tutulmasının artacağı beklenir.

Katyon değişiminin büyük kısmı kırık bağlardan kaynaklanan kaolinit ve illit gibi minerallerde doğal olarak tanecik boyutunun küçülmesiyle KDK' da bir artma gözlenir. Smektit türü killerde ise tanecik boyutunun değişmesi KDK'yi fazlaca etkilemez. Sıcaklığının KDK'ya etkisi genelde azdır. Sıcaklık arttıkça genel olarak KDK azalır ama azalma tekdüze değildir. Ortam pH' sının azalması ile KDK' nın arttığı bulunmuştur.

2.8.6 KDK Belirleme Yöntemleri

İyonik yer değiştirebilme birçok yöntem ile nicel olarak belirlenebilir. Katyon veya anyon değişim kapasitesi normal olarak pH 7' de ölçülür ve genellikle kuru örneğin 100 gramı başına milieşdeğer gram, cinsinden ifade edilir.

KDK belirlenmesi için birçok yöntem önerilmiştir. Killerin KDK' ların belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntemler; sodyum asetat, amonyum asetat ve metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemleridir. İnel ve Aşkın bentonit, sepiyolit ve zeolit KDK' larının bulunmasında Kjeldhal distilasyonunu kullanarak amonyum asetat yöntemini uygulamışlardır. Yörükoğulları ve ark. doğal zeolit ve bazı yöresel killerin KDK' larını sodyum asetat ve metilen mavisi yöntemiyle belirlemişlerdir. Rytwo ve ark. montmorillonitteki değişebilir katyonların saptanması için metilen mavisi ve kristal violet kullanmışlardır. Neumann ve ark. bazı killerin KDK' larını belirlemek amacıyla KCl yöntemini kullanmışlardır [50].

KDK belirlemek için kullanılan diğer yöntemler; asitle doyurulmuş killerin kuvvetli bazlarla titrasyonu, kolorimetrik mangan, baryumla doyurma, EDTA, reçine, trikloroheksaminkobalt, gümüş-tiyoüre ve stronsiyum klorür yöntemleridir.

2.8.7 Killerde Yüzey Alanı ve Yüzey Alanı Belirlenmesi

Yüzey kimyası, kataliz, adsorpsiyon araştırma ve uygulamalarında kullanılan katı maddelerin özgül yüzey alanı (ÖYA), onların en önemli karakteristiklerinden biridir. Yüzey alanı kavramı, katının dış yüzeyinden daha çok, küçük gözeneklerin yüzeylerini de içerecek şekilde iç yüzeyi ile bağlantılı olarak toplam yüzey alanıdır. ÖYA, genellikle katının birim kütlesi başına yüzey alanı olarak ifade edilmekte ve m^2g^{-1} birimiyle verilmektedir.

Adsorpsiyon başlıca iki şekilde ölçülebilir. Bunlardan birincisi, adsorplayıcı maddenin kütlesinin artışı ölçmeye veya adsorpsiyon tamamlandıktan sonra yüzeyden çıkarılan adsorpsiyon maddesini tartmaya dayanan doğrudan yöntemdir. Dolaylı yöntem ise, çok tanınmış bir yöntem olup, adsorplanan maddenin basınç veya derişimindeki değışikliğı ölçüp, buradan ne kadar maddenin adsorplanmış olduğunu bulmaya dayanır.

Yüzey alanı belirlenmesinde; gaz veya buhar adsorpsiyonu, çözeltiden çözünenin adsorpsiyonu gibi adsorpsiyona dayalı yöntemler ve elektron mikroskobu, ıslanma ısısı, civa porozimetresi, DTA tekniğı, gaz geçirgenliğı, partikül boyut verilerinden hesaplama ve radyasyon absorpsiyonu gibi adsorpsiyondan bağımsız çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca çok kısa sürede yüzey alanı belirlenmesi için otomatik sistemler de bulunmaktadır.

2.8.8 Killerin Modifikasyonu

Kil mineralleri, kolloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir spesifik yüzey alanına sahiptir ve bunların modifikasyon ile adsorpsiyon özellikleri önemli ölçüde artmaktadır. Doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbanlar değildir. Doğal killerin değışebilen inorganik katyonları (örneğin; Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi) suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşır ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırır. İnorganik katyonların uzun hidrokarbon zincirli alkil amonyum tuzlarıyla yer değıştirmesi, organofilik karakterli organo-killeri oluşturur. Bu işlem sırasında, organik katyonun

alkil grupları tabakalar arasına bağlanır. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hegzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur.

Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

- Adsorpsiyon,
- İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değişimi,
- Organik katyonlarla iyon değişimi,
- İnorganik ve organik anyonların birleşmesi,
- Organik bileşiklerin aşılınması,
- Asitler ile reaksiyon,
- Değişik poli(hidroksimetal) katyonlar ile işlemler,
- Partikül içi polimerizasyon,
- Dehidroksilleme ve kalsinasyon,
- Kil minerallerinin işlenmesi gibi işlemlerdir.

Endüstride özellikle boyar madde içeren atık suların arıtılmasında asitle aktive edilmiş killerin kullanımı oldukça yaygındır. Bunların, anyonik boyaları adsorplama gücü son derece yüksektir. Seyreltik boya çözeltisindeki boya moleküllerinin asit-bentonit yüzeyini ilgisi yüksek olduğu için, bunlar yüzeyde tamamen adsorplanırlar. Sülfürik asit ile aktivasyon sırasında boya molekülleri sülfat grupları ile olabildiğince yakın bir şekilde tek tabaka oluştururlar. Aynı zamanda ortamdaki fazla protonlar da asit aktivasyonu sırasında uzaklaştırılmaktadır.

Jiang ve Zeng kil türlerinin ve modifikasyon koşullarının adsorpsiyona etkisini inceledikleri bir çalışmada, modifikasyon amacıyla organik maddelerin kullanıldığı durumlarda, organik maddenin, killerin yüzey özelliklerini hidrofilikten hidrofobiğe dönüştürdüğünü ve dolayısıyla fenol gibi organik bileşiklere karşı ilgilerini dikkate değer bir biçimde arttırdığını belirtmişlerdir. Bors ve ark. ise organo-killerin bazı fonksiyonel gruplara (örneğin; kuaterner alkil amonyum) ve yüksek yük yoğunluğuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Lothenbach polimerlerle modifiye edilen killerin inorganik bileşiklerin adsorpsiyonunda oldukça yararlı olduğunu öne sürmüştür.

Smith ve ark. büyük alkil katyonları ve küçük aromatik katyonlarla hazırlanan organo-killerin dikkate değer şekilde farklı tetrakloro metan adsorpsiyon izotermi verdiğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde Boyd ve ark. benziltrimetil amonyum gibi organik katyonlardaki alkil gruplarının büyüklüğü arttıkça, etil benzen adsorpsiyonunun arttığını göstermişlerdir.

Jaynes ve Boyd organo-killeri, büyük alkil gruplarından oluşan organofilik organokiller ve küçük alkil gruplarından oluşan adsorplayıcı organo-killer olmak üzere iki gruba ayırmıştır. Park ve ark. montmorillonitin yüzey modifikasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, modifikasyon sonucu kilin iç yüzeyinin hidrofilik karakterinin hidrofobik karaktere dönüşmesiyle kilin iç yüzeyindeki fiziksel ve elektriksel bağlanma kuvvetlerinin azaldığını belirtmişler; bunun nedenini de nanobileşiklerin oluşumuna bağlamışlardır [50].

2.8.9 Killerde Boyar Madde Adsorpsiyonu

Diğer gözenekli katılar gibi killer de çözeltilerden boyar maddeleri adsorbe edebilirler. Boyar madde çözeltisi ile temasta olan katı yüzeyinin tümü bir tabaka şeklinde örtülüdür. Bu tabakanın bileşimi sıvı evreni bileşimi ile dengededir. Katı yüzeyini sürekli olarak örten tabakanın bileşimi, sıvı evrenin bileşimi ve sıcaklık yanında boyar maddenin adsorplanabilme eğilimine de bağlıdır.

İyonik ve moleküler olarak çözünebilen bazı boyar maddelerin kil minerallerinde adsorpsiyonu sonucu ortaya çıkan renk karakteristik olup, killerin ön tanınmasında kullanılır. Örneğin, Malahit Yeşili adsorplanmış kaolin koyu mavi, montmorillonit deniz mavisi, talk ise maviye çalan yeşil renk almaktadır. Killerin tanınmasında kullanılan diğer bazı organik maddeleri, metilen mavisi, metanil sarısı, kongo kırmızısı, metil viyole, benzidin, benzidin hidroklorür, safranin y, viktorya saf mavisi ve karbolan mavisi olarak sıralayabiliriz.

İyonik boyar maddelerden bazıları iyonlaştıklarında bazik katyon (metilen mavisi gibi), bazıları ise asidik anyon (metanil sarısı gibi) verirler. Pozitif yüklü boyar madde iyonlarının sulu çözeltideki adsorpsiyonu, silika yüzeylerinin taşıdığı negatif yük nedeniyle oldukça kuvvetli oluşur. Negatif yüklü asidik boyar maddeler, bazik boyar maddelere göre daha az adsorplanır. Çünkü boyanın negatif yükü, negatif yüklü silika tabakası tarafından itilmektedir. Bu tür maddeler yüzeyle hidrojen bağı oluşturarak

adsorplanabilirler. Boyar maddelerin adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, adsorplayıcı – adsorplanan arasındaki ilginin apolarlıkla doğrudan ilişkili olduğu görülür. Katyonik boyar maddeler (metilen mavisi, malahit yeşili gibi) polar yüzeye sahip organik modifikasyona uğramamış Na – kili tarafından iyi adsorplanmakta, apolar yüzeye sahip organo – modifiye killer tarafından iyi adsorplanmaktadır. Bunun nedeni, negatif yüklü yüzeye sahip Na – kili yüzeyinde katyonik boyar maddelerin bir kimyasal reaksiyon vericesine kuvvetle adsorplanması, modifiye kil yüzeyleri tarafından ise yalnızca zayıf Van der Waals kuvvetleriyle tutulmasıdır.

Boyar maddelerin gözenekli katılar üzerine adsorpsiyonu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir;

Potgiete metilen mavisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Frumkin adsorpsiyon denklemlerini uygulamış ve bu adsorpsiyon mekanizması için Langmuir izoterminin en uygun izoterm olduğu sonuca varmıştır.

Yarvi ve ark. kristal viyole, etil viyole gibi boyar maddelerin sulu ve organik çözeltilerden kaolin tarafından adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Boyar maddelerin çözücünün su olduğu sistemlerde, çözücünün alkol ve onun sulu çözeltisi olduğu sistemlere nazaran, daha iyi adsorplandığını görmüşlerdir.

Bazı araştırmacılar tek bileşenli boyar madde adsorpsiyonları yanında çok bileşenli boyar maddelerin sulu çözeltiden adsorpsiyonlarını incelemişlerdir. Bu çalışmalarda adsorban olarak aktif karbon, boyar madde olarak da bazik kırmızı, bazik mavi ve bazik sarının iki bileşenli karışımlarını kullanmışlardır. Freundlich, Langmuir ve Redlich-Peterson denklemlerini modifiye ederek uygulamışlar ve elde ettikleri deneysel sonuçları teorik sonuçlarla karşılaştırmışlardır.

Kaneka ve ark. silika içeren karışık oksit jelleri üzerine asidik ve bazik organik boyaların adsorpsiyon karakteristiklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında asidik adsorbanların hem anyonik hem de katyonik boyaları adsorplayabildiğini, bazik adsorbanların ise sadece katyonik boyalar için adsorplama yeteneği gösterdiği sonucuna varmışlardır.

Konu ile ilgili yapılan diğer çalışmalarda, Schoonheydt ve Heughebaert laponit, Aznar ve ark. sepiolit, Cenens ve Schoonheydt farklı killer üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunu, Asfour ve ark. bazik boyaların odun talaşı üzerine adsorpsiyonunu,

Narine ve Guy büyük moleküllü organik boya moleküllerinin bentonitler üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir [54].

Metilen mavisi gibi bazik boyar maddelerin killer tarafından adsorpsiyonunda kısmen tersinmez kemisorpsiyon, kısmen de tersinir fiziksel adsorpsiyon rol oynar.

Adsorpsiyon sırasında misellerin oluştuğu ve bunların adsorplandığı düşünülmektedir. Çünkü adsorban tarafından tutulan maksimum boya madde tek tabaka oluşturmak için gerekli miktardan çok fazla olmaktadır.

Çözeltiden katı adsorpsiyonu genellikle sıcaklık arttıkça azalmasına rağmen, bazı boya madde adsorpsiyonlarında bunun tersi gözlenir. Örneğin Janus Red B'nin sulu çözeltiden silikaya adsorpsiyonunda ve Lissamin Green BN' nin sulu çözeltiden alümina üzerine adsorpsiyonunda sürecin endotermik olduğu gözlenir. Burada agregasyon (yığışım) olayı da süreci etkilemektedir. Şayet çözücü olarak agregasyon önleyici bir çözücü (örneğin metanol) kullanırsa süreç ısı veren olmaktadır.

Boya madde adsorpsiyonu ile killerin yüzey alanlarının katyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi mümkündür. Bu konuyla da ilgili pek çok çalışma yapılmıştır.

Katyon değişim kapasitesi ve yüzey alanı tayini yapmak amacıyla başarılı bir boya madde adsorpsiyonu ölçümü için şu şartlar gereklidir;

- a) Çözünen boya ve adsorban arasında termodinamik bir dengeye erişilmiş olmalı.
- b) Boya bir molekül şeklinde bulunmalı, misel oluşturulmamalı.
- c) Adsorplanmış boya monomoleküler bir tabaka teşkil etmeli.
- d) Boya küçük moleküllü olmalı ve tercihen molekül eksenini yüzeye dik olmalı.
- e) Boya madde, polar katılar tarafından adsorplanabilmesi için polar, polar olmayan katılar tarafından adsorplanabilmesi için hidrofobik yapıda olmalı.
- f) Derişimi kolayca belirlenebilmeli.
- g) Boya madde suda çözünebilir olmalı.
- h) Molekül tek bir taraftan (düz, uçta veya yandan) adsorplanmalı, molekül formülü ve boyutları bilinmelidir [54].

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Cihazlar

- 1) Schott Gerate pH Metre- CG818
- 2) Heldolph MR 3001 K Manyetik Karıştırıcı: 100-1250 rpm.
- 3) Gec Avery Dijital Terazı : d=0,1 mg
- 4) Milipore MiliQ Saf Su Cihazı
- 5) GFL 1083 Su Banyosu: +5 °C / 99,9 °C
- 6) GFL 3015 Çalkalayıcı: 20-300 rpm
- 7) Hettich Zentrifugen EBA 20 Santrifüj: max: 6000 rpm
- 8) Agilent 8453 UV Spektrofotometre

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasalın Adı

- 1) Malahit Yeşili (Merck)
- 2) Kongo Kırmızısı (Merck)
- 3) Sirius Blue (Merck)
- 4) HCl (Dumanlı, % 37, 1,19 kg/L) (Merck)
- 5) H₂SO₄ (% 95-98, 1,16 kg/L) (Merck)
- 6) NH₃ (% 25, 0,91 kg/L) (Merck)

Deneysel çalışmalarda bidistile su kullanılmıştır.

3.2.1 Deneylerde Kullanılan Adsorbanlar

Bentonit ve sepiyolit Türkiye’de bulunması kolay ve ucuz, ayrıca doğal olduğundan dolayı adsorban malzeme olarak seçilmiş ve seçilen organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Organik maddelerin tutunmasını arttırmak için doğal bentonit yüzey aktif madde olan tetraetilamonyumbromür (teab) ile modifiye edilmiştir. Kullanılan Reşadiye yöresine ait doğal bentonit ve sepiyolite ait özellikler Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Çalışmalarda kullanılan doğal bentonitin kimyasal analizi

Bileşim	% İçerik
SiO ₂	53,72
Al ₂ O ₃	19,12
CaO	5,28
(FeO+ Fe ₂ O ₃)	4,93
Na ₂ O	3,64
MgO	3,29
TiO ₂	0,85
K ₂ O	0,44
MnO	*
P ₂ O ₅	*
K.K.**	8,75

* Tayin edilemedi

Çizelge 3. 2 Çalışmalarda kullanılan doğal sepiyolitın kimyasal analizi

Bileşim	% İçerik
SiO ₂	58,7
MgO	25,0
Al ₂ O ₃	0,5
CaO	0,5
(FeO+ Fe ₂ O ₃)	0,05
TiO ₂	0,05
Na ₂ O	0,05
MnO	*
P ₂ O ₅	*
K.K.**	14,8

* Tayin edilemedi

** K.K: Kızdırma kaybı

Yapılan çalışmada sepiyolit, bentonit ve yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş bentonit kullanılmıştır. Bu işlemlerin ardından bidistile su ile standart, analitik saflıkta Malahit Yeşili (MY), Kongo Kırmızısı (KK) ve Sirius Blue (SRB) boyar maddelerinin çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ile optimum koşullar belirlenmiştir. Malahit Yeşili, Kongo Kırmızısı ve Sirius Blue boyar maddelerinin bentonit ve sepiyolit ile uzaklaştırılmasında bazı parametreler incelenmiştir. Bu parametreler; adsorban miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, karıştırma hızı, kinetik ve pH olmak üzere çalışmalar yapılmıştır.

3.3 Deneysel Çalışma Yöntemi

MY, KK ve SRB boyar maddelerinin killer üzerine adsorpsiyonunda pH, çözelti derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık, karıştırma hızı ve süresi gibi faktörler kesikli yöntemle incelenmiştir ve optimum koşullar tespit edilmeye çalışılmıştır. Deney sonuçları UV-vis spektrometre ile analiz edilerek belirlenmiştir.

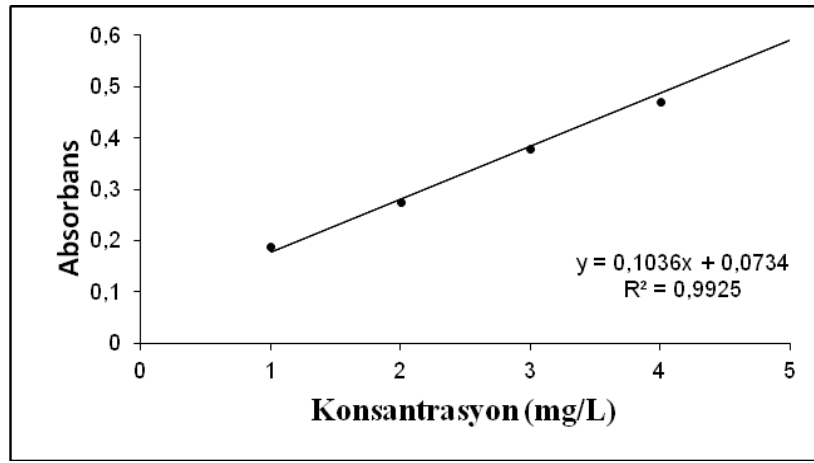
3.4 Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Standart boya çözeltilerinin hazırlanması sırasında katı MY, KK ve SRB boyar maddelerinden bidistile su kullanılarak hazırlanan 1000 mg/L stok çözeltilerden

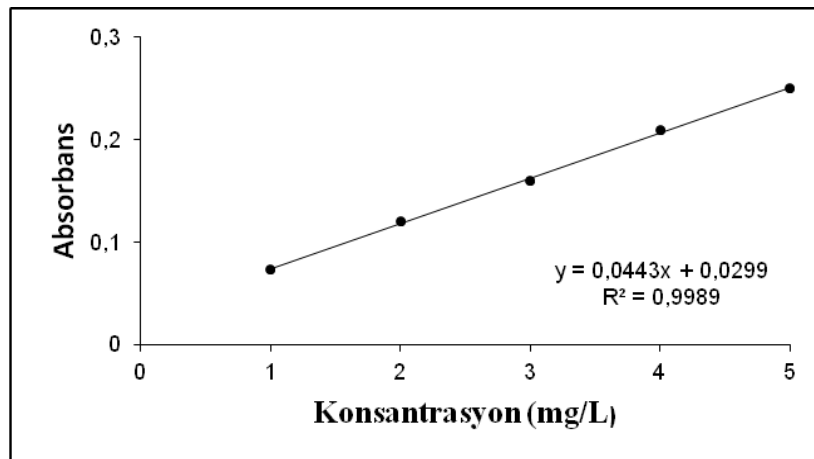
seyreltilerek kullanılmıştır. Stok çözeltilerden istenilen konsantrasyonlarda örnekler taze hazırlanarak kullanılmıştır.

3.5 Tayin Yöntemi

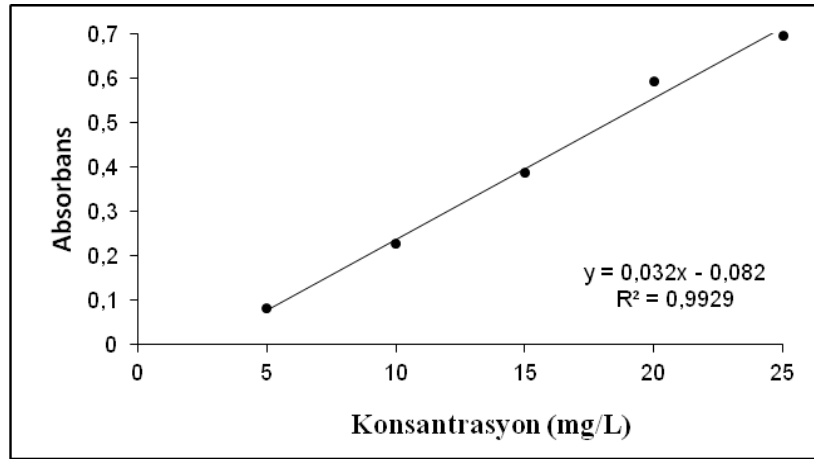
Adsorpsiyon olayının izlenmesi sırasında, boya derişimleri UV-vis Spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. UV-Vis cihazının MY için 1-5 mg/L, KK için 1-5 mg/L ve SRB için 5-25 mg/L derişim aralığında doğrusal cevap verdiği gözlenmiştir. MY, KK ve SRB için kalibrasyon verileri kalibrasyon grafikleri de Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3. 1 MY için kalibrasyon grafiği



Şekil 3. 2 KK için kalibrasyon grafiği



Şekil 3. 3 SRB için kalibrasyon grafiği

3.6 Bentonit ile Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

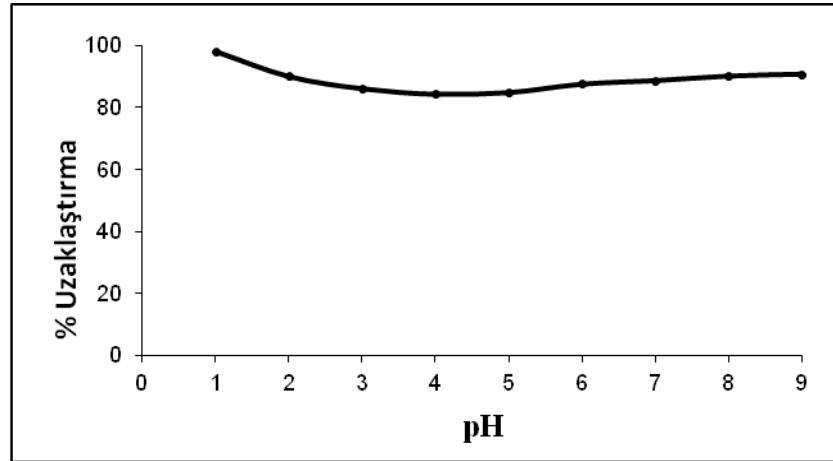
3.6.1 pH' ın Etkisi

Ortamin pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden dolayı oldukça önemlidir. Bentonite üzerine MY, KK ve SRB boya larının tutunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi pH 1-9 aralığında yapılan deneylerle belirlenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri 1 M HCl, 0,1 M HCl, 1 M NH₃ ve 0,1 M NH₃ kullanılarak istenilen pH değerine ayarlanmıştır. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip MY ile 50 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip SRB ve KK çözeltileri pH 1-9 aralığındaki değerlere ayarlanarak bu çözeltilerin içerisine 0,2 g bentonit ilave edilerek 250 rpm hızda, oda sıcaklığında ve 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.3 te bentonit ile MY arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.4 te adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.4 te bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.5 de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.5 de de bentonit ile SRB arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.6 da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan SRB yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Şekil 3.7 de ise

MY, KK ve SRB boyaalarının bentonit üzerine tutunmasının pH etkilerinin karşılaştırma grafiğı verilmiştir.

Çizelge 3. 3 Bentonit ile MY gideriminde pH çalışmasının sonuçları

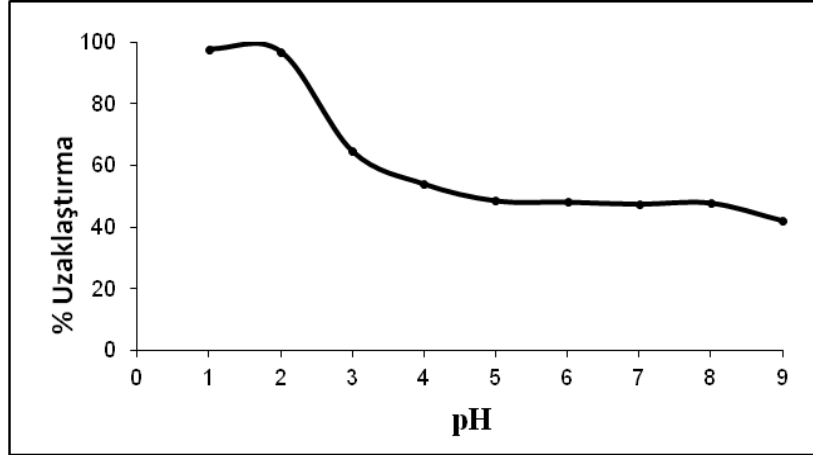
Bentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	0,99	16,30	98,03
	2,09	16,30	90,06
	3,13	16,30	86,19
	3,85	16,30	84,41
	5,06	16,30	84,96
	6,15	16,30	87,66
	7,00	16,30	88,77
	8,06	16,30	90,24
	8,97	16,30	90,85



Şekil 3. 4 MY'nin bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi

Çizelge 3. 4 Bentonit ile KK gideriminde pH çalışmasının sonuçları

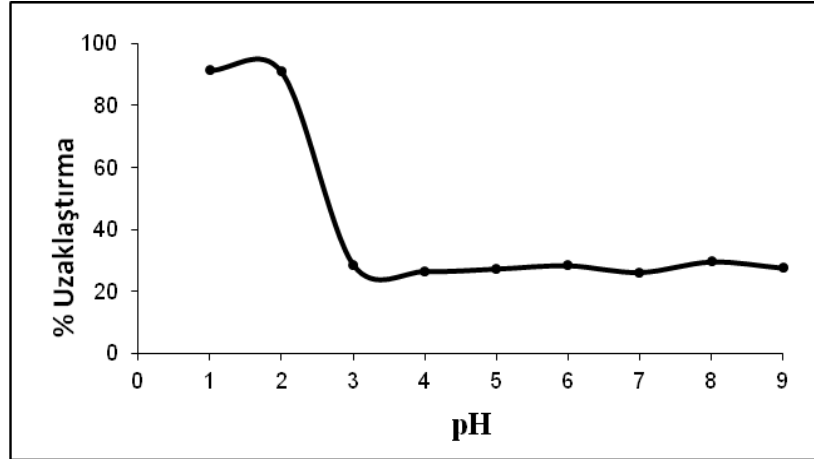
Bentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	1,02	56,31	97,83
	2,14	56,31	96,98
	3,11	56,31	64,71
	4,05	56,31	54,07
	5,11	56,31	48,64
	6,00	56,31	48,21
	7,36	56,31	47,54
	8,00	56,31	47,91
	8,98	56,31	42,21



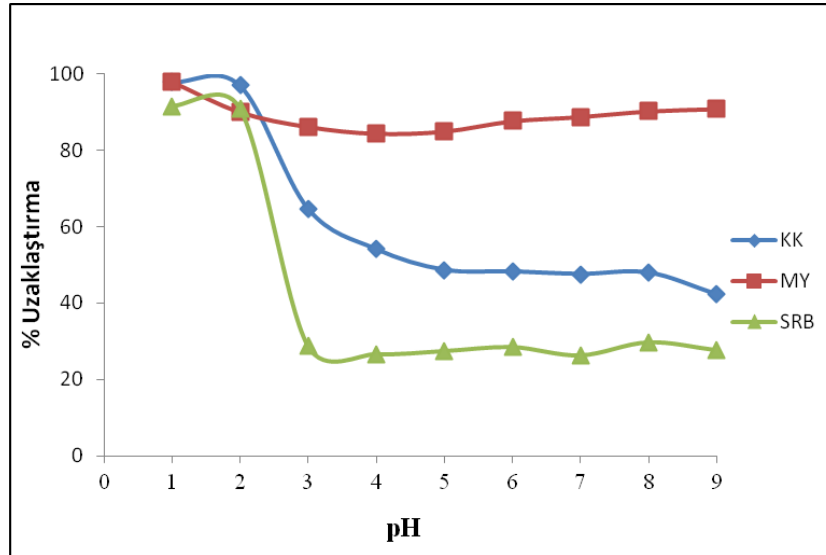
Şekil 3. 5 KK'nin bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi

Çizelge 3. 5 Bentonit ile SRB gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Bentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
SRB	1,05	47,12	91,51
	2,10	47,12	90,89
	3,08	47,12	28,71
	4,03	47,12	26,57
	5,02	47,12	27,37
	6,08	47,12	28,43
	7,00	47,12	26,25
	7,94	47,12	29,66
	8,88	47,12	27,63



Şekil 3. 6 SRB'nin bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi



Şekil 3. 7 MY, KK ve SRB'nin bentonit üzerine pH etkisinin karşılaştırılması

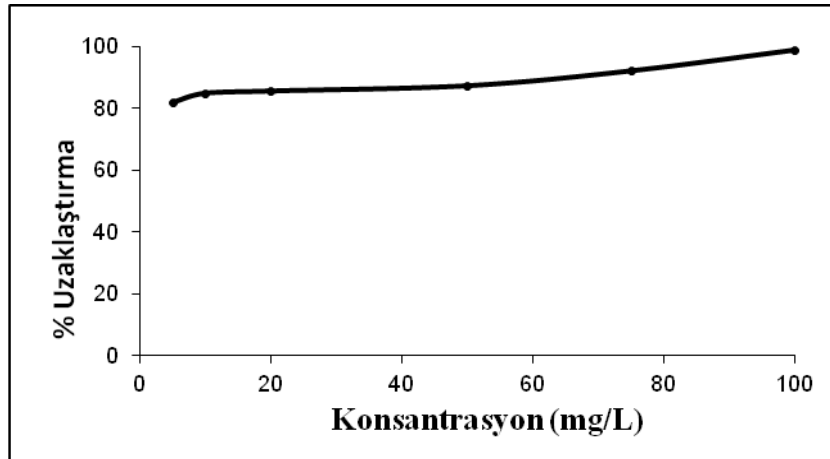
3.6.2 Konsantrasyonun Etkisi

MY, KK ve SRB' nin bentonit üzerine tutunmasına bu maddelerin derişimlerinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için MY ve KK 5, 10, 20, 50, 75, 100 mg/L derişimlerinde, SRB için 25, 50, 75, 100, 150 mg/L derişimlerinde ve 50 mL hacminde birer seri çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir boya çözeltisine 0,2 g bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya

derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.6' da bentonit ile MY arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.8' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.7' de bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.9' da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.8' de bentonit ile SRB arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.10' da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan SRB yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Şekil 3.11' de ise MY, KK ve SRB' nin bentonite tutunması üzerine konsantrasyon etkisinin karşılaştırma grafiğı verilmiştir.

Çizelge 3. 6 Bentonit ile MY gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

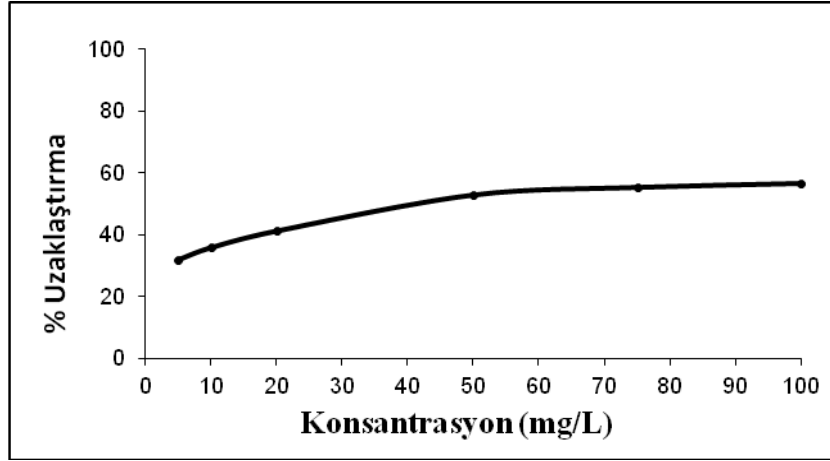
Bentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	10,21	81,97
	13,98	84,97
	21,08	85,67
	40,81	87,38
	80,87	92,24
	92,54	99,00



Şekil 3. 8 MY'nin bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi

Çizelge 3. 7 Bentonit ile KK gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

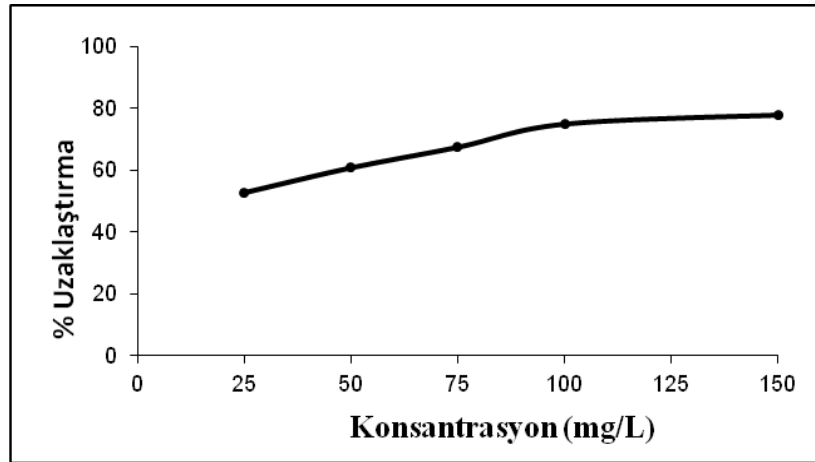
Bentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	7,06	31,78
	11,86	35,74
	14,54	41,15
	28,64	52,87
	35,58	55,35
	43,40	56,63



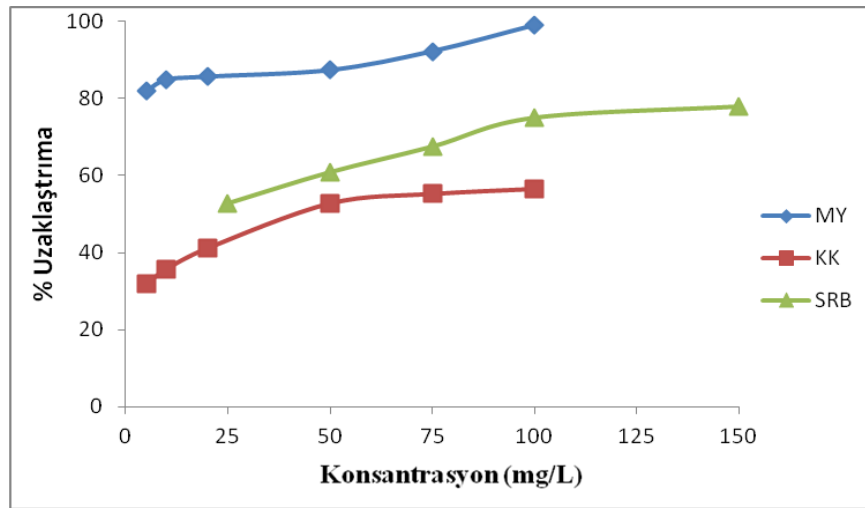
Şekil 3. 9 KK'nin bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi

Çizelge 3. 8 Bentonit ile SRB gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Bentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
SRB	74,51	52,78
	104,60	60,90
	135,56	67,54
	163,74	75,07
	192,01	77,99



Şekil 3. 10 SRB'nin bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi



Şekil 3. 11 MY, KK ve SRB'nin konsantrasyon etkisinin karşılaştırılması

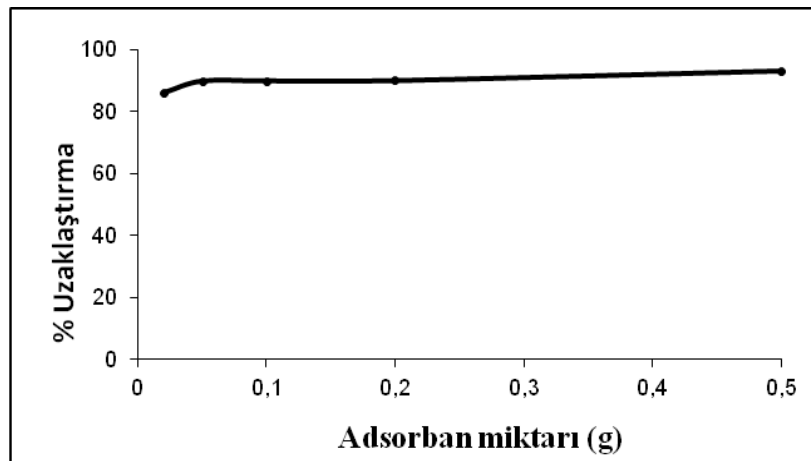
3.6.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının yetersiz olması adsorpsiyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmesine engel olmakta, gerekenden fazla olması ise gereksiz ekonomik ve deneysel yük anlamına gelmektedir. Bu nedenle bentonit üzerine MY, KK ve SRB boyalarının tutunması işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip MY ile 50 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip SRB ve KK çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler içerisine SRB üzerine 0,1, 0,2, 0,5 ve 1 g MY ve KK üzerine 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,5 g miktarlarında bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında ve çözeltinin pH' sında ve 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan

alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.9' da bentonit ile MY arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.12' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.10' da bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.13' te adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.11' de bentonit ile SRB arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.14' te de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan SRB yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Şekil 3.15' de ise MY, KK ve SRB' nin bentonite tutunması üzerine adsorban miktarı etkisinin karşılaştırma grafiğı verilmiştir.

Çizelge 3. 9 Bentonit ile MY gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

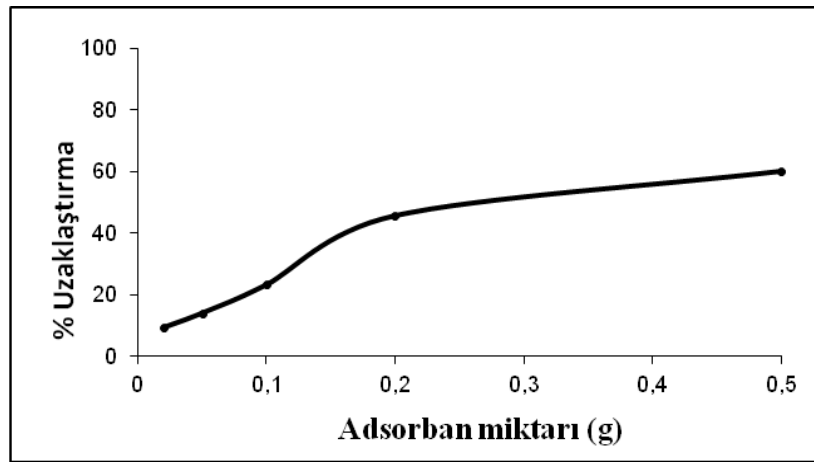
Bentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	0,02	21,27	86,08
	0,05	21,27	89,98
	0,10	21,27	90,01
	0,20	21,27	90,11
	0,50	21,27	93,26



Şekil 3. 12 MY'nin bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi

Çizelge 3. 10 Bentonit ile KK gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

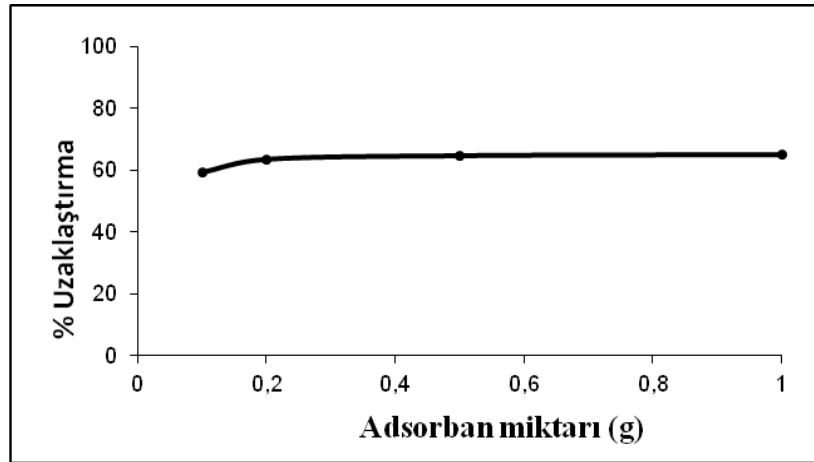
Bentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	0,02	57,01	9,34
	0,05	57,01	14,08
	0,10	57,01	23,32
	0,20	57,01	45,81
	0,50	57,01	60,27



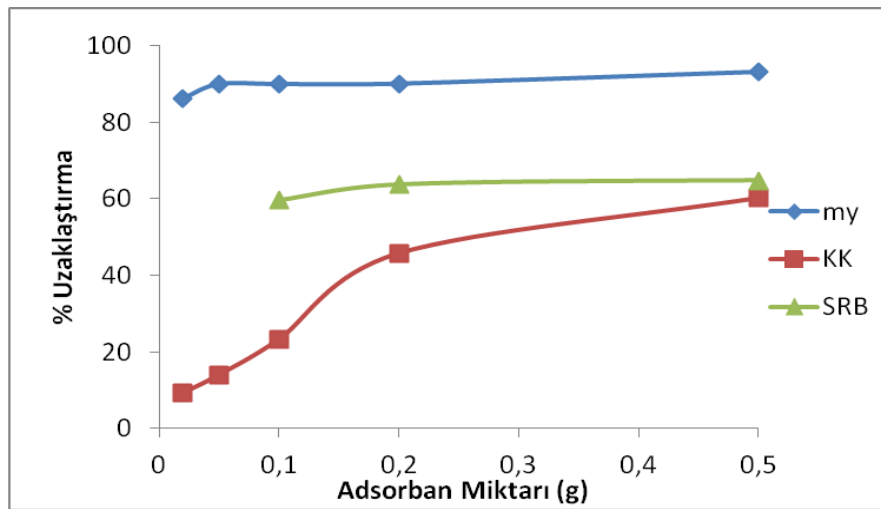
Şekil 3. 13 KK'nin bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi

Çizelge 3. 11 Bentonit ile SRB gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

Bentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
SRB	0,1	47,12	59,54
	0,2	47,12	63,64
	0,5	47,12	64,75
	1,0	47,12	65,08



Şekil 3. 14 SRB' nin bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi



Şekil 3. 15 MY, KK ve SRB' nin adsorban miktarı etkisinin karşılaştırılması

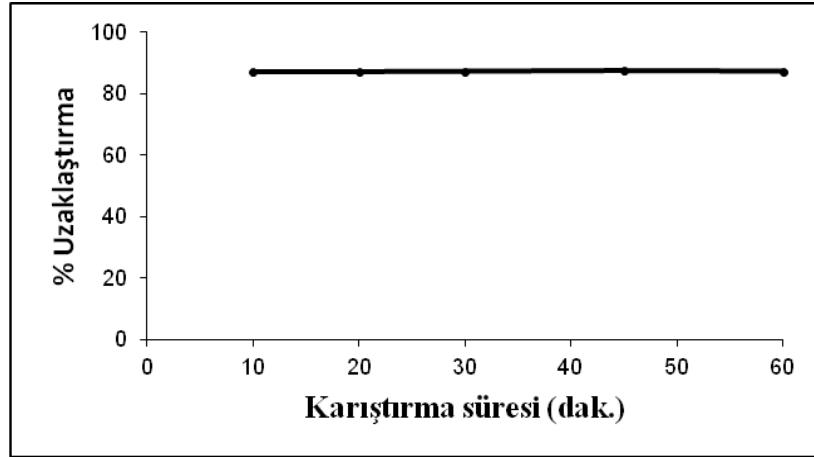
3.6.4 Karıştırma Süresi Etkisi

MY, KK ve SRB boyalarının bentonit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip MY ile 50 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip SRB ve KK çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir boya çözeltilisi içerisine 0,2 g bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında, çözeltinin pH'ında ve 250 rpm de 10, 20, 30, 45 ve 60 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.12' de bentonit ile MY arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.16' da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.13' te

bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.17' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.14' te bentonit ile SRB arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.18' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan SRB yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Şekil 3.19' da ise MY, KK ve SRB' nin bentonite tutunması üzerine karıştırma süresi etkisinin grafiği verilmiştir.

Çizelge 3. 12 Bentonit ile MY gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

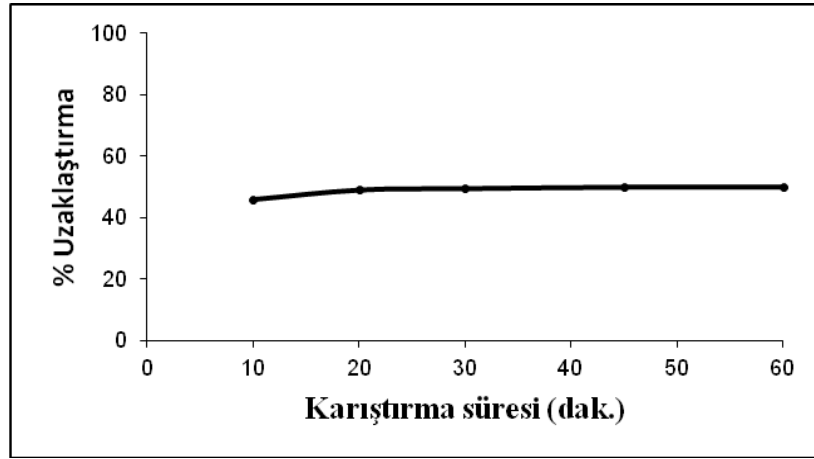
Bentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	10	23,20	87,11
	20	23,20	87,19
	30	23,20	87,32
	45	23,20	87,50
	60	23,20	87,32



Şekil 3. 16 MY' nin bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi

Çizelge 3. 13 Bentonit ile KK gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

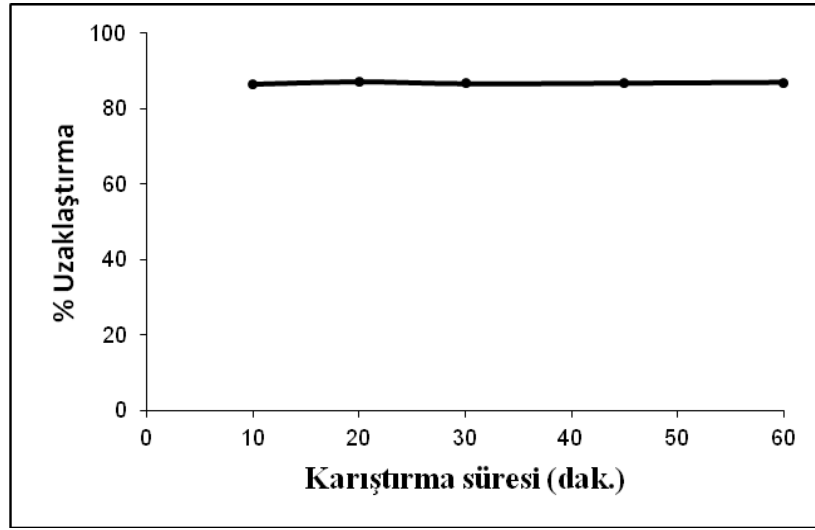
Bentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	10	54,65	45,83
	20	54,65	49,07
	30	54,65	49,56
	45	54,65	50,04
	60	54,65	50,13



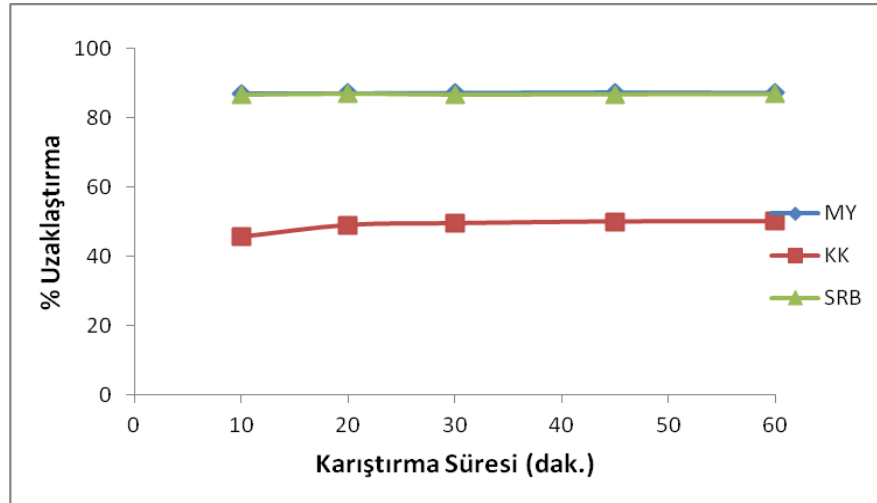
Şekil 3. 17 KK' nın bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi

Çizelge 3. 14 Bentonit ile SRB gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

Bentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
SRB	10	47,12	86,66
	20	47,12	87,05
	30	47,12	86,75
	45	47,12	86,84
	60	47,12	86,98



Şekil 3. 18 SRB' nin bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi



Şekil 3. 19 MY, KK ve SRB'nin karıştırma süresi etkisinin karşılaştırılması

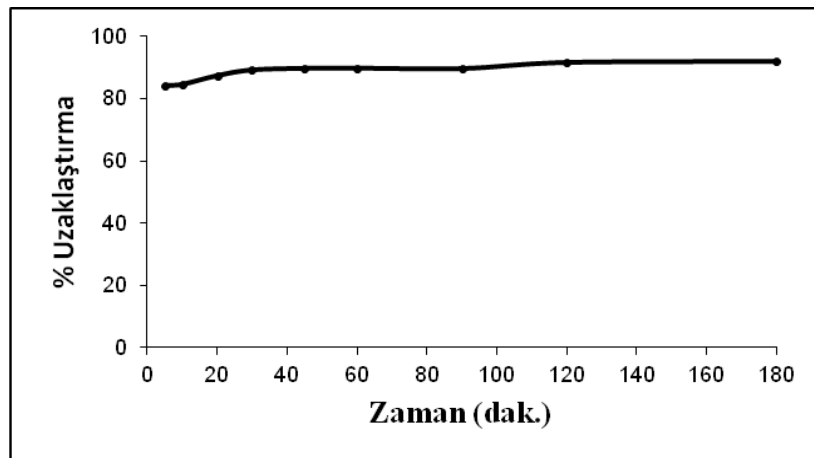
3.6.5 Kinetik Çalışma

Adsorban olarak kullanılan bentonitten 0,2' şer gramlık tartım alınarak 300 mL, 20 mg/L' lik MY, 25 mg/L' lik SRB ve 50 mg/L' lik KK boya çözeltileriyle 3 saat süreyle oda sıcaklığında ve çözeltinin pH' sında karıştırma yapılmıştır. 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180. dakikalarda çözeltilerden 5' er mL örnek alınarak 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimleri UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları

hesaplanmıştır. Çizelge 3.15' de bentonit ile MY arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.20' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.16' da bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.21' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.17' de bentonit ile SRB arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.22' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan SRB yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Şekil 3.23' te de MY, KK ve SRB' nin bentonite tutunması üzerine karıştırma süresi etkisinin karşılaştırılması grafiği verilmiştir.

Çizelge 3. 15 Bentonit ile MY giderimine ait kinetik çalışma sonuçları

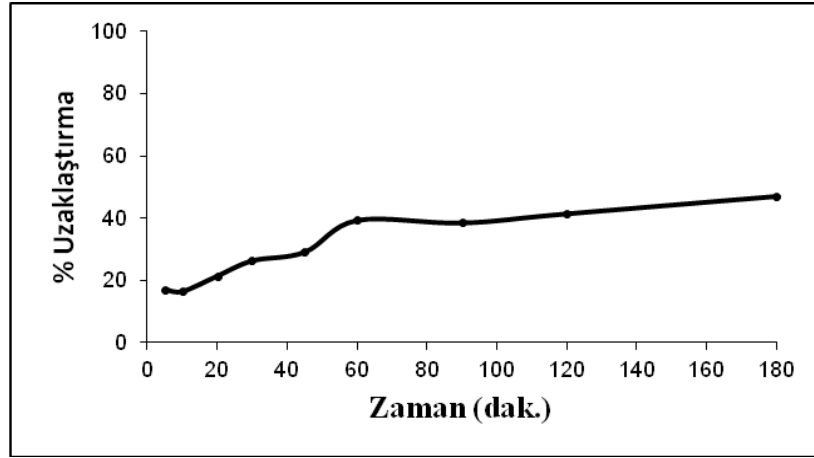
Bentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	5	28,27	84,29
	10	28,27	84,68
	20	28,27	87,47
	30	28,27	89,28
	45	28,27	89,77
	60	28,27	89,84
	90	28,27	89,70
	120	28,27	91,65
	180	28,27	92,00



Şekil 3. 20 MY'nin bentonite tutunmasına ait kinetik çalışma grafiği

Çizelge 3. 16 Bentonit ile KK giderimine ait kinetik çalışma sonuçları

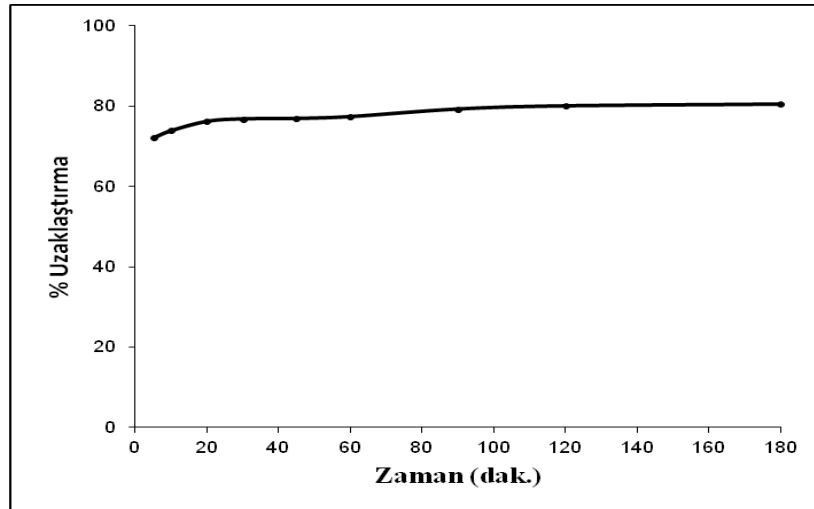
Bentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	5	57,39	16,98
	10	57,39	16,34
	20	57,39	21,31
	30	57,39	26,27
	45	57,39	29,02
	60	57,39	39,32
	90	57,39	38,49
	120	57,39	41,45
	180	57,39	47,08



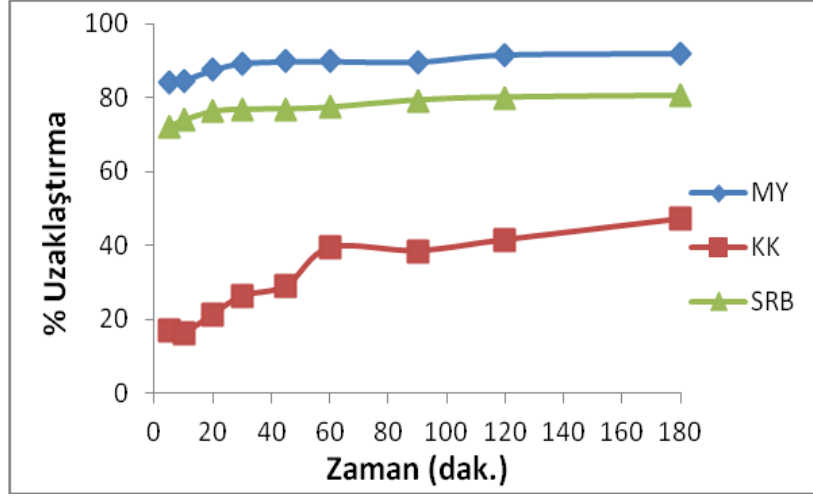
Şekil 3. 21 KK'nin bentonite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi

Çizelge 3. 17 Bentonit ile SRB gideriminde kinetik çalışma sonuçları

Bentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
SRB	5	34,49	72,07
	10	34,49	73,87
	20	34,49	76,19
	30	34,49	76,77
	45	34,49	76,89
	60	34,49	77,35
	90	34,49	79,24
	120	34,49	80,02
	180	34,49	80,45



Şekil 3. 22 SRB'nin bentonite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi



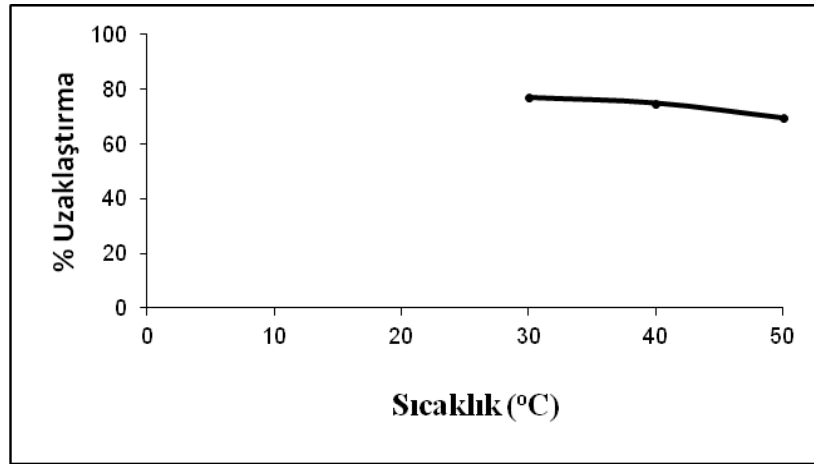
Şekil 3. 23 MY, KK ve SRB'nin karıştırma süresi etkisinin karşılaştırılması

3.6.6 Sıcaklığın Etkisi

MY, KK ve SRB' nin bentonit üzerine tutunmasına sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip MY ve KK 50 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip SRB hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir MY, KK ve SRB boya çözeltileri içerisine 0,2 g bentonit ilave edilerek çözeltinin pH' sında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda 30, 40 ve 50 °C' ye ayarlanmış su banyosunda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimleri UV-vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.18' de bentonit ile MY arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.24' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.19' da bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.25' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.20' de bentonit ile SRB arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.26' da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan SRB yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.27' de ise MY, KK ve SRB' nin bentonite tutunması üzerine sıcaklık etkisinin karşılaştırma grafiği verilmiştir.

Çizelge 3. 18 Bentonit ile MY gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

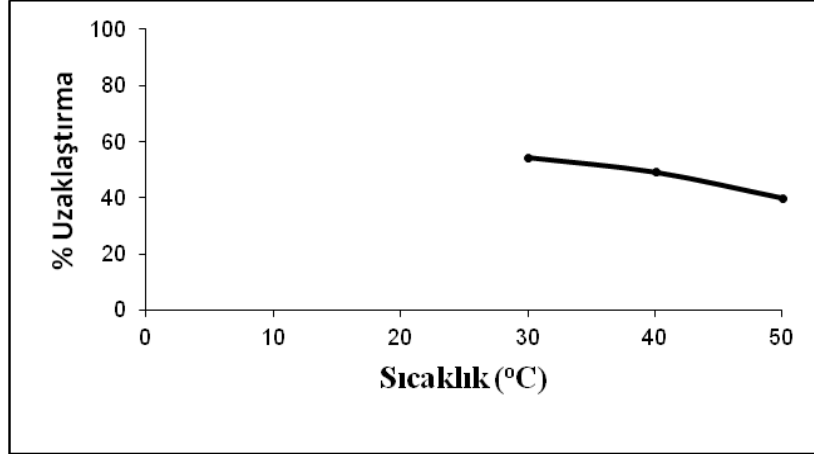
Bentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	30	21,24	76,90
	40	21,24	74,96
	50	21,24	69,76



Şekil 3. 24 MY'nin bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi

Çizelge 3. 19 Bentonit ile KK gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

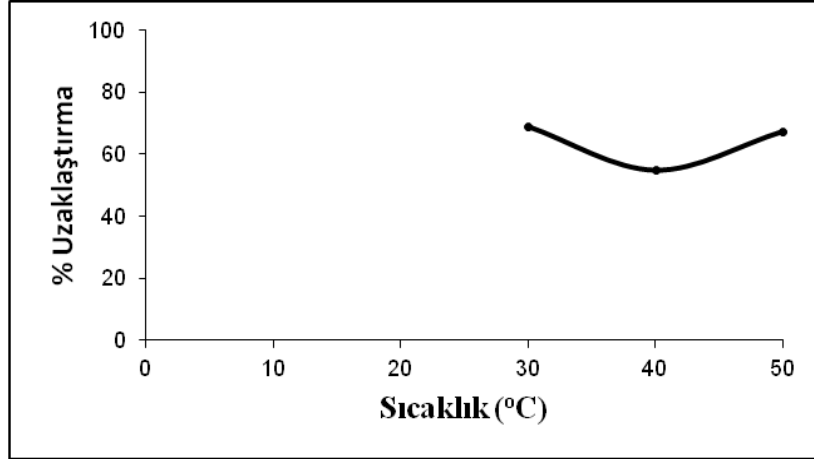
Bentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	30	25,20	54,48
	40	25,20	49,28
	50	25,20	40,05



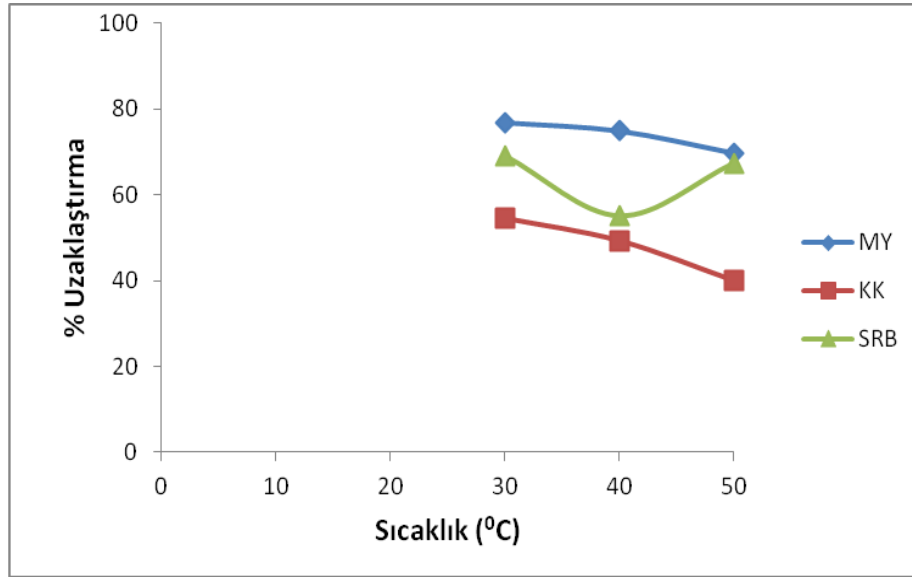
Şekil 3. 25 KK'nin bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi

Çizelge 3. 20 Bentonit ile SRB gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

Bentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
SRB	30	61,19	69,00
	40	61,19	55,09
	50	61,19	67,36



Şekil 3. 26 SRB'nin bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 3. 27 MY, KK ve SRB' nin sıcaklık etkisinin karşılaştırılması

3.7 Teab-bentonit Çalışmalarında Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Yapılan bu çalışmada bentonit yüzey aktif madde olan Teab (Tetraetilamonyumbromür) ile modifiye edilmiştir. Molekül kütlesi 210,16 g/mol olan katı Teab' dan 0,03 M 100 mL alınarak 10 g bentonit üzerine ilave edildikten sonra 24 saat süre ile karıştırılıp süzldükten sonra etüvde 105 °C' de kurutulup (yaklaşık 12 saat) hazırlanmıştır.

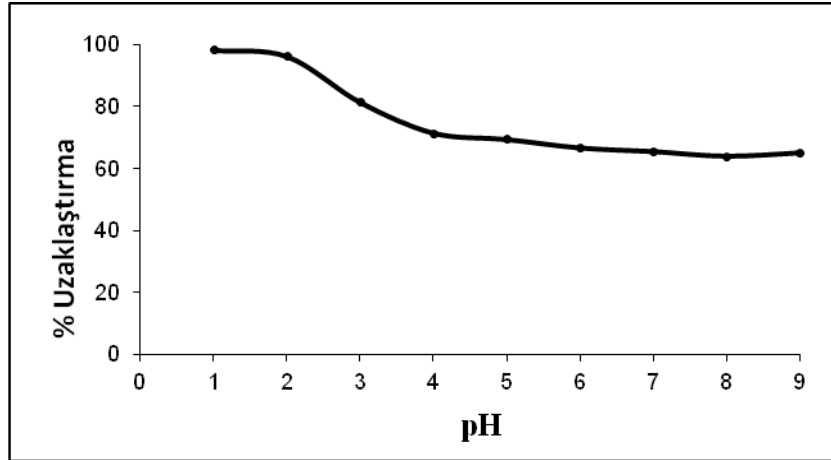
3.7.1 pH' nın Etkisi

Ortamin pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden dolayı oldukça önemlidir. Modifiye bentonite üzerine KK boyasının tutunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi pH 1-9 aralığında yapılan deneylerle belirlenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri 1M HCl, 0,1M HCl, 1 M NH₃ ve 0,1 M NH₃ kullanılarak istenilen pH değerine ayarlanmıştır. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip KK çözeltisi pH 1-9 aralığındaki değerlere ayarlanarak bu çözeltilerin içerisine 0,2 g modifiye bentonit ilave edilmiş 250 rpm hızda, oda sıcaklığında ve 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.21'

de modifiye bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.28' de ise adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Çizelge 3. 21 Teab-bentonit ile KK gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Teab-Bentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	1,21	20,97	98,28
	2,07	20,97	96,23
	3,13	20,97	81,44
	4,06	20,97	71,53
	5,09	20,97	69,48
	5,79	20,97	66,76
	7,01	20,97	65,60
	8,15	20,97	64,09
	9,01	20,97	65,18



Şekil 3. 28 KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi

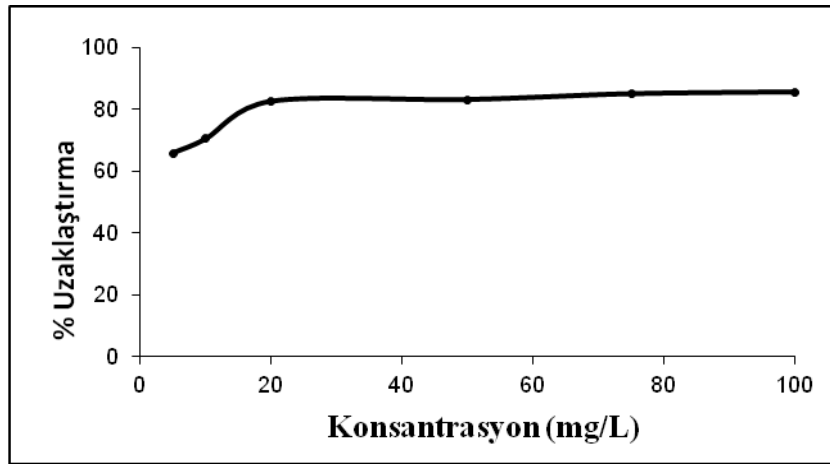
3.7.2 Konsantrasyonun Etkisi

KK' nin bentonit üzerine tutunmasına bu maddelerin derişiminin etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için KK 5, 10, 20, 50, 75, 100 mg/L derişimlerinde ve 50 mL hacminde birer seri çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan boya çözeltisi içerisine 0,2 g modifiye bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'ında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis

spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.22' de bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.29' da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Çizelge 3. 22 Teab-bentonit ile KK gideriminde konsantrasyon çalışması sonuçları

Teab-Bentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	6,18	66,16
	11,24	70,72
	21,20	82,88
	53,10	83,43
	78,80	85,31
	98,90	85,89



Şekil 3. 29 KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi

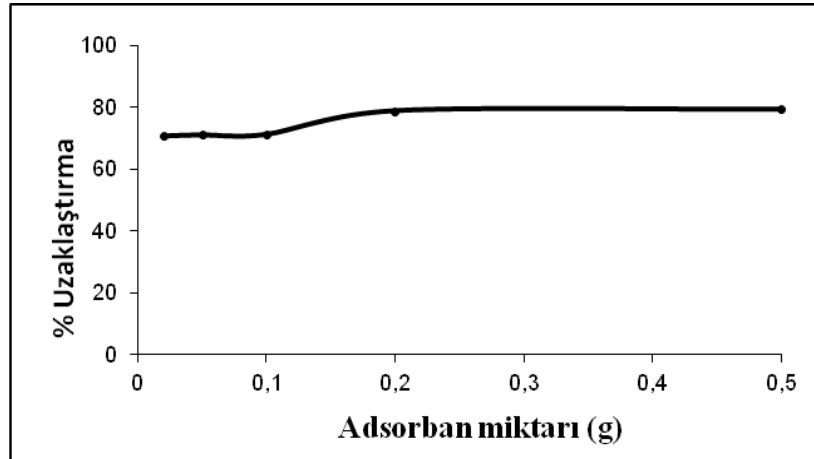
3.7.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının yetersiz olması adsorpsiyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmesine engel olmakta, gerekenden fazla olması ise gereksiz ekonomik ve deneysel yük anlamına gelmektedir. Bu nedenle modifiye bentonit üzerine KK boyasının tutunması işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip KK çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler içerisine 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,5 g miktarlarında modifiye bentonit ilave

edilerek oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'ında ve 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.23' de modifiye bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.30' da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Çizelge 3. 23 Teab-bentonitin KK gideriminde adsorban miktarı çalışması sonuçları

Teab-Bentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	0,02	20,97	70,79
	0,05	20,97	71,11
	0,10	20,97	71,29
	0,20	20,97	78,90
	0,50	20,97	79,43



Şekil 3. 30 KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi

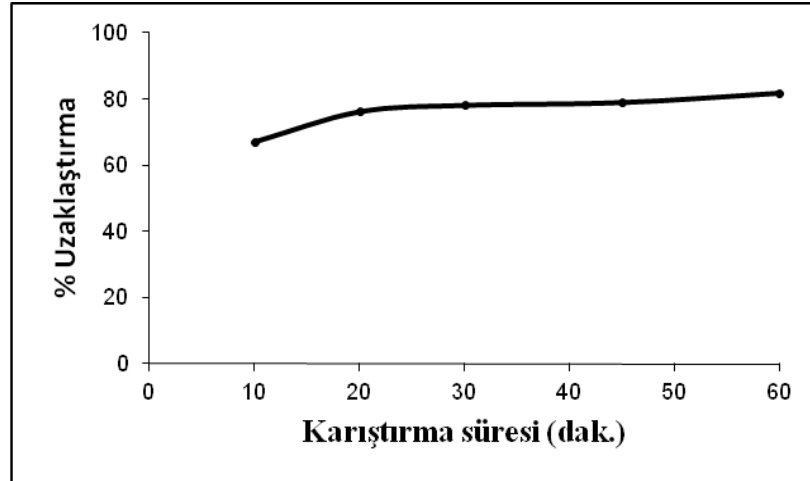
3.7.4 Karıştırma Süresi Etkisi

KK boyasının modifiye bentonit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip KK çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir boya çözeltisi içerisine 0,2 g modifiye

bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında, çözeltinin pH' sında ve 250 rpm de 10, 20, 30, 45 ve 60 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.24' de bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.31' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Çizelge 3. 24 Teab-bentonitin KK gideriminde karıştırma süresi çalışması sonuçları

Bentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	10	20,97	67,06
	20	20,97	76,21
	30	20,97	78,13
	45	20,97	78,98
	60	20,97	81,82



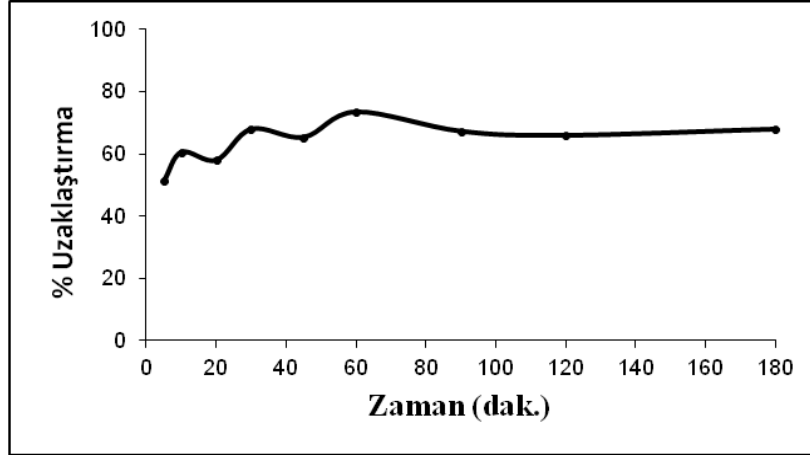
Şekil 3. 31 KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi

3.7.5 Kinetik Çalışma

Adsorban olarak kullanılan modifiye bentonitten 0,2' şer gramlık tartım alınarak 300 mL, 20 mg/L' lik KK boya çözeltisi 3 saat süreyle oda sıcaklığında ve çözeltinin pH' sında karıştırma yapılmıştır. 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180. dakikalarda çözeltiden 5' er mL örnek alınarak 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimleri UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.25' de modifiye bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.32' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Çizelge 3. 25 Teab-bentonit ile KK gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları

Teab-Bentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	5	20,97	51,25
	10	20,97	60,53
	20	20,97	57,96
	30	20,97	67,97
	45	20,97	65,33
	60	20,97	73,48
	90	20,97	67,26
	120	20,97	65,93
	180	20,97	67,92



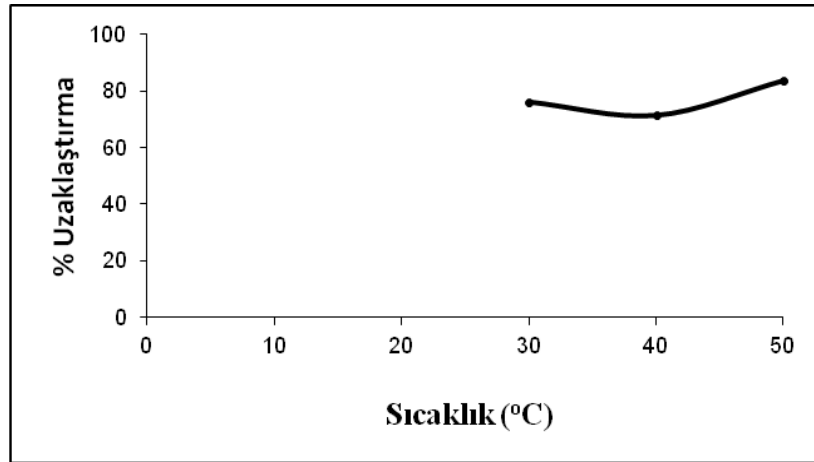
Şekil 3. 32 KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine kinetik çalışması etkisi

3.7.6 Sıcaklığın Etkisi

KK' nin modifiye bentonit üzerine tutunmasına sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip KK çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir KK boya çözeltileri içerisine 0,2 g modifiye bentonit ilave edilerek çözeltinin pH'ında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda 30, 40 ve 50 °C' ye ayarlanmış su banyosunda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimleri UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.26' da modifiye bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.33' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Çizelge 3. 26 Teab-bentonit ile KK gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

Teab-Bentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	30	20,97	76,20
	40	20,97	71,34
	50	20,97	83,83



Şekil 3. 33 KK'nin teab-bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi

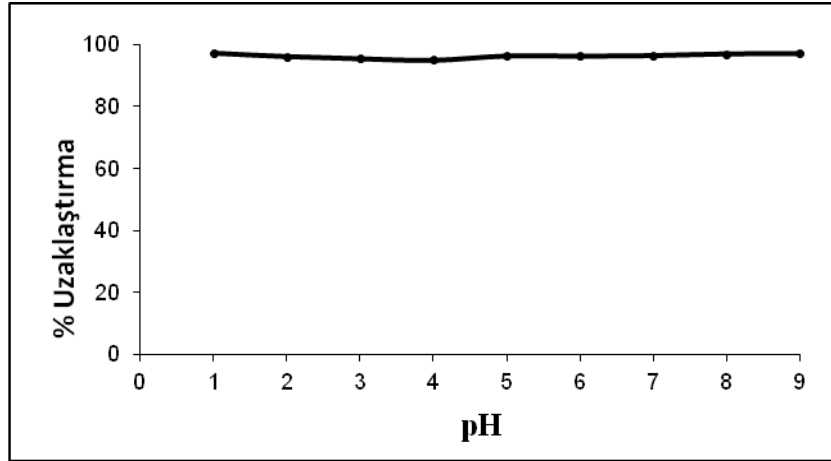
3.8 Sepiyolit ile Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

3.8.1 pH'ın Etkisi

Ortamin pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden dolayı oldukça önemlidir. Sepiyolit üzerine MY ve KK boyaalarının tutunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi pH 1-9 aralığında yapılan deneylerle belirlenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri 1M HCl, 0,1M HCl, 1 M NH₃ ve 0,1 M NH₃ kullanılarak istenilen pH değerine ayarlanmıştır. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerlerine sahip MY ve KK çözeltileri pH 1-9 aralığındaki değerlere ayarlanarak bu çözeltilerin içersine 0,2 g sepiyolit ilave edilmiş 250 rpm hızda, oda sıcaklığında ve 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.27' de sepiyolit ile MY arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.34' te adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.28' de sepiyolit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.35' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Şekil 3.36' da ise MY ve KK'nın bentonite tutunması üzerine pH etkisinin karşılaştırılma grafiği verilmiştir.

Çizelge 3. 27 Sepiyolit ile MY gideriminde pH çalışmasının sonuçları

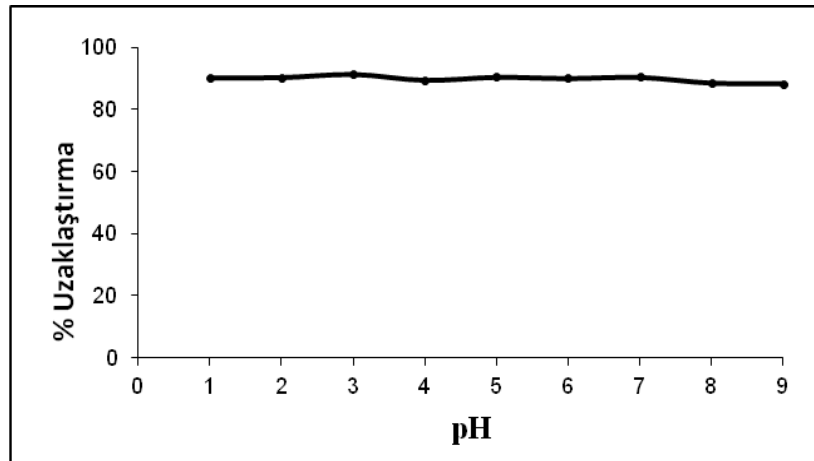
Sepiyolit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	1,08	28,35	97,14
	2,04	28,35	96,15
	3,00	28,35	95,52
	4,03	28,35	95,06
	5,00	28,35	96,33
	5,92	28,35	96,26
	6,90	28,35	96,43
	7,94	28,35	96,93
	8,99	28,35	97,03



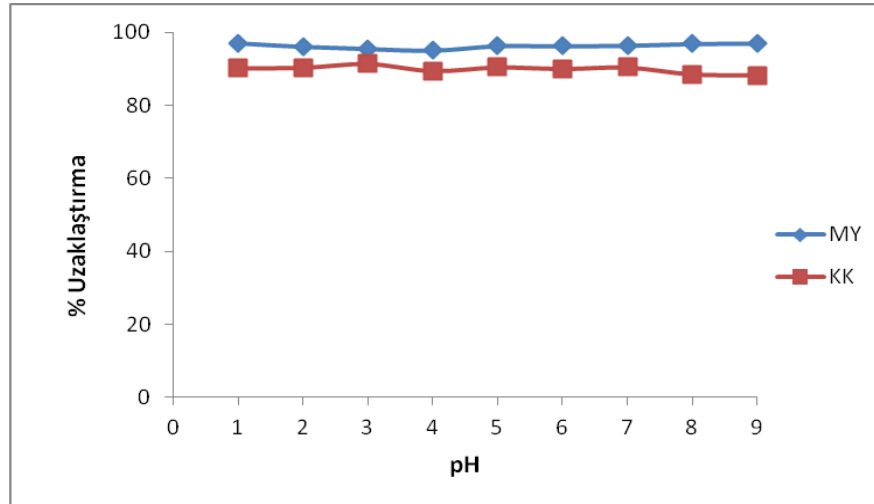
Şekil 3. 34 MY'nin sepiyolit tutunması üzerine pH'ın etkisi

Çizelge 3. 28 Sepiyolit ile KK gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Sepiyolit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	1,08	23,13	90,26
	2,04	23,13	90,39
	3,00	23,13	91,48
	4,03	23,13	89,46
	5,00	23,13	90,49
	5,92	23,13	90,06
	6,90	23,13	90,46
	7,94	23,13	88,50
	8,99	23,13	88,27



Şekil 3. 35 MY'nin sepiyolite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi



Şekil 3. 36 MY ve KK'nın bentonite tutunması üzerine pH etkisinin karşılaştırılması

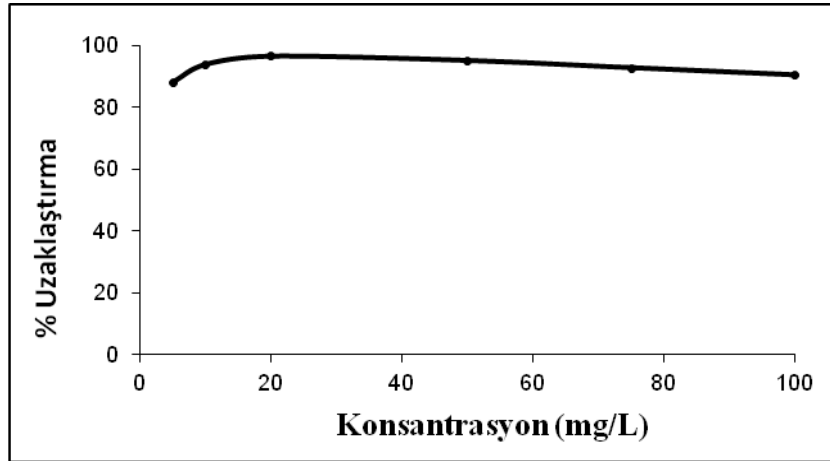
3.8.2 Konsantrasyon Etkisi

MY ve KK' nin sepiyolit üzerine tutunmasına bu maddelerin derişimlerinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için MY ve KK 5, 10, 20, 50, 75, 100 mg/L derişimlerinde, ve 50 mL hacminde birer seri çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir boya çözeltisi içerisine 0,2 g sepiyolit ilave edilerek oda sıcaklığında ve çözeltinin pH' sında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.29' da sepiyolit ile

MY arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.37' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.30' da sepiyolit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.38' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Şekil 3.39' da ise MY ve KK' nın bentonite tutunması üzerine konsantrasyon etkisinin karşılaştırma grafiği verilmiştir.

Çizelge 3. 29 Sepiyolit ile MY gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

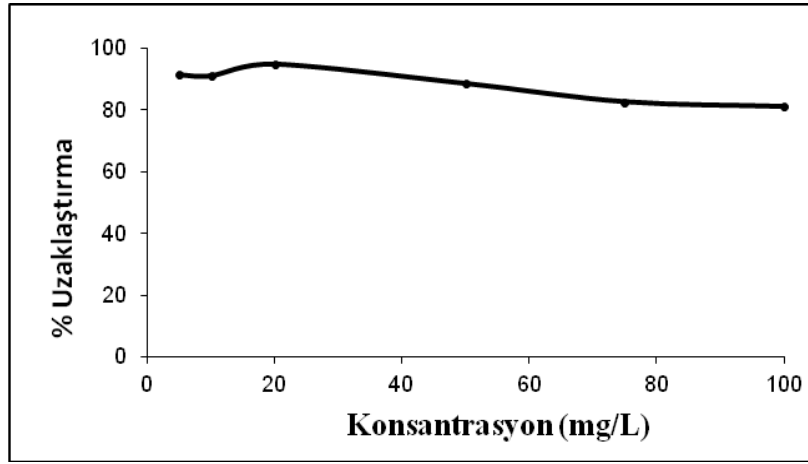
Sepiyolit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	6,75	88,14
	12,31	93,98
	25,57	96,71
	60,47	95,30
	74,56	92,95
	85,67	90,58



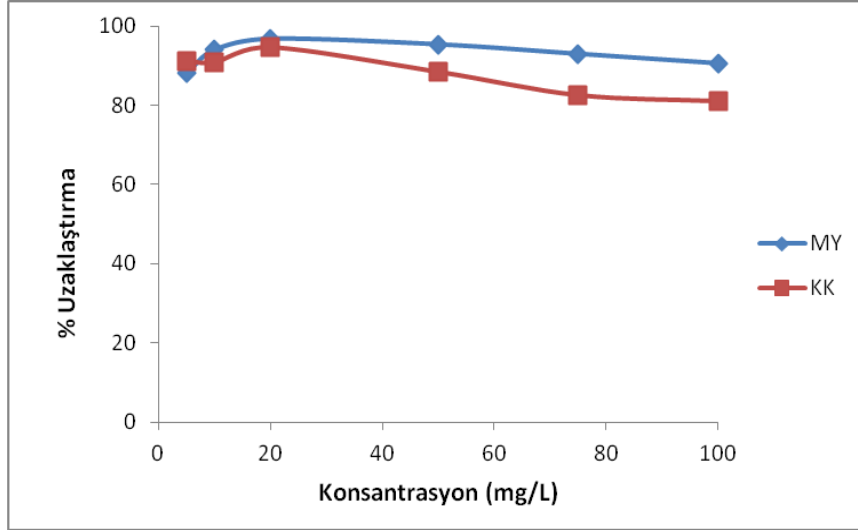
Şekil 3. 37 MY' nin sepiyolite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi

Çizelge 3. 30 Sepiyolit ile KK gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Sepiyolit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	6,48	91,20
	12,27	90,87
	20,08	94,67
	58,31	88,40
	84,09	82,48
	108,44	80,93



Şekil 3. 38 KK'nin sepiyolite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi



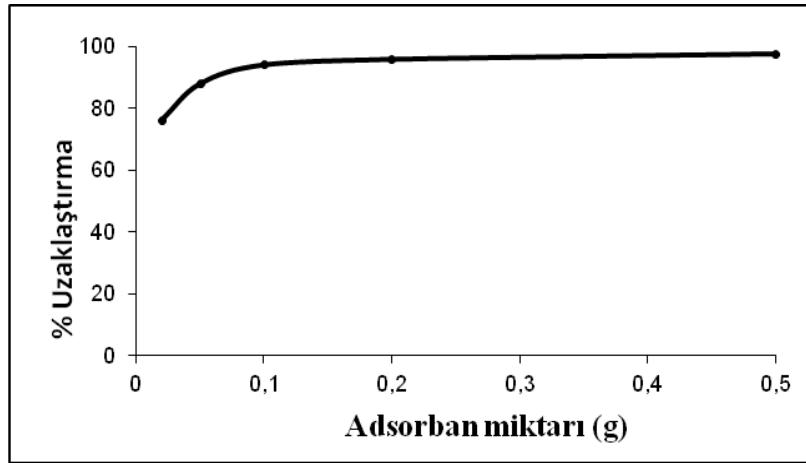
Şekil 3. 39 MY ve KK' nın konsantrasyon etkisinin karşılaştırılması

3.8.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının yetersiz olması adsorpsiyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmesine engel olmakta, gerekenden fazla olması ise gereksiz ekonomik ve deneysel yük anlamına gelmektedir. Bu nedenle sepiyolit üzerine MY ve KK boyaalarının tutunması işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip MY ve KK çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler içerisine 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,5 g miktarlarında sepiyolit ilave edilerek oda sıcaklığında ve çözeltinin pH' sında ve 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.31' de sepiyolit ile MY arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.40' da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.32' de sepiyolit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.41' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Şekil 3.42' de ise MY ve KK' nın bentonite tutunması üzerine adsorban miktarı etkisinin karşılaştırma grafiği verilmiştir.

Çizelge 3. 31 Sepiyolit ile MY gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

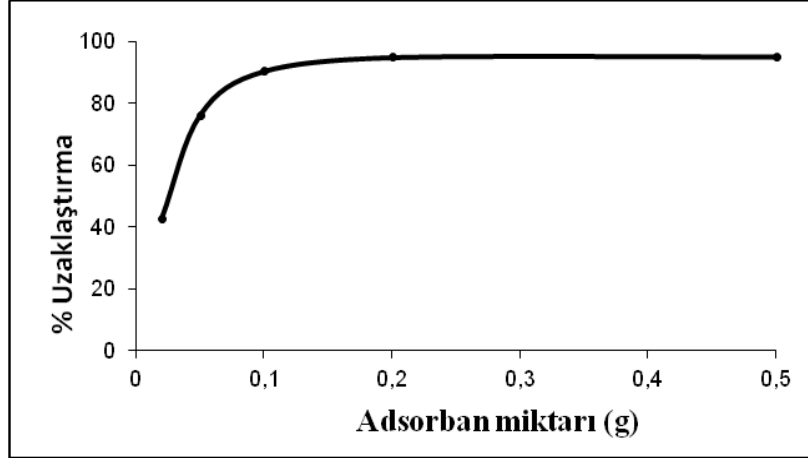
Sepiyolit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	0,02	28,72	76,35
	0,05	28,72	88,19
	0,10	28,72	94,28
	0,20	28,72	96,06
	0,50	28,72	97,84



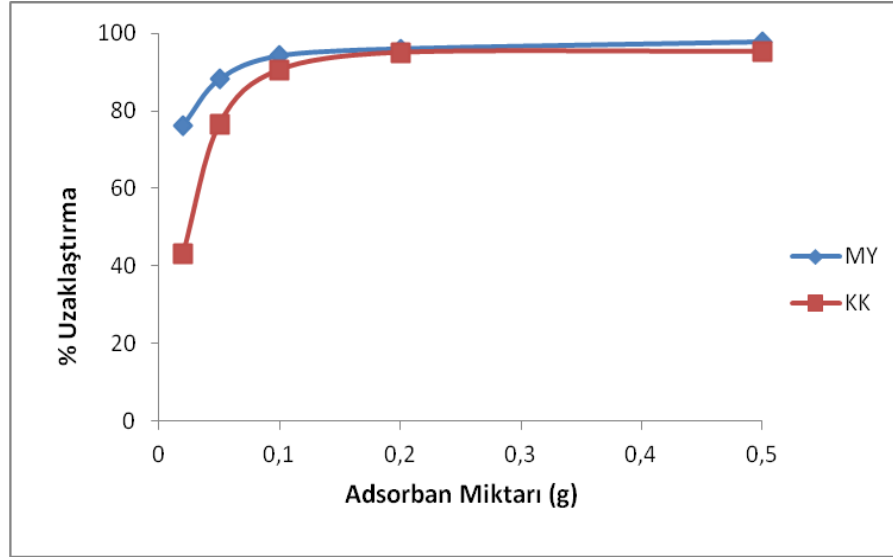
Şekil 3. 40 MY'nin sepiyolite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi

Çizelge 3. 32 Sepiyolit ile KK gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

Sepiyolit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	0,02	19,68	43,05
	0,05	19,68	76,47
	0,10	19,68	90,60
	0,20	19,68	95,05
	0,50	19,68	95,31



Şekil 3. 41 KK' nin sepiyolite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi



Şekil 3. 42 MY ve KK' nin adsorban miktarı etkisinin karşılaştırılması

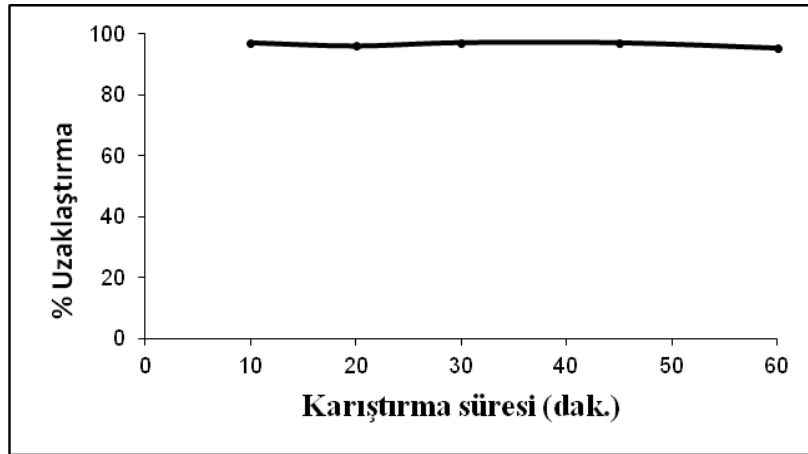
3.8.4 Karıştırma Süresi Etkisi

MY ve KK boyaalarının sepiyolit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip MY ve KK çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir boya çözeltisi içerisine 0,2 g sepiyolit ilave edilerek oda sıcaklığında, çözeltinin pH' sında ve 250 rpm de 10, 20, 30, 45 ve 60 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.33' de sepiyolit ile MY arasında

uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.43 te adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.34' te sepiyolit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.44' te adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Şekil 3.45' te ise MY ve KK' nın bentonite tutunması üzerine karıştırma süresi etkisinin karşılaştırma grafiği verilmiştir.

Çizelge 3. 33 Sepiyolit ile MY gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

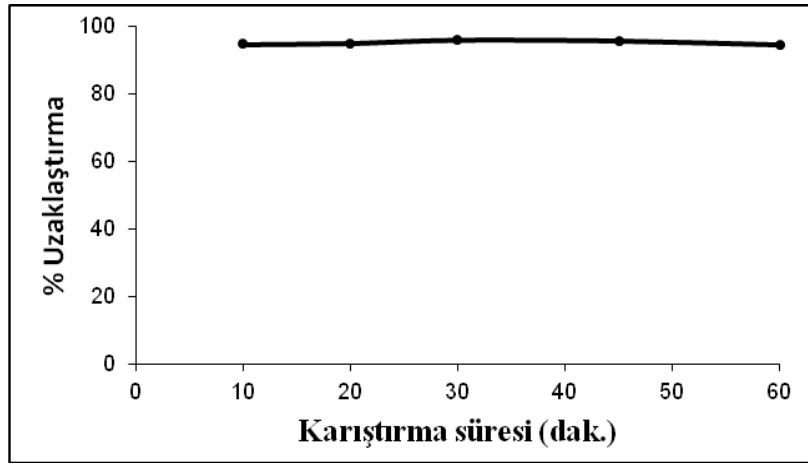
Sepiyolit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	10	22,06	97,18
	20	22,06	96,14
	30	22,06	97,23
	45	22,06	97,18
	60	22,06	95,42



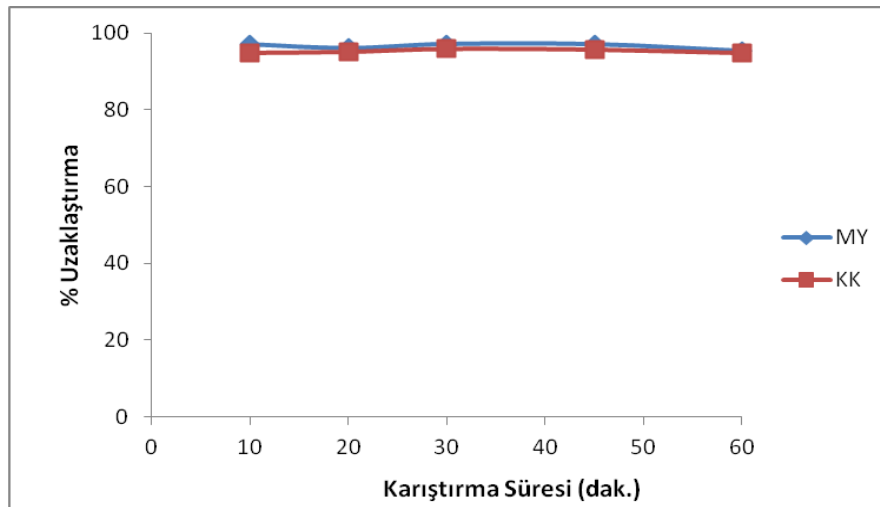
Şekil 3. 43 MY' nin sepiyolite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi

Çizelge 3. 34 Sepiyolit ile KK gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

Sepiyolit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	10	23,57	94,73
	20	23,57	95,03
	30	23,57	95,84
	45	23,57	95,63
	60	23,57	94,68



Şekil 3. 44 KK' nın sepiyolite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi



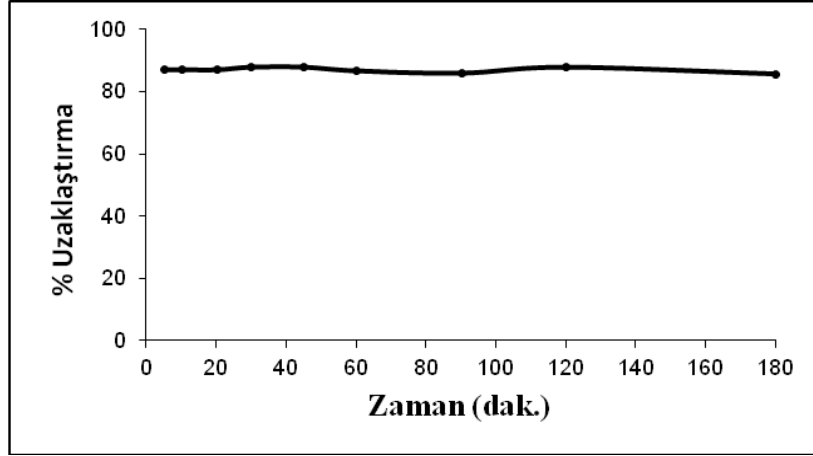
Şekil 3. 45 MY ve KK' nın karıştırma süresi etkisinin karşılaştırılması

3.8.5 Kinetik Çalışma

Adsorban olarak kullanılan sepiyolitten 0,2' şer gramlık tartım alınarak 300 mL, 20 mg/L' lik MY ve KK boya çözeltileriyle 3 saat süreyle oda sıcaklığında ve çözeltinin pH' sında karıştırma yapılmıştır. 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180. dakikalarda çözeltilerden 5' er mL örnek alınarak 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimleri UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.35' te sepiyolit ile MY arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.46' da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.36' da bentonit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.47' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Şekil 3.48' de ise MY ve KK' nın bentonite tutunması üzerine kinetik çalışma etkisinin karşılaştırma grafiği verilmiştir.

Çizelge 3. 35 Sepiyolit ile MY gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları

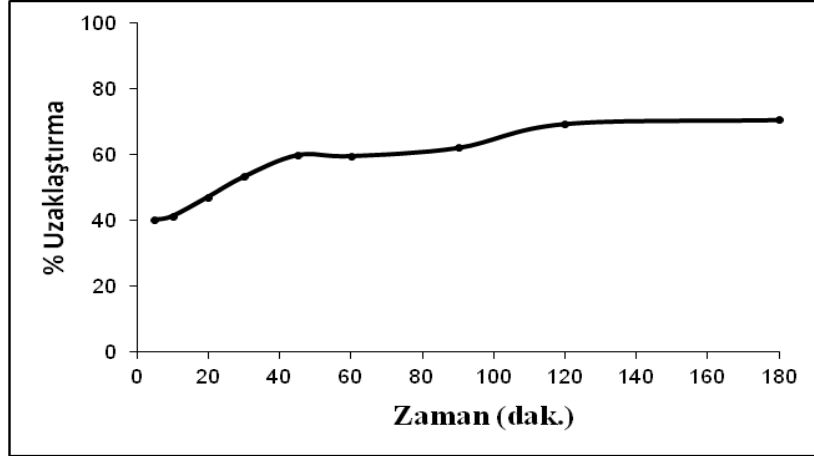
Sepiyolit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	5	28,84	87,20
	10	28,84	87,19
	20	28,84	87,13
	30	28,84	87,93
	45	28,84	87,93
	60	28,84	86,85
	90	28,84	86,13
	120	28,84	87,93
	180	28,84	85,92



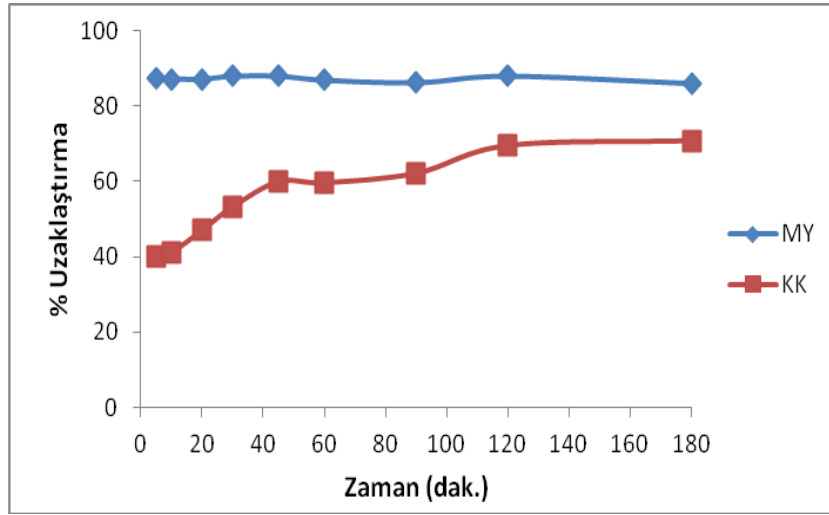
Şekil 3. 46 MY' nin sepiyolite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi

Çizelge 3. 36 Sepiyolit ile KK gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları

Sepiyolit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	5	24,24	40,13
	10	24,24	41,25
	20	24,24	47,15
	30	24,24	53,30
	45	24,24	59,94
	60	24,24	59,65
	90	24,24	62,13
	120	24,24	69,47
	180	24,24	70,70



Şekil 3. 47 KK' nın sepiyolite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi



Şekil 3. 48 MY ve KK' nın kinetik çalışma etkisinin karşılaştırılması

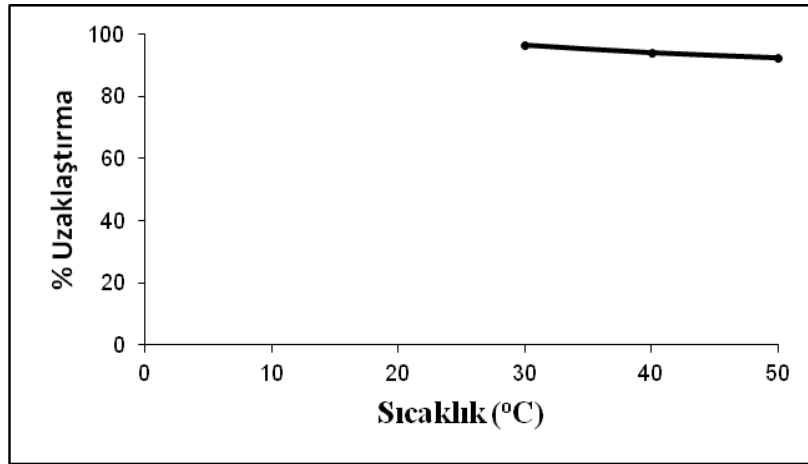
3.8.6 Sıcaklığın Etkisi

MY ve KK' nın sepiyolit üzerine tutunmasına sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 20 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip MY ve KK çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir MY ve KK boya çözeltileri içerisine 0,2 g sepiyolit ilave edilerek çözeltinin pH' sında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda 30, 40 ve 50 °C' ye ayarlanmış su banyosunda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimleri UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 3.37' de sepiyolit ile MY arasında

uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.49' da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan MY yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 3.38' de sepiyolit ile KK arasında uzaklaştırma yüzdesi, Şekil 3.50' de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan KK yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir. Şekil 3.51' de ise MY ve KK' nın bentonite tutunması üzerine sıcaklık etkisinin karşılaştırma grafiği verilmiştir.

Çizelge 3. 37 Sepiyolit ile MY gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

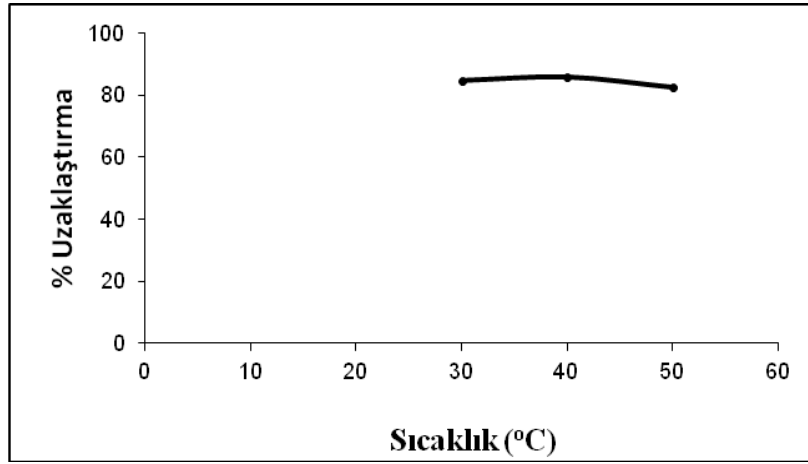
Sepiyolit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
MY	30	20,91	96,65
	40	20,91	94,30
	50	20,91	92,68



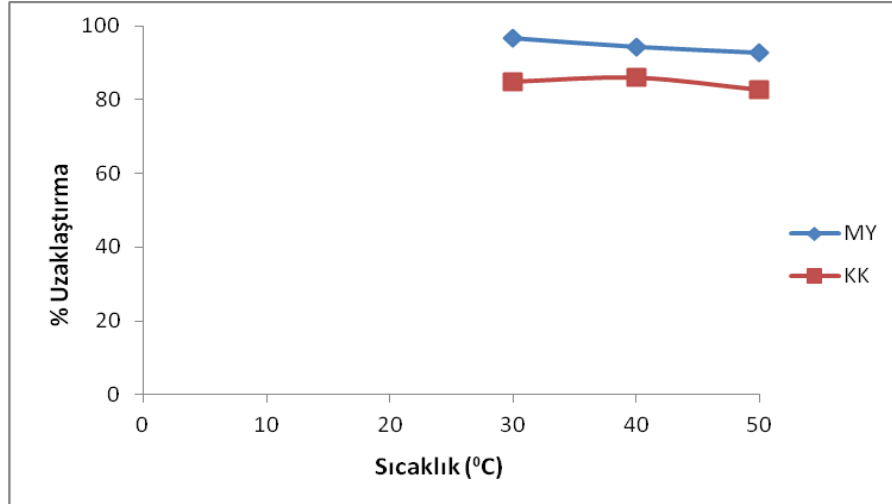
Şekil 3. 49 MY' nin sepiyolite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi

Çizelge 3. 38 Sepiyolit ile KK gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

Sepiyolit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
KK	30	26,13	84,86
	40	26,13	85,95
	50	26,13	82,66



Şekil 3. 50 KK' nın sepiyolite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 3. 51 MY ve KK' nın sıcaklık etkisinin karşılaştırılması

SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde yapılan çalışmalar endüstriyel atık suların alıcı ortamdaki olumsuz etkilerinin giderilmesinde klasik yöntemlerin bir takım dezavantajlarının giderilmesi yönünde olup çok çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler üzerinde durulmaktadır. Boyar maddelerin moleküler özellikleri ve çevresel açıdan taşıdıkları önem nedeni ile araştırılması ve arıtma yöntemlerinin ortaya konulması büyük önem taşımaktadır.

Tekstil endüstrisi ve istihdam bakımından Türkiye' nin ve dünyanın önemli endüstrileri arasında yer almaktadır. Bu endüstri dalı meydana getirdiği çevresel kirlilik yükü açısından değerlendirildiğinde, kullanılan ham maddeler, prosesler, uygulanan teknolojiler, kullanılan kimyasallar ve ürünler açısından çok karmaşık ve değişken bir yapı sergilemektedir. Tekstil endüstrisinde gerek oluşum miktarı gerekse içerdiği kirlleticiler bakımından önem taşıyan atık suların büyük bir çoğunluğu boyama işlemlerinden kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan MY, KK ve SRB boyaalarının bentonit, modifiye bentonit ve sepiyolit gibi killere üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyona etki edebilecek çözeltinin pH' sı, çözelti derişimi, adsorban miktarı, karıştırma süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar tespit edilmiştir.

4.1 Killer ile Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

4.1.1 pH' nın Etkisi

Ortamin pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden oldukça önemlidir. pH değişiminin adsorpsiyona etkisini görebilmek için 1' den 9' a kadar değişik pH değerlerinde çalışılmıştır.

Bentonit üzerinde yapılan çalışmada MY boyar maddesinin pH değişimi incelendiğinde en iyi adsorpsiyonun pH=1' de olduğu gözlemlenmiştir. Artan pH değerinde adsorpsiyonun tutunma yüzdesinin birbirine yakın değerlerde olduğu görülmüştür. KK ve SRB boya ile yapılan çalışmalarda ise en iyi tutunma yine pH: 1' de görünmesine rağmen artan pH değerinde adsorpsiyonun düştüğü görülmüştür.

Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş bentonit üzerine yapılan çalışmada KK boyar maddesinin pH değişimi incelenerek optimum tutunmanın pH:1' de olduğu görülmüştür ve artan pH' da adsorpsiyonun düştüğü görülmüştür. Sepiyolit ile yapılan çalışmada hem MY hem de KK boyar maddeleri için adsorpsiyonun bütün pH' larda iyi sonuç verdiği görülmüştür.

4.1.2 Konsantrasyonun Etkisi

Bentonit üzerine yapılan çalışmada 25 ile 250 mg/L arasında SRB boyar maddesinden 5 ile 100 mg/L arasında MY ve KK boyar maddesi içeren farklı çözeltiler hazırlanmıştır. Bu değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla 0,2 g bentonite adsorplanan boyaların miktarındaki değişim incelenmiştir. Sonuç olarak her bir boyar madde konsantrasyonu arttığında adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir.

Teab-Bentonit ile yapılan çalışmada 5 ile 100 mg/L arasında KK boyar maddesi içeren farklı çözeltiler hazırlanmıştır. Bu değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla 0,2 g Teab-Bentonite adsorplanan boyaların miktarındaki değişim incelenmiştir. Boyar madde konsantrasyonu arttığında adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir.

Sepiyolit ile yapılan çalışmada da 5 ile 100 mg/L arasında KK ve MY boyar maddesi içeren farklı çözeltiler hazırlanmıştır. Bu değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla 0,2 g sepiyolite adsorplanan boyaların miktarındaki değişim incelenmiştir. Boyar madde konsantrasyonu arttığında adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir.

4.1.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorbanın miktar olarak az olduğu durumlarda adsorpsiyonun yetersiz olması, adsorbanın fazla olması durumunda ise adsorpsiyonun maliyetli ve gereksiz olduğu görülmektedir. Bunun için adsorban miktarının optimum düzeyde seçilmesi gerekmektedir. Bu nedenle bentonit, teab-bentonit ve sepiyolit üzerine MY, KK ve SRB boyar maddelerinin tutunması işleminde en uygun adsorban miktarları belirlenmiştir. Bu amaçla 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 ve 0,5 g miktarlarında killer kullanılmıştır. Boya ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinin arttığı görülmüştür. Fakat aşırı adsorban kullanımından kaçınmak için 0,2 g adsorban miktarı optimum koşul olarak seçilmiştir.

4.1.4 Karıştırma Süresi

Boya ile adsorbanın etkileşim süresinin yetersiz olması adsorpsiyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmesine engel olmakta, gerekenden fazla olması ise zaman kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle en uygun etkileşim süresi belirlenmiştir. Bu amaçla 10, 20, 30, 45 ve 60 dakika boyunca boya ile adsorbanlar karıştırılmıştır. Karıştırma süresi arttıkça tutunma yüzdelерinde artış olduğu fakat belli bir süreden sonra sabit kaldığı görülmüştür. Zaman kaybını önlemek için 30 dakika optimum koşul olarak seçilmiştir.

4.1.5 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın etkisini gözlemlemek için 30, 40 ve 50 °C’ da çalışmalar yapılmıştır. Bu sıcaklıklarda MY, KK ve SRB boyalarının tutunma yüzdelерinde fazla bir değişiklik görülmemiştir. Bu nedenle sıcaklığın bu boyar maddelerin kullanılan killer üzerine adsorpsiyonunda önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür.

4.1.6 Kinetik Çalışması

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan sepiyolit, bentonit ve teab-bentonitten 0,2’ şer gramlık tartım alınarak 300 mL, 20 mg/L’ lik MY, 25 mg/L’ lik SRB ve 50 mg/L’ lik KK boya çözeltileriyle 3 saat süreyle oda sıcaklığında ve çözeltinin pH’ sında karıştırma yapılmış ve belli aralıklarla örnek alınıp analiz edilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda zamanla uzaklaştırma yüzdelерinin 120. dakikaya kadar artış gösterdiği daha sonra sabit kaldığı görülmüştür. Buna göre adsorban, MY, KK ve SRB çözeltileriyle ne kadar fazla muamele edilirse edilsin bir noktaya kadar artış göstermekte fakat belli bir

değerden sonra karıştırma süresi artıkça gözenekler dolduğu için tutunan miktarın değişmediğini göstermektedir.

Sonuç olarak ;

Yapılan çalışmalarda MY boyar maddesi için bentonit ve sepiyolit, KK boyar maddesi için teab-bentonit ve sepiyolit, SRB boyar maddesi için ise bentonitin uygun adsorban olarak kullanılabilecekleri gözlemlenmiştir.

Ayrıca (İndigo Karmin) İK boyar maddesi deneysel olarak her bir kil için bütün adsorpsiyon parametreleri ile çalışılmıştır. Ancak uygun sonuçlar alınmadığı için deneyde yer almamaktadır. Dolayısıyla İK boyar maddesinin uzaklaştırılmasında deneyde kullanılan killerin uygun olmadığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Özçelik, S. (2010). Tekstil Atık Sularından Boyar Maddelerin Giderilmesi, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [2] Zhang, H., Tang, Y., Liu, X., Ke, Z., Su, X., Cai, D., Wang, X., Liu, Y., Huang, Q. ve Yu, Z. (2011). "Improved Adsorptive Capacity of Pine Wood Decayed by Fungi *Poria Cocos* for Removal of Malachite Green From Aqueous Solutions", *Desalination*, 274(1-3): 97-104.
- [3] Ahmed, M. A. ve Alrozi, R. (2011). "Removal of Malachite Green Dye From Aqueous Solution Using Rambutan Peel-Based Activated Carbon: Equilibrium,
- [4] Xin, D. X., Wang, J., Yu, Q. H., Du, B., Wei, Q. ve Yan, L. G. (2011). "Removal of o-Nitrobenzoic Acid by Adsorption onto a New Organoclay: Montmorillonite Modified with HDTMA Microemulsion", *Environmental Technology*, 32(4): 447-454.
- [5] Lin, JX. ve Wang, L. (2011). "Treatment of Textile Wastewater Using Organically Modified Bentonite", *Desalination and Water Treatment*, 25(1-3): 25-30.
- [6] Samiey, B. ve Toosi, A. R. (2010). "Adsorption of Malachite Green on Silica Gel: Effects of NaCl, pH and 2-Propanol", *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3): 739-745.
- [7] Baek, M. H., Ijagbemi, C. O., O, S. J. ve Kim, D. S. (2010). "Removal of Malachite Green from Aqueous Solution Using Degreased Coffee Bean", *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3): 820-828.
- [8] Tsai, W. T. ve Chen, H. R. (2010). "Removal of Malachite Green from Aqueous Solution Using Low-Cost *Chlorella*-Based Biomass", *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3): 844-849.
- [9] Nethaji, S., Sivasamy, A., Thennarasu, G. ve Saravanan, S. (2010). " Adsorption of Malachite Green Dye onto Activated Carbon Derived From *Borassus Aethiopum* Flower Biomass", *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3): 271-280.
- [10] Santhi, T., Manonmani, S. ve Smitha, T. (2010). " Removal of Malachite Green From Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared From The Epicarp of *Ricinus Communis* by Adsorption", *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3): 178-186.

- [11] Jiwalak, N., Rattanaphani, S., Bremner, J. B. ve Rattanaphani, V. (2010). "Equilibrium and Kinetic Modeling of the Adsorption of Indigo Carmine onto Silk", *Fibers and Polymers*, 11(4): 572-579.
- [12] Brito, S. M. O., Andrade, H. M. C., Soares, L. F. ve Azevedo, R. P. (2010). "Brazil Nut Shells as a New Biosorbent to Remove Methylene Blue and Indigo Carmine From Aqueous Solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3): 84-92.
- [13] Hu, Z., Chen, H., Ji, F. ve Yuan, S. (2010). "Removal of Congo Red From Aqueous Solution by Cattail Root", *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3): 292-297.
- [14] Kumar, P. S. (2010). "Removal of Congo Red From Aqueous Solutions by Neem Saw Dust Carbon", *Collaid Journal*, 72(5): 703-709
- [15] Ahmad, R. ve Kumar, R. (2010). " Adsorptive Removal of Congo Red Dye From Aqueous Solution Using Bael Shell Carbon", *Applied Surface Science*, 257(5): 1628-1633.
- [16] Sekhar, C. P., Kalidhasan, S., Rajesh, V. ve Rajesh, N. (2009). "Bio-Polymer Adsorbent For the Removal of Malachite Green From Aqueous Solution", *Chemosphere*, 77(6): 842-847.
- [17] Bekçi, Z., Seki, Y. ve Cavas, L. (2009). "Removal of Malachite Green by Using an Invasive Marine Alga *Caulerpa Racemosa* Var. *Cylindracea*", *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3): 1454-1460.
- [18] Singh, M. K. ve Khattri, S. D. (2009). "Removal of Malachite Green From Dye Wastewater Using Neem Sawdust by Adsorption", *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3): 1089-1094.
- [19] Lakshmi, U. R., Srivastava, V. C., Mall, I. D. ve Lataye, D. H. (2009). "Rice Husk Ash as an Effective Adsorbent: Evaluation of Adsorptive Characteristics for Indigo Carmin Dye", *Journal of Environmental Management*, 90(2): 710-720.
- [20] Wawrzekiewicz, M. ve Hubicki, Z. (2009). "Kinetic Studies of Dyes Sorption From Aqueous Solutions onto the Strongly Basic Anion-Exchanger Lewatit Monoplus M-600", *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3): 509-515.
- [21] Akkaya, G., Uzun, İ. ve Güzel, F. (2009). "Adsorption of Some Highly Toxic Dyestuffs From Aqueous Solution by Chitin and its Synthesized Derivatives", *Desalination*, 249(3): 1115-1123.
- [22] Lian, L., Guo, L. ve Guo, C. (2009). "Adsorption of Congo Red From Aqueous Solutions onto Ca-Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 161(1): 126-131.
- [23] Lian, L., Guo, L. ve Wang, A. (2009). "Use of CaCl_2 Modified Bentonite For Removal of Congo Red Dye From Aqueous Solutions", *Desalination*, 249(2): 797-801.
- [24] Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W. K. ve Saint, C. (2009). "Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials", *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3): 354-364.
- [25] Hameed, B. H. ve El-Khaiary, M. I. (2008). "Kinetics and Equilibrium Studies of Malachite Green Adsorption on Rice Straw-Derived Char", *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2): 701-708.

- [26] Hameed, B. H. ve El-Khaiary, M. I. (2008). "Batch Removal of Malachite Green From Aqueous Solutions by Adsorption on Oil Palm Trunk Fibre: Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies", *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3): 237-244.
- [27] Catellini, E., Andreolli, R., Malavasi, G. ve Pedone, A. (2008). "Deflocculant Effects on the Surface Properties of Kaolinite Investigated Through Malachite Green Adsorption", *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 329(1-2): 31-37.
- [28] Hamdaouie, O., Saoudia, F., Chiha, M. ve Naffrechoux, E. (2008). "Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling", *Chemical Engineering Journal*, 143(1-3): 73-83.
- [29] Bekçi, Z., Özveri, C., Seki, Y. ve Yurdakoç, K. (2008). "Sorption of Malachite Green on Chitosan Bead", *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3): 254-261.
- [30] Cheng, W., Wang, S. G., Lu, L., Gong, W. X., Liu, X. W., Gao, B. Y. ve Zhang, H. Y. (2008). "Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions by Native and Heat-Treated Anaerobic Granular Sludge", *Biochemical Engineering Journal*, 39(3): 538-546.
- [31] Zhang, J., Li, Y., Zhang, C. ve Jing, Y. (2008). "Adsorption of Malachite Green From Aqueous Solution onto Carbon Prepared From *Arundo Donax* Root", *Journal of Hazardous Materials*, 150(3): 774-782.
- [32] Bulut, E., Özacar, M. ve Şengil, İ. A. (2008). "Equilibrium and Kinetic Data and Process Design For Adsorption of Congo Red onto Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3): 613-622.
- [33] Pavan, F. A., Dias, S. L. P., Lima, E. C. ve Benvenutti, E. V. (2008). "Removal of Congo Red From Aqueous Solution by Anilinepropylsilica Xerogel", *Dyes and Pigments*, 76(1): 64-69.
- [34] Wang, L. ve Wang, A. (2008). "Adsorption Properties of Congo Red From Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Montmorillonite", *Journal of Hazardous Materials*, 160(1): 173-180.
- [35] Cestari, A. R., Vieira, E. F. S., Tavares, A. M. G. ve Bruns, R. E. (2008). "The Removal of the Indigo Carmin Dye From Aqueous Solutions Using Cross-Linked Chitosan-Evaluation of Adsorption Thermodynamics Using a Full Factorial Design", *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2): 566-574.
- [36] Mendez, A., Fernandez, F. ve Gasco, G. (2007). "Removal of Malachite Green Using Carbon-Based Adsorbents", *Desalination*, 206(1-3): 147-153.
- [37] Lorenc-Grabowska, E. ve Gryglewicz, G. (2007). "Adsorption Characteristics of Congo Red on Coal-Based Mesoporous Activated Carbon", *Dyes and Pigments*, 74(1): 34-40.
- [38] Purkait, M. K., Maiti, A., Dasgupta, S. ve De, S. (2007). "Removal of Congo Red Using Activated Carbon and Its Regeneration", *Journal of Hazardous Materials*, 145(1-2): 287-295.
- [39] Mittal, A. (2006). "Adsorption Kinetics of Removal of a Toxic Dye, Malachite Green, From Wastewater by Using Hen Feathers", *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3): 196-202.

- [40] Acemioğlu, B. (2004). "Adsorption of Congo Red From Aqueous Solution onto Calcium-Rich Fly Ash", *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(2): 371-379.
- [41] Guo, Y., Zhang, H., Tao, N., Liu, Y., Qi, J., Wang, Z. ve Xu, H. (2003). "Adsorption of Malachite Green and Iodine on Rice Husk-Based Porous Carbon", *Materials Chemistry and Physics*, 82(1): 107-115.
- [42] Annadurai, G., Juang, R. S. ve Lee, D. J. (2002). "Use of Cellulose-Based Wastes For Adsorption of Dyes From Aqueous Solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 92(3): 263-274.
- [43] Ghosh, D. ve Bhattacharyya, D. J. (2002). "Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite", 20(6): 295-300.
- [44] Erkut, E., (2008). Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [45] Yavuz, Y., (1998). Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [46] Karaoğlu, M. H., (2007). Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [47] Atar, E., (2008). Sulu Çözeltilerden Anorganik Tekstil Boyarmaddelerinin *Bacillus Amyloliquefaciens* ile Biyosorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [48] Erdem, B., (2004). Na-Bentonite ve Organo-Bentonite Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [49] Gündüzoğlu, G., (2008). Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [50] Ömeroğlu, Ç., (2007). Reaktif Maddesi Boyarmaddesinin Organo-Kil Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [51] Şimşek, S., (2001). Bentonit, Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit Yapılarına Bazı Radyoaktif Metaller ile Demir ve Çinko Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [52] Küncek, İ., (2007). Ultrasonik İşlem İle Sepiyolit Mineralinin Sulu Ortamdan Ağır Metal ve Boyarmadde Gideriminde Adsorbent Olarak Kullanımının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [53] Fakı, A., (2007). Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [54] Aşkın, B.A., (1994). Mezogözenekli Katılarda Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ahmet Selçuk SÜLKÜ
Doğum Tarihi ve Yeri : 17/08/1986, Kütahya
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ahmetselecuksulku@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya	Muğla Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Kütahya Lisesi	2004