

**AKTİF KARBON ADSORPSİYONU İLE
BOYARMADDE GİDERİMİ**

Elif ERKUT
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Nisan- 2008

JÜRİ ve ENSTİTÜ ONAYI

Elif Erkut'un “**Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi**” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 25.03.2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. H. FERDİ GERÇEL
Üye	: Prof. Dr. M. RIZA ALTIOKKA
Üye	: Doç. Dr. NEŞE ÖZTÜRK

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AKTİF KARBON ADSORPSİYONU İLE BOYARMADDE GİDERİMİ

Elif ERKUT

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL

2008, 123 sayfa

Bu çalışmada atıksulardaki boyarmaddenin aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. *Onopordum Acanthium L.*'un potasyum karbonat (K_2CO_3) ile kimyasal aktivasyonu, aktif karbon hazırlanmasında kullanılmıştır. Boyarmadde olarak Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Turuncu 16 kullanılmıştır. Başlangıç boya derişiminin, başlangıç pH'ının, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın giderim üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda 300 ppm'lik boya derişiminde % 99.94 giderim sağlanmışken 600 ppm için % 81.04 giderim bulunmuştur. Boyarmaddelerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu sistemi için, izoterm araştırması yapılmış ve elde edilen adsorpsiyon sabitleri yardımıyla sistem termodinamiği incelenmiştir. Ayrıca dört farklı sıcaklıkta, farklı başlangıç derişimleri ile deneysel çalışmalar yapılarak, kinetik hız ifadeleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif Karbon, Adsorpsiyon, Reaktif Boyalar, Atıksu

ABSTRACT

Master of Science Thesis

REMOVAL OF DYE BY ADSORPTION WITH USING ACTIVATED CARBON

Elif ERKUT

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemical Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL

2007, 123 pages

In this study, removal of reactive dye from wastewater by adsorption with activated carbon was investigated. Onopordum Acanthium L. was used to prepare activated carbon by chemical activation with potassium carbonate (K_2CO_3). Reactive Blue 19 and Reactive Orange 16 was used as dyestuff. In the studies of the effect of initial dye concentration, initial pH, amount of adsorbent, adsorption time and temperature to dye removal, the percent of dye removal was found % 99.94 for 300 ppm and % 81.04 for 600 ppm. For the adsorption system of dyestuffs on the activated carbon, the isotherm studies have done and by the coefficients which are obtained, the system thermodynamics are investigated. Also the system kinetics are investigated by doing experimental studies with the different initial dye concentrations at the four different temperatures.

Keywords: Activated carbon, Adsorption, Reactive dyes, Wastewater

TEŞEKKÜR

Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi isimli bu alıŐma Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez çalıŐmam süresince danışmanlığımı üstlenerek, değerli fikirleri ile beni yönlendiren, ilgi ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL ile deneysel çalıŐmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Yard. Doç. Dr. Özgöl GERÇEL'e ve desteğini gördüğüm herkese saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili eşime ve desteği, sevgisi ile her zaman yanımda olan, varlığı ile güven veren, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Elif ERKUT

Nisan, 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ÇEVRE KİRLİLİĞİ	3
2.1. Alıcı Ortamın Kirlenmesine Neden Olan Kaynaklar	3
2.2. Su Kirlenmesi Türleri.....	4
2.3. Su Kirliliği ile İlgili Yasal Düzenlemeler	6
3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARI	10
3.1. Pamuklu Tekstil İşletmesinin İşlem Basamakları	11
3.1.1. İplik yapma,haşılama ve dokuma.....	12
3.1.2. Yakma	12
3.1.3. Haşıl sökme	13
3.1.4. Pişirme.....	13
3.1.5. Kaşar (ağartma)	13
3.1.6. Mercerize etme	14
3.1.7. Boyama	15
3.1.8. Basma.....	15
3.1.9. Apre ve diğer bitirme işlemleri	16
3.2. Tekstil Atık Sularının Zararlı Etkileri	16
3.2.1. Renk	17
3.2.2. Koku ve tat	17

3.2.3. Çözünmüş oksijen, sıcaklık ve pH.....	17
3.2.4. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı.....	18
3.2.5. Kimyasal oksijen ihtiyacı.....	18
3.2.6. Toplam, askıda ve çökebilir katı madde.....	19
3.2.7. Yağ ve gres.....	20
3.2.8. Azotlu bileşikler.....	21
3.2.9. Kükürtlü bileşikler.....	21
3.2.10. Zehirli seyrelme faktörü.....	22
3.2.11. Serbest klor.....	23
3.2.12. Toplam krom.....	24
4. BOYA ve BOYARMADDE.....	25
4.1. Boyarmadde ve Özellikleri.....	25
4.2. Boyarmaddelerin Gruplandırılması.....	26
4.2.1. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler.....	26
4.2.2. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler.....	32
4.2.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler.....	34
5. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN	
BOYARMADDELERİN GİDERİM YÖNTEMLERİ.....	39
5.1. Kimyasal yöntemler.....	41
5.1.1. Yükseltgenme.....	41
5.1.2. Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemi.....	45
5.1.3. Cucurbituril ile arıtım.....	45
5.2. Fiziksel Yöntemler.....	46
5.2.1. Adsorpsiyon.....	46
5.2.2. Membran Sistemleri.....	46
5.2.3. Koagülasyon – Flokülasyon.....	46
5.2.4. İyon değişimi.....	47
5.3. Biyolojik Yöntemler.....	48

5.3.1. Biyodegradasyon	48
5.3.2. Biyobirikim	48
5.3.3. Biyosorpsiyon	48
6. ADSOPSİYON	49
6.1. Adsorpsiyon Tanımı ve Tarihçesi	49
6.2. Adsorpsiyon Türleri	50
6.3. Adsorpsiyon Esasları.....	53
6.3.1. Yüzey etkileşimleri	53
6.3.2. Adsorplanan –çözücü özellikleri	53
6.3.3. Sistem özellikleri	55
6.3.4. Adsorban özellikleri	56
6.4. Adsorbanlar	58
6.4.1. Doğal Adsorbanlar	58
6.4.2. Modifiye Edilen Adsorbanlar	62
6.5. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi	65
6.5.1. Langmuir Modeli	66
6.5.2. Freundlich Modeli	67
6.6. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi	68
6.6.1. Sözde Birinci Mertebe Kinetik Model	69
6.6.2. Sözde İkinci Mertebe Kinetik Model.....	69
6.7. Adsorpsiyon Termodinamik Sabitlerinin Bulunması	70
7. LİTERATÜR TARAMASI	72
7.1. Aktif karbon ile yapılan boya giderim çalışmaları	72
7.2. Reaktif Mavi 19 ile yapılan çalışmalar	77
7.3. Reaktif Turuncu 16 ile yapılan çalışmalar	80
8. MATERYAL ve YÖNTEM	83

8.1. Deneylerde Kullanılan Ana Hammaddelerin Tanıtımı	83
8.1.1. Onopordum Acanthium L.	83
8.1.2. Boyarmaddeler (Rekatif Mavi 19 ve Reaktif Turuncu 16)	84
8.2. Deneylerde kullanılan adsorbanın deneysel çalışmalar için hazırlanması	85
8.3. Boyarmadde çözeltilerinin deneysel çalışmalar için hazırlanması	86
8.4. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği	86
8.5. Deneylerin yapılışı	86
8.6. Boyarmadde analizi	87
9. BULGULAR	88
9.1. Reaktif Mavi 19'un Aktif Karbona Adsorpsiyonu	88
9.1.1. Başlangıç pH'ının etkisi	88
9.1.2. Kimyasal aktivasyon türünün etkisi	88
9.1.3. Adsorban miktarının etkisi	90
9.1.4. Sıcaklığın ve karıştırma süresinin etkisi	91
9.1.5. Başlangıç boya derişiminin etkisi	95
9.1.6. Adsorpsiyon dengesinin modellenmesi ve denge sabitlerinin bulunması	96
9.1.7. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	98
9.1.8. Reaktif Mavi 19' un aktif karbona adsorpsiyonunun termodinamiğinin incelenmesi	101
9.2. Reaktif Turuncu 16'nın aktif karbona adsorpsiyonu	103
9.2.1. Başlangıç pH'ının etkisi	103
9.2.2. Kimyasal aktivasyon türünün etkisi	103
9.2.3. Adsorban miktarının etkisi	105
9.2.4. Sıcaklığın ve karıştırma süresinin etkisi	106
9.2.5. Başlangıç boya derişiminin etkisi	110
10. TARTIŞMA, SONUÇLAR VE ÖNERİLER	111

KAYNAKLAR	116
------------------------	------------

ŞEKİLLER DİZİNİ

8.1. Onopordum Acanthium L.'un doğadaki görünümü	84
8.2. Reaktif Mavi 19'un kimyasal yapısı	85
8.3. Reaktif Turuncu 16'nın kimyasal yapısı	85
9.1. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için başlangıç pH'nın etkisi....	88
9.2. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için farklı kimyasallarla yapılan kimyasal aktivasyonun adsorpsiyon kapasitesine etkisi	90
9.3. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için aktif karbon miktarının etkisi ...	90
9.4. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 300 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi	92
9.5. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 400mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi	93
9.6. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 500mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi	93
9.7. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 600mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi	94
9.8. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	95
9.9. Reaktif Mavi19 adsorpsiyonu için denge adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç derişimi ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	96
9.10. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği.....	97
9.11. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği	98
9.12. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için sözde birinci mertebeden kinetik modeline göre çizilen hız grafiği	100

9.13. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebeden kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği.....	101
9.14. Reaktif Mavi 19' un aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin incelenmesi için çizilen K_L ' ye karşı $1/T$ grafiği.....	102
9.15. Reaktif Turuncu 19 için pH değişiminin etkisi.....	103
9.16. Reaktif Turuncu 19 adsorpsiyonu için farklı kimyasallarla yapılan kimyasal aktivasyonun adsorpsiyon kapasitesine ve giderime etkisi.....	104
9.17. Reaktif Turuncu adsorpsiyonu için aktif karbon miktarının etkisi ..	105
9.18. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 160 mg/L başlangıç boya derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin süre ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi).....	106
9.19. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 200 mg/L başlangıç boya derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin süre ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi).....	107
9.20. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 240 mg/L başlangıç boya derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin süre ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi).....	108
9.21. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 300 mg/L başlangıç boya derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin süre ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi	108
9.22. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonunda, farklı başlangıç derişimleri için adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi ..	109
9.23. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonunda, dört farklı sıcaklık için adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç boya derişimine bağlı olarak değişimi	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Pamuğun kimyasal bileşimi	11
3.2. Tekstil atıksuları ortalama özellikleri	17
5.1. Boyama atıksularının karakteristikleri	39
5.2. Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar	40
6.1. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması	52
6.2. Adsorblanan katyon miktarı a (meq/g), arayüzey boşluğu d_{001} (nm), modifiye edilmiş silikatın bilinen yüzey alanı S (m ² /g).....	64
9.1. Aktive edici kimyasalın Reaktif Mavi 19' un Onopordum aktif karbonu üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi ve verim üzerindeki etkisi	89
9.2. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	94
9.3. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon (Eşitlik 6.6) modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	97
9.4. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline (Eşitlik 6.9.) göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	98
9.5. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklar için adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) zamana bağlı değişimi.....	99
9.6. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için sözde birinci mertebeden kinetik modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	99
9.7. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebeden kinetik modeline göre elde edilen hız sabitleri	100
9.8. Aktif karbon üzerine Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izoterm sabiti olan K_L ile hesaplanan termodinamik parametreler	102
9.9. Aktive edici kimyasalın Reaktif Turuncu 16'nın Onopordum aktif karbonu üzerindeki adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi	104

9.10. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	109
---	-----

SİMGELER ve KISALTMALAR

- A : Bir gram adsorbanın yüzey alanı
- a : Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan
- A_0 : Arrhenius sabiti(L/g.dak)
- [A] : Herhangi bir t anında, çözeltideki derişimi
- [A_0] : Çözeltinin başlangıç derişimi
- ADMI : Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi
- AKM : Askıda Katı Madde
- BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı
- C : t anında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi
- C_0 : Başlangıç boyarmadde derişimi
- C_e : Denge de adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi
- ÇKM : Çözünmüş Katı Madde
- ÇO : Çözünmüş Oksijen
- E_A : Aktivasyon enerjisi (J/mol)
- GAC : Granul Activated Carbon
- KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
- K : Reaksiyon denge sabiti
- K_L : Langmuir denge sabiti
- K_F : Freundlich denge sabiti
- k_1 : Birinci mertebeye adsorpsiyon hız sabiti
- k_2 : İkinci mertebeye adsorpsiyon hız sabiti
- L : Avagadro sabiti
- μS : Mikro Siemens
- n : Deneysel sabit

- n : Adsorplanan maddenin mol sayısı
- PAC : Powder Activated Carbon
- ppm : Part per million (Milyonda bir kısım)
- q : t anında 1 g adsorbanın adsorpladığı madde miktarı
- q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan boyarmadde miktarı
- q_{maks} : Adsorbentin maksimum kapasitesi (mg/g)
- R : İdeal gaz sabiti(J/mol.K)
- T : Mutlak sıcaklık (K)
- t : Adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı
- TOK : Toplam Organik Karbon
- UV : Ultra Viole
- v : Normal koşullarda indirgenmiş hacim (cm³g⁻¹)
- ΔG° : Adsorpsiyon serbest enerjisi (kJ/mol)
- ΔH° : Adsorpsiyon entalpisi (kJ/mol)
- ΔS° : Adsorpsiyon entropisi (J/mol K)
- ρ : Azot molekülünün yoğunluğu
- σ : Çarpışma çapı

Alt ve Üst İndisler

- A : Aktivasyon
- F : Freundlich
- L : Langmuir
- a : Dehidrate edilmiş örnek
- e : Dengede

1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde çevre kirliliğinin sürekli arttığı bilinen bir gerçektir. Çevre kirliliği insan yaşamını olumsuz yönde etkilemekte ve genel olarak tüm canlı çevreye zarar vermektedir (Doğan 1989).

Çevre kirliliği evrensel bir problemdir. Bir ülkedeki çevre kirliliğinin etkisi, yalnız o ülkeyi değil önce yakın çevresini ve zamanla tüm dünyayı etkilemektedir. Çernobil nükleer kazası, sera etkisi gibi çevre olayları bunun bariz örnekleridir. Bu nedenle çevre kirliliği ile mücadelede toplumsal bilinç ve uluslararası işbirliği gerekir (Yıldırım 2003).

Gelişmiş olan ülkelerde çevre kirliliğine yaklaşım daha sağlıklı ve bilinçli olmaktadır. Bu ise toplumsal yapının, bilim ve teknolojinin, ayrıca denetim mekanizmalarının belirli bir düzeye erişmiş olmasından kaynaklanmaktadır.

Gelişmekte olan ülkelerde ise çevre kirliliğine olan yaklaşım toplumsal bilinçlenmeye dayanmadığından sürekli bir denetleme yöntemine dönüşmemektedir (Doğan 1989).

Çevre kirliliğinin bir parçası olan su kirliliği, alıcı su ortamlarının çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle doğal niteliğinin ve görünümünün istenmeyen derecede bozulması olarak tanımlanır. Bu kirlenme insanların buldukları çeşitli yerlerden gelen atıklar ile çeşitli üretim ve endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atık sulardan kaynaklanır (Yıldırım 2003).

Artık su arıtımı; suların çeşitli faaliyetler sonucu kirlenerek kaybettikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım işlemlerinin birini veya birkaçını kapsar.

Tekstil endüstrisi atıksuları, çok çeşitli organik madde, ağır metal, çözülmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren ve değişik pH'larda dış ortama verilen ve

birinci derecede arıtım gerektiren atıksulardır. Tekstil endüstrisi atıksuları, içerdiği boyarmaddelerin alıcı ortamlardaki ışık geçirgenliğini azaltmaları nedeniyle, bu ortamdaki bitkilerin fotosentez hızlarının ve dolayısıyla doğal yoldan oksijen üretimin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca boyarmaddeler belirli derişimlerin üzerinde içerdikleri metal iyonları ve klorürler nedeniyle suda yaşayan canlılara toksik etki de yapmaktadırlar. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmadan çevreye kontrolsüz bir şekilde verilmesi hem insan sağlığı hem de ekosistem açısından tehlikelidir.

Reaktif ve asit boyarmaddeleri tekstil boyalarının önemli iki sınıfıdır. Atık sudan bu boyarmaddelerin giderimi için kullanılan adsorpsiyon, koagülasyon-floküasyon, filtrasyon, oksidasyon, ozonlama, elektrokimyasal gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek, yeni kirlilikler üreten yöntemler olması nedeniyle alternatif olarak ucuz, kullanımı kolay ve çevre kirliletmeyen yeni yöntemlerin getirilmesi önem kazanmaktadır.

Aktif karbon boyarmadde adsorpsiyonunda, sahip olduğu geniş yüzey alanı ve poröz yapısıyla etkin olarak kullanılan bir adsorbandır (Tatlı 2003).

Bu tez çalışmasında, boyarmaddelerden Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Turuncu 16'nın Onopordhum A.L.'dan karbonizasyon işlemi ile elde edilen aktif karbona adsorpsiyonu; sıcaklığın, başlangıç pH'ının, adsorban miktarının, adsorpsiyon süresinin ve başlangıç boyarmadde derişiminin fonksiyonu olarak kesikli sistemde incelenmiştir.

Çalışmanın daha sonraki kısımlarında ise, seçilen boyarmaddelerin aktif karbona adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden hangisine daha iyi uyum sağladığı çeşitli sıcaklıklarda araştırılmış ve adsorpsiyon model sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği modellenmiş ve sistemin kinetik parametreleri saptanmıştır.

Son olarak sistemin termodinamik modellenmesi yapılarak termodinamik sabitler bulunmuştur.

2. ÇEVRE KİRLİLİĞİ

Bulduğumuz teknoloji çağı nüfusun hızla artması, tüketim alışkanlıklarının değişmesi sonucu kaosların yaşandığı bir dönemdir. İnsan ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli tarım ve endüstriyel ürün üretiminin baş döndürücü 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 (Çokadar ve ark. 2003).

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 endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atıksulardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan ağartma, boyama ve yıkama işlemleri sonrasında da büyük miktarlarda atıksu oluşmaktadır (Erdem 2004).

2.1. Alıcı Ortamın Kirlenmesine Neden Olan Kaynaklar

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

Endüstrilerden atılan atıksular; deniz kenarında kurulan endüstriler doğrudan doğruya, içerilerde bulunanlar ise akarsular vasıtası ile atıksuları denize boşalttıkları zaman kirlenme sorunları yaratmaktadırlar. Bunun sonucunda denizlerde veya diğer alıcı ortamlarda oksijen azalması, sudaki askıdaki katı parçacıkların artması, yağ, ağır metal toksik kimyasal maddelerin derişiminin artması, alıcı ortam sıcaklığının değişmesi gibi sorunlar meydana gelmektedir.

Yerleşim merkezlerinden atılan evsel atıksular; evsel atıksuların arıtılmadan çevreye akıtılması mikrobik kirlenmeye, oksijen azalmasına, azot ve fosfor derişiminin artmasına ve bazen alıcı ortama fazla miktarda katı madde, ağır metal ve toksik madde eklenmesine neden olmaktadır.

Yerleşim merkezlerinden kaynaklanan yağmur suları; ayrık atıksu toplama sistemi olan yerleşim merkezlerinde, yağmur suları, yağmur toplama kanalları vasıtası ile akar, göl veya denizlere akıtılmaktadır. Bu atıksular yağmur sırasında sürüklenen katı parçacıkları taşıdıkları için alıcı ortamdaki katı maddelerin derişimi önemli ölçüde artmaktadır.

Yaygın kirlenici kaynaklar; tarım alanlarından, ormanlık alanlardan vb. yerlerden, yağmurlardan sonra akan sular genellikle bir kanalizasyona toplamadan, serbestçe yüzeyden veya yeraltından akarak kalıcı ortama erişmektedirler. Bu atıksuların toplanması ve kontrol edilmesi çok zordur. Bu tip sular iskan sahalarından, zirai alanlardan ve çiftliklerden, maden ocaklarından, ormanlık arazilerden vb. kaynaklanabilmektedir (Yavuz 1998).

2.2. Su Kirlenmesi Türleri

Oluştığı bileşenlere göre kirliliği genel olarak aşağıdaki gibi gruplandırabiliriz.

a) Mikrobiyolojik kirlenme; halk sağlığı açısından en önemli kirlenme sayılabilecek olan bu sınıf alıcı ortama atılan ve akıtılan atıkların içinde patojenik mikroorganizmaların bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu tip mikroorganizmalar, yok oluncaya kadar, alıcı ortam sağlığı açısından tehlikeli sayılmaktadır.

Alıcı ortamda patojenik mikroorganizmaların oluşturduğu mikrobiyolojik kirlenmenin belirlenmesi indikatör olarak adlandırılan belli mikroorganizmaların yardımıyla yapılmakta, bu iş için ise genel olarak koliform bakteri grubu kullanılmaktadır.

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 sırasındaki doğal organik maddelerle halojenürlerin tepkimelerinden ileri gelir. Alıcı ortamın kirlenmesi ile ilgili çalışmalarda genellikle kirliliğine neden olan organik kirleticiler ayrı ayrı belirlenmemektedir. Bunun yerine, bu kirleticilerin etkilerini dolaylı bir yoldan verebilen Biyolojik Oksijen İstemi (BOİ) Kimyasal Oksijen İstemi (KOİ) gibi bazı parametreler kullanılmaktadır.

Atıksular bir alıcı ortama boşaltıldıkları zaman bünyelerinin ve alıcı ortam hidrodinamiğinin zorunlu kıldığı biçimde hareket ederek, çökebilirler çöker; yüzebilirler su yüzeyine çıkar; askıda kalabilenler difüzyon ve dispersiyon etkisi ile seyrelir ve su içerisindeki bakterilerin faaliyeti ile biokimyasal ayrımaya uğrarlar. Bu işlem sırasında bakteriler, suyun içinde bulunan çözünmüş oksijeni tüketirler. Suya eklenen organik madde az olduğu zaman, oksijen kullanımı da az olur ve havalandırma yoluyla oksijen atmosferden 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; suya eklenen bir çok madde, inorganik kirlenmeye neden olmaktadır. Bunların arasında demir, mangan, klorür, ağır metaller, azot, fosfor ve diğer bir çok madde sayılabilir bu parametrelerin her birinin çevreye etkisi farklı olup, doğanın bu kirleticileri zararsız hale getirme yolu ise, çökeltme ve seyrelmedir.

d) Isıl kirlenme; alıcı ortamlardaki doğal sıcaklığı değiştirerek doğal dengeyi bozan kirlenmedir. Alıcı ortamın sıcaklığını değiştirebilecek ısı kaynaklarının var oluşu ekolojik dengeyi ve su kalitesini önemli ölçüde etkiler. Alıcı ortama, sıcaklığı farklı olan bir atıksuyun deşarj edilmesi ile aşağıdaki etkiler gözlenir.

i) Ekolojik etkiler; sıcaklığın artması, plankton ve deniz dibi canlı türlerinin çoğalma hızlarını etkiler ve böyle sudaki canlı popülasyonu değişikliğe uğrar.

ii) Su kalitesine etkileri; su sıcaklığının artması suyun oksijen ile doygunluk düzeyini etkilemektedir. 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 olan etkiler; su sıcaklığının artması ile suyun içinde bulunan katı parçacıkların çökme hızı da artmaktadır. Böylece dip bileşimi etkilenmektedir (Yavuz 1998).

2.3. Su Kirliliği ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Ülkemizde hava, su toprak, kirliliğini önlemek ve dolayısıyla; canlı ve cansız varlıkları 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 yasama hakkına sahiptir. Çevreyi geliştirmek, çevre sağlığını korumak ve çevre kirliliğini önlemek devletin ve vatandaşların ödevidir” şeklinde yer alan hükümdür.

İçme suyu kaynaklarının korunmasına yönelik 1593 Sayılı Umumi Hıfzıssıhha Kanunu ile içme suyu 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 ürünlerin üretimi ve üretim yerlerinin sınıflandırılması ve denizler ve iç suların kirlenmesini önlemeye yönelik hükümler getirilmiş ve bu tür durumlara 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’na hazırlanan ve çevre kirliliğinde gerekli sınır değerleri düzenleyen sirkülerler vardır. Bu sirkülerden 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 yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin her türlü kullanım amacıyla korunması, en iyi 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 – 2106)

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., 07.1.1991-20748)

Başbakanlık mevzuatı geliştirme ve yayın genel müdürlüğünce yayımlanan 25318 sayılı ve 16 Aralık 2003 tarihli Çevresel Etki Değerlendirmesi Yönetmeliği'ndeki Ek II'de yer alan "seçme, eleme kriterleri uygulanacak projeler listesi"nde "Tekstil tesisleri" başlığı altında boyama fabrikaları ilk sırada yer almaktadır (Anonim 2003).

31/12/2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde; tekstil sanayii sektörü; açık elyaf, iplik üretimi ve terbiyesi, dokunmuş kumaş terbiyesi, pamuklu tekstil ve benzerleri, çırçır sanayii, yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri, örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri, halı terbiyesi ve benzerleri, sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri gibi endüstriyel atıksu kaynakları için belirlenen atıksu deşarj standartları düzenlenmiştir (Anonim, 2004).

Çevre Kanunu'nun (5491-2006) 8. maddesi gereği; "her türlü atık ve artığı, çevreye zarar verecek şekilde, ilgili Yönetmeliklere aykırı olarak alıcı ortama vermek yasaktır. Kirlenme ihtimalinin bulunduğu durumlarda ilgililer kirlenmeyi önlemekle; kirlenmenin meydana geldiği hallerde kirleten, kirlenmeyi berteraf etmek için gerekli tedbirleri almakla yükümlüdürler." Bu kanunun ilgili olduğu yönetmelikler aşağıdaki gibidir (Anonim, 2005).

- Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği (R.G.: 26.11.2005, 26005)
- İçme ve Kullanma Suyu Elde Edilen ve Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik (R.G.: 20.11.2005, 25999)
- Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (R.G.: 31.05.2005, 25831)

Resmî Gazete'de 08/01/2006 tarihinde yayımlanan 26047 sayılı yönetmeliğin amacı, kentsel atıksuların toplanması, arıtılması ve deşarjı ile belirli endüstriyel sektörlerden kaynaklanan atıksu deşarjının olumsuz etkilerine karşı çevreyi korumaktır. Bu Yönetmelik, kanalizasyon sistemlerine boşaltılan kentsel ve belirli endüstriyel atıksuların toplanması, arıtılması ve deşarjı, atıksu deşarjının

izlenmesi, raporlanması ve denetlenmesi ile ilgili teknik ve idari esasları kapsamaktadır (Anonim, 2006).

3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI

Tekstil endüstrisinde, haşıl sökme, pişirme, ağartma, nötralizasyon, boyama, basma ve yıkama işlemleri sırasında oldukça fazla miktarda su kullanılmakta, bu nedenle oluşan artık suyun debisi de çok yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Tekstil endüstrisi atıksuları içerdikleri çok çeşitli kimyasal maddelerden ve özellikle boyarmaddelerden 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. Boyarmadde 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 boyarmaddeler renk kirliliğinin yanı sıra ışık geçirenliğinin 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 KOI, BOI ve AKM giderimi amaçlanmaktadır. Buna karşın ABD ve Avrupa birliği üyelerinde renkle ilgili kesin deşarj sınırlamaları getirilmesinden dolayı son yıllarda tekstil atıksularının arıtılmasında kullanılan bütün arıtma teknolojileri renk giderimi üzerine yoğunlaşmıştır (Tatlı 2003).

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

3.1. 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 aşağıdaki gibidir.

Çizelge 3.1. 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 atıksu, işletmenin atıksularına karışmaktadır.)

b. Yıkama, durulama. (Bu işlem sırasında tekstil malzemesi üzerindeki kirler ve yıkama için kullanılan maddelerin artıkları işletmenin atıksuyuna karışmaktadır.)

c. Kurutma

Pamuğun terbiyesinden kumaş haline gelinceye kadar geçirdiği işlemlerden önemli olanlar aşağıdaki alt bölümlerde kısaca açıklanmıştır.

3.1.1. 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.

Haşıllamada atıksu, haşılama makinalarının temizlenmesinden ileri gelir (Doğan 1989).

3.1.2. 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 atıksu meydana gelir.

3.1.3. Haşıl sökme

Patates haşılı veya nişasta özelliğindeki diğer haşıl maddeleri yıkamayla kumaştan ayrılmaz. Haşılı ürün bir tankta haşıl çıkarıcı maddeler (diastaför 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 atıksuyu oluşur.

3.1.4. 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 çırçırılması sırasında karışmış olan çekirdek kabuğu artıkları 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.

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

3.1.6. Merserize 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 merserize etme (merserizasyon) 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 bazik 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 atıksularına 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 atıksularına karışır.

3.1.7. 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 boyarmadde molekülleri difüzyonla lifin içine giremez, lifin dış kısmına tutunmaktadır. Yeni boya maddeleri selülozla reaksiyona girerek kimyasal bağ meydana getirmektedir. Boyama kısmından gelen atıksu, artık boyarmaddeleri ve kullanılan diğer kimyasal maddeleri içermektedir.

3.1.8. 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 zankı, keçiboynuzu unu, alginatlar ve gazyağı kullanılır. Boyarmaddeyi 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 boyarmadde 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 boyarmadde basmada da kullanılabilir. K p boyarmaddeler buharlama işleminde redüksiyon maddelerinin, baz ve sıcaklığın tesiri altında suda  z nebilir hale dönüşerek lif tarafından emilen leuko şekline geçer. Buhardan sonra leuko şekli oksitleyici maddelerle işleme tabi tutularak su tarafından  z lemeyen 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 atıksuyuna karışır.

3.1.9. Apre ve diğer bitirme işlemleri

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

Bazı  zel bitirme işlemlerinden sonra kumaşın yıkanması ve bazı işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Bu durumda atıksu miktarı da artacaktır (Doğan 1989).

3.2. Tekstil Atıksularının 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 ( z mlenme kapasitesi) engellerler (şengül 1991).

Çizelge 3.2.'de tekstil atıksularının ortalama özelikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Tekstil atıksuları ortalama özellikleri (Lin 1994).

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	137	28	21	2500
Düşük	100	460	10	91	31	10	2100

3.2.1. 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 çözülmüş oksijen seviyesi düşer ve suda yaşayan canlılar arasındaki denge bozulur.

3.2.2. Koku ve tat

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

3.2.3. Çözülmüş oksijen, sıcaklık ve pH

Çözülmüş oksijen (ÇO), 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, çözülmüş 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 atıksu 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 (Doğın 1989).

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'dır (Anonim 2003).

3.2.4. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı

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

3.2.5. Kimyasal oksijen ihtiyacı

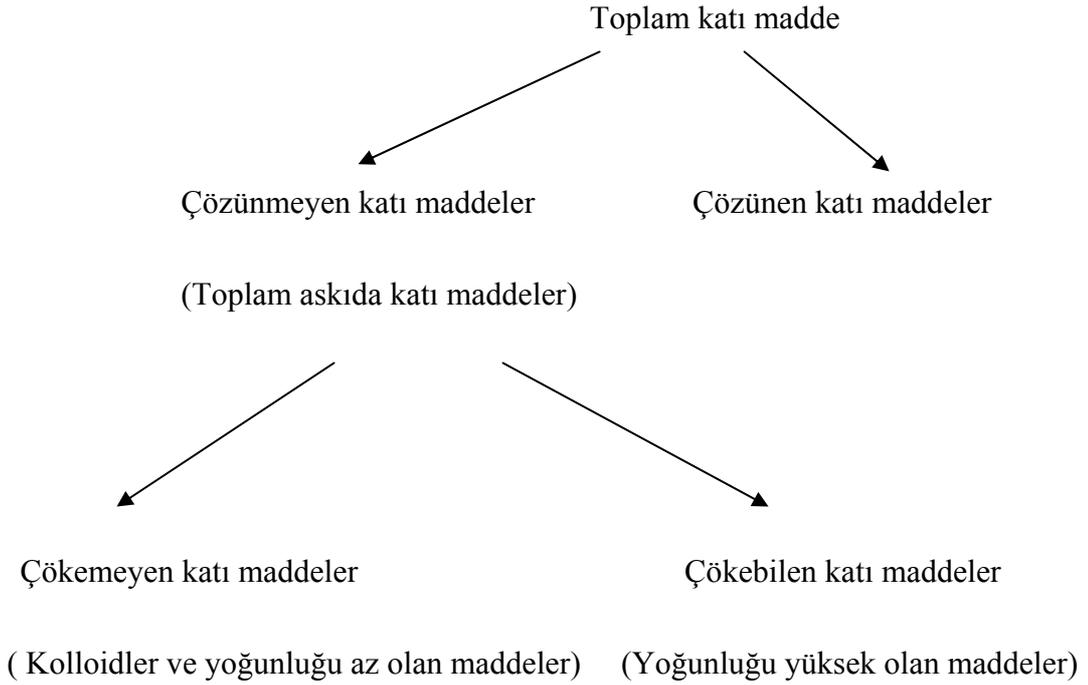
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), atıksuların kirlilik derecesini belirlemede kullanılan önemli bir parametredir. BOİ gibi, ancak ondan farklı

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 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.

3.2.6. Toplam, askıda ve çökebilir 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 şemadaki gibi sınıflandırılabilir:



Askıda katı madde atıksuda filtre üstünde kalan maddelerin kurutulup tartılmasıyla bulunur. Atıksularda 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.

3.2.7. Yağ ve gres

Sıvı yağlar, hayvansal yağlar, mumlar ve yağ asitleri evsel atıksularda yağ ve gres olarak sınıflandırılan esas bileşiklerdir. Endüstriyel atıksular bu gruba girenlerden başka bileşikleri 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.

3.2.8. Azotlu bileşikler

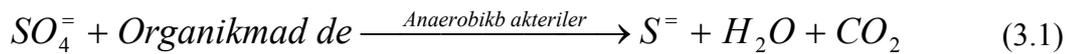
Yüzeysel sular ve atıksularda bulunan organik ve anorganik azotlu bileşiklerin ölçümü önemlidir. NO_3^- iyonlarının sulara fazla miktarda bulunmasının, suyu içen toplumlardaki bebekler arasında kalp ve dolaşım bozukluklarına neden olduğu ileri sürülmektedir.

Diğer taraftan atıksularla 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 “ötrofikasyon “ olayına neden olur. Göl ve benzeri yerlerde ortaya çıkan bu olayda su bitkilerinin, alglerin ve mikroorganizmaların aşırı üremeleri ve daha sonra ölüp çökmeleri ile dip çamuru sürekli yükselerek bataklıklar oluşur.

3.2.9. Kükürtlü bileşikler

Kükürt kısmen organik yapıya girebilmesi, onun dışında doğal dolanımında 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 çözülmüş 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 anarobik bakteriler yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi sülfat iyonunu parçalayarak oksijeninden yararlanır. Bu arada kükürt sülfür haline indirgenir. Oluşan S= sudaki protonlarla bir denge reaksiyonu olan ikinci reaksiyonu meydana getirir. Borunun su bulmayan kısmında yoğunlaşan su buharında çözünen H₂S, kükürt oksitleyen aerobik bazı bakteriler tarafından reaksiyonların tersine



halinde sülfürik asite oksitlenir. Bu ise kuvvetli bir asit olan H₂SO₄'in bütün borulara etkileyip, borunun içten korozyona uğrayıp incelmeye yol açar. Korozyon bölgesinin özellikle en üstteki kısımda oluşu sülfür oksitleyen bakterilerin en çok burada yerleşme imkanı bulmaları nedeniyledir. Çünkü atıksu akımı ile bakteri kolonilerinin en az sürüklenme olasılığı bu üst kısımda mevcuttur. Bu olaya taç korozyonu adı verilir.

3.2.10. Zehirlilik seyrelme faktörü

Çevre sularına dökülen sanayi atıkları ve her türlü çöpün zehirlilik ve hastalık yapıcı etkilerini ortaya çıkarmak amacıyla birçok 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 biyodeneyleleri) 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 atıksuda yapılan biyodenedeyde tüm test balıklarının canlı kaldığı en küçük seyrelme değeri olarak tanımlanır.

3.2.11. Serbest klor

Klor, su ve atıksu arıtımında hem yükseltgen hem de dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Yükseltgen olarak sulara tat, koku ve renk giderilmesinde, doğal sulara Fe(II) ve Mn(II) yükseltgenmesinde, endüstriyel atıksularda 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 çözülmüş 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.

3.2.12. Toplam krom

Krom; alaşım, katalizör, krom oksit, kaplama ve krom tuzları endüstrilerinde kullanılır. İçme sularında belirtilen sınırları aştığında, deri hastalıklarına ve karaciğer bozukluklarına yol açar (Doğan 1989).

4. BOYA VE BOYARMADDE

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak olarak ifade edilmektedir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korunmak ya da güzel bir görünüm sağlamak için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denmektedir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde sözcükleri birbiri yerine kullanılmaktadır. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Bunlar, uygulandıklarında yüzeyde hiçbir değişiklik yapmamaktadırlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilmektedirler.

Kumaş, elyaf gibi materyallerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise "boyarmadde" denmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzememektedir. Renklendirme, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanmak istenen materyal, boyarmadde ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek materyal yüzeyinin yapısını değiştirmektedir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki rensiz durumunu alamaz. Bu amaçla ilk kullanılan boyalar metal-oksit karışımı, kil ve bazı bitki öz sularıdır (Özcan ve Ulusoy 1978).

İnorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit vb. verilebilmektedir. Boyarmaddelerin bazıları doğal kökenli olmakla birlikte, bunların çoğu sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyva gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedirler (Başer ve İnanıcı 1980).

4.1. Boyarmadde ve Özellikleri

Bir maddenin boya özelliğini gösterebilmesi için benzen halkasına kromofor ve oksokrom grupların bağlanması gerekmektedir. Kromofor grupları

renk özelliği vermektedirler ancak boya maddesi değildir. Oksokrom grupları ise buldukları bileşiklerin rengini geliştirmektedir, renk şiddetini artırmaktadır. Kullanılan birçok boya tuz halindedir. Bu boyalardan sodyum, potasyum, kalsiyum amonyum katyonlarıyla boya iyonu anyonunun yaptığı tuzlara asit boyalar; CH_3COO , COOC-COO , Cl_4 , SO_2 gibi anyonlarla boya iyonu katyonunun meydana getirdiği tuzlara bazik boyalar denmektedir.

Bir organik tuz olan boyarmaddeler su veya başka bir eriyik içinde çözünüp anyon ve katyon gruplarına ayrılarak, aynı çözelti içinde bulunan maddelerle veya diğer yardımcı maddelerle birleşebilecek hale gelmektedirler. Fakat bu iyonlaşma olayı tekstilde kullanılan bütün boyalarda aynı şiddette ve hızda olmamaktadır. Bazı boyaların molekülleri tamamen ikiye ayrıldığı halde bazı boyaların moleküllerinin bir kısmı ikiye ayrılırken bir kısmı ise ayrılmamaktadır. Bunların bazısında yalnız boya kökü, bazılarında hem boya kökü hem tuz kökü eriyik içinde anyon ve katyon halinde olmalarına rağmen kolloid hallerini koruyarak, boya banyosu içinde ufak veya iri agregat halinde dolaşmaktadırlar. Buna göre her boyanın boya banyosu içindeki çözünme şekli aynı değildir. Fakat boya banyosunun sıcaklığının yükseltilmesi ile agregat halinde bulunan kökler daha küçük kısımlara ayrılarak boya banyosunun yoğunluğunu artırıp boyama gücünü yükseltmektedirler (Özcan ve Ulusoy 1978).

4.2. Boyarmaddelerin Gruplandırılması

Boyarmaddeler boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar.

4.2.1. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki şekilde gruplandırılmaktadır.

4.2.1.1. Bazik boyarmaddeler

Bu tip boyalar elyafta tuz bağlarını kırarak reaksiyona girmektedir. Boyar madde (+) yüklüdür. Bu da boyar maddedeki 'Kuarterner amonyum'

grubundan dolaydır. Genellikle bazik boyalar trifenil meten tipleridir. Bu tip boyalar poliakrilonitril elyafını ve mordanlı selüloz elyafını boyamakta kullanılmaktadır. Çok parlak olmamalarına rağmen ışık haslıkları düşük olduğundan pek tutulmamaktadırlar.

Organik bazların hidroklorürleri şekline olup, katyonik grubu renkli kısımda taşımaktadırlar. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanmaktadırlar (Başer ve İnanıcı 1980).

4.2.1.2. Direkt boyarmaddeler

Monoazo ve disazo tipli boyalar olup H_2SO_4 asit gruplarını içermektedirler. Yapı bakımından direkt ve asit boyar maddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır.

4.2.1.3. Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyar maddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşımaktadır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girmektedir. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içermektedir ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturmaktadırlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan); önce elyafa yerleştirilmektedir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulmaktadır. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutulması sağlanmaktadır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılmaktadır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturmaktadır.

4.2.1.4. Reaktif boyarmaddeler

1956'da bulunan yeni tip boyarmaddelerdir. Selülozla kimyevi bir reaksiyona girerek, boyama işlemi olmaktadır. Sağlam kovalent bir bağ kurulmuş

olmaktadır. Yapıları itibariyle, genellikle azoboyalardır. Fakat bu moleküller çok olan triazin grubunu içermektedir. Bu boyalar, parlak, has ve çok pahalı boyalardır.

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılmaktadırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle de elyaf üzerinde kuvvetle tutunmaktadırlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir (Başer ve İnanıcı 1980).

4.2.1.5. Küpe boyarmaddeleri

Küpe boyarmaddeleri suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bütün küpe boyarmaddelerinde karbonil (C=O) grupları bulunmaktadır. İndirgenme olayı neticesinde bu karbonil grupları C⁻ OH haline geçerek bir fenol veya enol içerir ki bu da alkalilerle suda çözünür tuzlar meydana getirmektedir. Bu fenolat ya da enolatlar kuvvetli substantif karakter gösterdiklerinden elyaf tarafından gayet iyi tespit edilmektedirler (Seyhan 1946).

İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit (Na₂S₂O₄), oksidasyon için hava oksijeni kullanılmaktadır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşmektedir. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf affinitesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanması ve baskısında kullanılmaktadırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgendiğinde enolat oksijenine dönüşmektedir. Bunlardan ilkinde kromofor ikincisinde oksokrom özellik göstermektedir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi göstermektedir.

4.2.1.6. İnkışaf boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girmektedir. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalalosiyanin boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlar da elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülmektedir. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilmektedir.

4.2.1.7. Metal-kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azoboyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynamaktadır. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılmaktadır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk, deri boyacılığında kullanılmaktadır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

4.2.1.8. Dispers boyarmaddeleri

Bu boyalar suda aşağı yukarı hiç çözünmemektedirler. Fakat poliester ve asetat gibi elyafıta çözünmektedirler. Bu da bu liflerin boyanmasını sağlamaktadır. Sudan dispersiyon yoluyla elyafa aktarılmaktadırlar. Genellikle antrakinon ve azoik tiptendirler. Bunların kullanılması için, hidrofobik elyafın bazı kimyevi maddelerle şişirilip, ondan sonra boyanabilmesi lazımdır. Genellikle bu şişirme işi taşıyıcı (carrier) denilen organik bileşikler yoluyla olmaktadır. Difenil fenol gibi dispers boyalar poliester, poliamid ve poliakrilo nitril ile propilenin boyanmasında kullanılmaktadır.

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesiyle gerçekleşmektedir.

Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyamaktadırlar.

4.2.1.9. Pigment boyarmaddeleri

Bunlar suda çözünmeyen en iyi tip boyalardır. Genellikle antrakinin, azoik, ftalocyanin tiplerdendir. Mürekkep, deri ve selüloz için kullanılan çeşitleri vardır. Helizarin Lepton, luksantol (BASF'ın ticari isimleri ile satılan) pigment boyalardır. Pigment boyalar genellikle anorganik ve organik bileşiklerden meydana gelmektedir. Yani bu boyalar ekseri mangan (Mn), cobalt (Co) ve bakır gibi (Cu) elementleri de içermektedirler.

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilmektedir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve adsorbsiyon yapmamaktadırlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanmaktadır. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılmaktadırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulmaktadır. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalmaktadır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170°C' de termofiks edilmektedir. Özellikle açık renklerde yıkama ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir (Başer ve İnanıcı 1980).

4.2.1.10. Asit Boyarmaddeleri

Asit boyarmaddeleri, protein elyafa karşı çok duyarlı olan önemli bir boyarmadde sınıfıdır. Poliamid elyaf da kimyasal yapı bakımından proteinlere benzediğinden asit boyarmaddelere karşı ilgi gösterir. Boyama işlemlerinin organik ve inorganik asitli banyolarda yapılması ve boyarmaddenin renkli bileşenin anyon ve organik asitlerin sodyum tuzları şeklinde olması, bu tip boyarmaddelere asidik boyarmaddeler adı verilmesine neden olmuştur.

Asit boyarmaddelerin pek çoğu sülfonik asit tuzları olmasına karşın, karboksil grubu içeren birkaç boyarmadde de vardır. Serbest asitlerin saflaştırılma zorluğundan ve çok fazla su çekici olmalarından dolayı bunlar piyasada sodyum tuzları halinde satılırlar (Gohl ve Vilensky 1983).

Bazik bir boyarmadde olarak bilinen anilin si 1862 yılında, Nicholson tarafından sülfolanılarak ilk asit boyarmaddesi elde edilmiştir. Daha sonraları diğer bazik boyarmaddeler de bu yolla daha kolay uygulanabilen asit boyarmaddelere dönüştürülmüştür. Örneğin; bir trifenil metan türevi olan Magenta'nın sülfolanmasıyla Asit Magenta elde edilmiştir.

Azo grubu içeren ilk asit boyarmadde, 1876'da sentezlenen Turuncu II dir. Diazolandırılmış sülfonik asidin Na tuzunun p-naftol ile birleşmesiyle elde edilen bu madde azo asit boyarmaddelerinin öncüsü olmuştur.

Asit boyar maddeler kimyasal yapılarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

a) Trifenilmetan boyarmaddeleri

Bu grup ilk üyesi Nicholson si olan en eski sınıfı oluşturur. Diğer bir üye, Ksilen si VS dir.

b) Ksanten boyarmaddeler

Bu grup, yapı bakımından trifenil metan boyarmaddeleriyle yakından ilgili olup ksantenden türer. En tanınmış üyesi Lissamine Phodamine B'dir.

c) Nitro boyarmaddeleri

Bunlar Naftalin Sarısı gibi nitrolandırılmış aromatik bileşiklerdir.

d) Azo boyarmaddeleri

Diazolandırma reaksiyonunun bulunmasından sonra 1858 yılında Griess tarafından, bir veya daha fazla azo grubu içeren çok sayıda asit boyarmaddesi sentezlenmiştir. Bisazo boyarmaddelerine Cloth Kırmızısı 2B örnek olarak

verilebilir. Molekülde azo grubu sayısının artması, rengin daha koyu ve daha mat olmasına neden olacağından bu gruba ait trisazo boyarmaddesi çok azdır.

e) Pirazolon-azo boyarmaddeleri

Bunlar 1884 yılında Ziegler tarafından sarı renkli bir boyarmadde olan Tartrazin'in bulunmasından sonra ortaya çıkan önemli bir grubu oluştururlar. Bu grup boyarmaddelerin karakteristik özelliği, uygulanmalarının kolay ve ışık hassaslıklarının oldukça iyi oluşudur.

f) Antrakinon boyarmaddeleri

1890'dan sonra piyasaya sürülen yüksek haslıktaki boyarmaddelerdir. Örnek olarak Solway si B verilebilir. Azo ve sülfon grubu içeren boyarmaddelerin birçoğu yapı bakımından, pamuğu iyi boyayabilen doğrudan boyarmaddelere benzer. Yün boyamaya uygun olanlar ile pamuk boyamaya uygun olanlar arasında kesin bir sınır çizmek olası değildir (Gohl ve Vilensky 1983).

4.2.2. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak ikiye ayrılmaktadırlar.

4.2.2.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde grubuna sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilmektedir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılmaktadır (Başer ve İnanıcı 1980).

a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik (-SO₃"), kısmen de karboksilik (-COO") asitlerin sodyum tuzlarını içermektedirler (-SO₃Na ve -COONa). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelmektedir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yöntemindeki asit ve direkt boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin;-NH₂), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya (COOH)₂ gibi organik asitler kullanılmaktadır.

c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asidik hem bazik gruplar bulunmaktadır. Bunlar bir iç tuz oluşturmaktadırlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış göstermektedirler.

4.2.2.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri gruplandırmak mümkündür.

a) Substratta çözünen boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girmektedir.

b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünmektedirler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprey veya lak halinde uygulanabilmektedir. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar.

c) Geçici çözünlüğü olan boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilmektedirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanmaktadırlar.

d) Polikondenzasyon boyarmaddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyumsülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluşturmaktadırlar.

e) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girmektedir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyoninler bu sınıfa girmektedir.

f) Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanmaktadırlar.

4.2.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler yedi grupta incelenmektedirler.

4.2.3.1. Azo boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı çok fazladır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışındaki tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubu vardır. Bunlar yapılarındaki kromofor grup olan azo grubu ile (-N=N-)

karakterize edilmektedir. Gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanmaktadır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilmektedir. Bu yüzden molekülde en az bir aril grubu bulunmaktadır. Azo boyarmaddelerini genel olarak $Ar-N=N-R$ şeklinde formüllendirilebilmektedir. Burada R aril, heteroaril veya enolleşebilen bir alkil grubudur.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuyla karşılaşılmamaktadır. Bu sınıf boyarmaddelerinin hepsi sentetik olarak elde edilmektedirler. Sentezlerin sulu çözelti içinde ve basit olarak gerçekleştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

4.2.3.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubuyla birlikte elektron verici grup içermektedirler. Nitro veya nitrozo grubu ile elektron verici grup birbirlerine göre -orto konumdadırlar.

Nitrozo boyarmaddelerinde fenol veya neftoller HNO_2 ile muamele edilirse nitrozolanmaktadır. Nitrozo bileşikler totomeriktir. Nitrozo bileşikler diğeri boyarmaddelerin sentezinde de kullanılmaktadır. Yalnız başlarına hiçbir boyarmadde özelliği taşımamaktadırlar. Orto-nitrozo bileşikler kompleks oluşturucu karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği göstermektedirler. Hidroksi nitrozo bileşikler ve ağır metal tuzlarının verdiği kompleksler pigment veya (eğer başlangıç maddesi sülfon grubu taşıyorsa) asit boyarmadde karakterine sahiptir, 1-nitrozo-2-naftol'ün Fe^{+2} ile kompleksi (Pigment B) ışık haslığının iyi olması nedeniyle duvar kağıdı ve duvar boyasında kullanılmaktadır. 1-nitrozo-2-naftol-6-sülfon asidin demir kompleksinin sodyum tuzu Naftolgrün B olup bu, yün, ipek ve kağıt boyanmasına uygundur. Ayrıca bu boyarmadde donuk rengi ve ucuzluğu nedeniyle askeri kamuflaj boyarmaddesi olarak da kullanılmaktadır.

4.2.3.3. Polimetin boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler arasında büyük bir grup oluşturmaktadırlar. Yapıları aşağıdaki mezomer sistem ile tanımlanabilmektedir. Burada; X ve Y sayıdaki metin gruplarına konjuge zincirlerle bağlıdır. Bunlardan biri elektron-alıcısı olarak görev yaptığında, diğeri elektron-vericisidir. Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyarmaddelerini sınıflandırmak mümkündür. Eğer q pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyarmaddeleri olarak adlandırılmaktadırlar. Ayrıca metin zincirinin uzunluğuna göre de sınıflandırma yapılabilmektedir. Zincirde n=0 ise monometin boyarmaddesi, n=1 ise trimetin (veya karbo-), n=2 ise pentametin (veya dikarbo) boyarmaddeleri adı verilmektedir.

4.2.3.4. Arilmetin boyarmaddeleri

Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri Ar-X=Ar şeklinde gösterilebilmektedir. Bu formülde X, -CH= veya -N= olabilmektedir. X'in -CH= olduğu durumlarda bu bileşiklere diarilkarbonyum, -C (Ar) şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilmektedir. Bu grup -N= ise, azo türevidir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde ve bunların azo analoglarında X'le gösterilen bu grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür boyarmaddelerin sayısız reaksiyonları bu grubun elektrofilik özelliğine dayanmaktadır.

Arilmetin boyarmaddelerinin aza analogları, kinonimin, azin, oksazin ve tiazin sınıflarına ayrılmaktadır. Triazinler, -S- grubu taşırlar ve tiyazin boyarmaddelerinin tipik örneği metilen sidir. Bu sınıf boyarmaddeler bugün yeterli olmayan haslık özellikleri nedeniyle tekstil alanında nadiren kullanılmaktadır. Ayrıca tıp ve biyolojide kullanılmaktadır (Başer ve İnancı 1980).

4.2.3.5. Aza[18] Annulen boyarmaddeleri

Huckel kuralına göre, kapalı bir sistemin aromatik bir yapıya sahip olup olmadığı moleküler orbital teorisinde $(4n+2)$ elektronlarının sayısı ile

belirlenmektedir. $n=1,2, 3, \dots$ gibi bir tamsayı ise 6, 10, 14, 18, 22 elektronlu sistemler aromatik olabilmektedir. Ancak aromatikliğin gerçekleşebilmesi için bu sayıdaki elektronların bulunduğu sistemin elektronlarının bir düzlemde bulunması ve delokalize olması gerekmektedir. Ard arda C=C ve C-C bağlarından oluşan bir monosiklik halka $[n]$ annulen olarak da adlandırılabilir. $[n]$, π elektronlarının sayısını belirtmektedir. Bu boyarmadde sınıfı, $18n$ elektronlu ve konjuge durumda çift bağları olan halkalı bir renk verici yapıya sahiptir (Seader ve Henley 1998). Annulen tipi boyarmaddelerin en önemlileri olarak, kanın ve yeşil yapraklıların boyarmaddeleri ile flotasyonun boyarmaddeleri sayılabilmektedir (Başer ve İnancı 1980).

4.2.3.6. Karbonil boyarmaddeleri

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilmektedir. İndigo ve antrakinin yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılan bu boyarmaddelerin genel formülleri aşağıdaki şekilde gösterilebilmektedir.

Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile, uzun dalga boylu absorpsiyonlar oluşturabilmektedirler. Örneğin; antrakininona 1-, 1, 4- ve 1,5- konumlarında elektron verici grupların katılmasıyla görünür alanda absorpsiyon yapan bileşikler elde edilmektedir. Yeşil renkli bir azo boyarmaddesinin yapısı çok karmaşık olmasına karşın, 1,4-difenilamino antrakininon gibi basit yapıda bir karbonil boyarmaddesi bu rengi verecek bir absorpsiyona sahiptir.

4.2.3.7. Kükürt boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı ve renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılmaktadırlar. $B_m-S-S-B_m$ şeklinde sembolize edilebilmektedirler. Bu sınıf boyarmaddeler, bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları (...-S-S-

...), merkapto gruplarına (...-S'Na⁺) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluşturmaktadır.

Oluşan bileşiğin substantif karakteri yüksektir ve elyaf tarafından çekilebilmektedir. Elyafa çekilen monomer molekülleri, yıkamadan sonra havanın oksijeni ile yükseltgenerek, elyaf içinde suda çözünmeyen başlangıç şekline dönüşmektedirler. Bu davranışları ile küpe boyarmaddelerine benzemektedirler. Bunlardan farkları, kullanılan indirgen maddedir. Küpe boyacılığında pahalı bir madde olan sodyum ditiyonit, kükürt boyacılığında ise Na₂S kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı 1980).

5. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN BOYARMADELERİN GİDERİM YÖNTEMLERİ

Tekstil atıksularının deşarj sınırlarını sağlayacak şekilde arıtılması için genellikle birden fazla temel sürecin uygulanmasına gerek vardır. Bu süreçlerin seçimi için, tesis ve işletme masrafları, arazi gereksinimi, atıksu özelliklerindeki değişikliklere karşın istenilen çıkış suyu kalitesinin sağlanması gibi hususlar göz önüne alınmalıdır (Yavuz 1998).

Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal madde tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önemli olmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyarmaddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir (Kocaer ve Alkan 2002).

Çizelge 5.1. Boyama atıksularının karakteristikleri (Kocaer ve Alkan 2002).

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk ADMI	BOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	AKM (mg/L)	ÇKM (mg/L)	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers, yüksek sıcaklıkta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
TOK: Toplam Organik Karbon AKM: Askıda Katı Madde ÇKM: Çözünmüş Katı Madde

Boyar maddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir: Rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup. Literatürde kimyasal yapılarına göre veya uygulandığı ipliğin türüne göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine veya boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorpsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır. Boyama prosesinde sıkça kullanılan yardımcı kimyasallar Çizelge 5.2.'de listelenmiştir. Çizelge 5.2, boyama prosesi çıkış sularında boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin de bulunacağını göstermektedir (Kocaer ve Alkan 2002).

Çizelge 5.2. Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar (Kocaer ve Alkan 2002).

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers edici/düzenleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside edici maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici maddeler	Sodyum hidro sülfat Sodyum sülfat	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Adsorpsiyonun artırılması

Suda çözünebilir, parlak renkli reaktif ve asit boyarmaddeler, geleneksel arıtma sistemlerinden etkilenmeden çıkmaları sebebiyle, çevresel açıdan en sorunlu boyalar olarak kabul edilirler. Belediye arıtma sistemlerindeki aerobik işlem bu boyalar için yetersiz olmaktadır (Greia 1994).

Tekstil fabrikaları atıksularının arıtılmaları genellikle üç ana faktöre bağılı olarak geliştirilmiştir. Bunlardan fiziksel olaylara dayanan mekanik arıtımda, atıksulardaki bazı maddeler çöktürme yoluyla giderilmektedir. İkincisi, fiziksel ve kimyasal olaylara bağılı arıtım, üçüncüsü ise mikroorganizmaların temizleme özelliğine dayalı biyolojik arıtımdır (Doğan 1989).

5.1. Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemin tekstil atıksularında uygulanmasının en büyük avantajı, bazı değişikliklere izin verilebilmesidir. Bu sayede, atıksu kalitesinde meydana gelen değişiklikler kullanılan kimyasal maddelerde veya uygulanan dozda yapılan değişikliklere kolayca tolerans gösterebilmektedir.

Yükseltgenme, kimyasal flokülasyon ve çöktürme, cucurbituril ile arıtım, yaygın olarak bilinen kimyasal yöntemlerdir (Gogate ve Pandit 2003).

5.1.1. Yükseltgenme

Serbest radikallerin oluşumuna dayanan yükseltgenme yöntemleri, kirliliğe neden olan molekülleri tamamen mineralize etmek ve daha sonra biyolojik süreçlerde kullanabilmek amacıyla daha zararsız ve daha küçük zincir bileşikler haline getirmek için kullanılan yöntemlerdir. H_2O_2 ve Fenton ayıracı ile yükseltgenme, ozon ile yükseltgenme, fotokatalitik yükseltgenme, NaOCI ile yükseltgenme ve elektrokimyasal yöntemler başlıca yükseltgenme yöntemleri olmaktadır (Gogate ve Pandit 2003).

a. H_2O_2 -Fe (II) tuzları (Fenton ayıracı) ile yükseltgenme

Toksik ve biyolojik olarak giderilmesi zorlu olan bileşikler için biyolojik arıtıma yetersiz kalmakta ve Fenton ayıracı ile yükseltgenme işlemi tercih edilmektedir. Asidik ortamda H_2O_2 ile birleşmiş Fe-³ tuzlarının



reaksiyonu ile oluşmakta olan Fenton ayırıcı ile yükseltgenme reaksiyonu sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Fenton ayırıcı, kimyasal yükseltgenme işlemlerinde yüksek KOİ giderimi gerektiğinde kullanılmaktadır. Bu ayıraç ile, metal – kompleks türündeki boyalarda bulunan ağır metaller de çöktürülebilmektedir. Çamur sorununun ortaya çıkışı, yöntemin dezavantajı olarak atıksudaki kirleticilerin çamura geçmesine dayanmaktadır (Martinez 2003).

b. Ozonlama

Tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlayan boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi, tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksulardaki yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer maddelerin giderilmesinde de rol oynamakta olan ozonun, yüksek kararsızlığından dolayı oldukça iyi bir yükseltgen olması, vat boyarmaddesi içeren atıksularda renk giderimi %50 ile sınırlı kalmakta olan ozonlamada, azoik, dispers / sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanmaktadır. Klorlu hirdakarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında ozonlama, oldukça etkili olmaktadır. Diğer bazı yöntemlerin tersine, bu yöntemde atık çamur oluşumu gözlenmemektedir. Ozonun gaz durumunda uygulanabilir olmasından dolayı, boyarmaddelerdeki kromofor gruplara ait konjuge çift bağlar kırıldığında oluşan daha küçük moleküller hem renkte azalmaya neden olabilmekte, hem de atıksuyun kanserojen veya toksik özelliklerini artırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama, ek bir arıtım yöntemi olarak da uygulanabilmektedir. Ozon transfer hızı, azo boyarmadde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtılmasında, başlangıç boya derişimine, uygulanan ozon miktarına ve sıcaklığa bağlı olmaktadır. Ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferi, boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız belirleyici basamak olmaktadır. Ozonlama sonucu KOİ %27 ile % 87 oranında azalabilmekte ve atıksuyun biyolojik parçalanma bilirliliği ise 11 ile 66 kez artabilmektedir.

Ozonlamanın bu gibi avantajlarının yanı sıra, bazı koşullarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksu pH'sının denetlenme zorluğu ve buna bağlı olarak ozonlamanın sürekli olmasından dolayı maliyetinin yüksek olması, yarılanma süresinin kısa (20 dk) olması, gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Robinson ve ark. 2001).

c. Fotokatalitik yükseltgenme

H₂O₂ varlığında UV ışını ile CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülmektedir. Bu yöntemde boyarmadde molekülleri, parçalanma UV ışınının H₂O₂'i aktive ederek yüksek derişimlerde iki hidroksil radikali oluşturmasıyla gerçekleşmektedir. H₂O₂'i aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlamaktadır. Fotokimyasal yöntemlerde UV ışını genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır.



Organik maddenin kimyasal yükseltgenmesi bu şekilde gerçekleşmektedir.

UV ışınının şiddeti, atık suyun pH'sı, boyarmaddenin yapısı ve boya banyosunun bileşimi, boyarmaddenin giderim hızını; belirleyici olmaktadır (Robinson 2001). Genellikle, pH=7 ve UV ışın şiddeti yüksek olduğunda, değişik boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda H₂O₂ uygulanması durumunda ve boya banyosu, yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi gerçekleşmektedir. (Sloker ve Marechal 1998).

d. Sodyum hipoklorit (NaOCI) ile 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, boyaların arıtımında ise kirli bir renk giderimi için daha uzun zamana gereksinim duyulmaktadır. Metal kompleks boya çözütlileri, NaOCI ile arıttımdan sonra kısmen renkli kalırken, dispers boya çözütlilerinde NaOCI ile renk giderimi gerçekleştirilememektedir.

Son yıllarda çevre üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı boyarmadde giderimi için klor kullanımı giderek azalmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

e. Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların başında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki türler arasındaki ara yüzeyde transfer olmaktadır. Katotta yük, reaktantlar tarafına geçerek reaktif türleri indirgemektedir. Anotta ise yük, türlerden elektroda geçerek bunların yükseltgenmelerine neden olmaktadır. Yükseltgenme durumundaki değişmeler, bunların yasal 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 H₂O ve CO₂'e yükseltgenmektedir. Önceleri anot olarak genellikle grafit kullanılırken, son yıllarda yapılan çalışmalar, elektrokimyasal yükseltgenme için tabaka halinde soy metallerle platin, rutenyum, v.b. kaplanmış titanyum elektrotlarının 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 artırdığı gözlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Mavi 19 boyarmaddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Bununla beraber, tekstil atıksularının 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 (Kocaer ve Alkan 2002).

5.1.2. Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde flokülasyon ve çöktürme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler aracılığı ile oluşan floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilebilmektedir. Kimyasal çöktürmede uygun kimyasal madde miktarıyla, orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar arasında $Al_3(SO)_4$ 'ın daha etkili olduğu görülmüştür (Tünay 1996). Kimyasal çöktürme yönteminde inşaa masraflarından ziyade, işletme masrafları önem taşımaktadır. Giderin önemli bir kısmını, floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi oluşturmaktadır.

5.1.3. Cucurbituril ile arıtım

Glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimer olan Cucurbituril adındaki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyarmaddeleri için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu yapılan çalışmalar göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmekte olup, reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir fikir ise renk derişiminin hidrofobik etkileşimlere veya çözünmez cucurbituril – boya- katyon yığışmalarının oluşumuna dayanması doğrultusundadır (Robinson

2001). Sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine, endüstriyel açıdan uygulanabilir bir işlem için gereksinim duyulmaktadır. Böyle adsorbanın yıkanması ve cucurbiturilin, katyonların varlığında bozunması engellenebilmektedir. En büyük dezavantaj yüksek maliyettir (Karcher 1999).

5.2. Fiziksel Yöntemler

5.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, klasik arıtma ile arıtılması güç olan zehirlilik, renk, koku vb. kirlilik oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunarak ayrılması işlemidir. Granüler ya da toz haldeki aktif karbon tekstil endüstrisi atıksuların gideriminde en çok kullanılan adsorbanlardır ve bu adsorbanlarla yapılan çalışmalar sonucu yüksek verim değerleri elde edilmiştir aktif karbonun pahalı ve jenerasyonunun zor olmasından dolayı kullanımını sınırlıdır. Bu nedenle son yıllarda daha ucuz adsorbentlerin kullanılabilirliği artırılmaktadır.

5.2.2. Membran Sistemleri

Ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemle ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializdir. Membran sistemlerinin atıksudan boyayı uzaklaştırmada, çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Ancak bu yöntem kullanıldığında membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemiyle karşılaşmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

5.2.3. Koagülasyon – Flokülasyon

Bu işlemlerde inorganik koagülantlar, örneğin kireç, magnezyum ve demir tuzları boyarmaddelerin koagülasyonu amacıyla uzun zamandan beri

kullanılmaktaydı. Ancak son zamanlarda boyarmaddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyarmaddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi verimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır.

Katyonik boyarmaddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmaktadır. Asit, direkt, mordan ve reaktif boyarmaddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan floklama kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilmesi bile çökelme verimini pek artıramamaktadır. Bu bakımdan bu boyarmaddelerin gideriminde koagülasyon ve flokülasyon yöntemi uygun değildir. Ancak dispers ve sülfür boyarmaddeleri çok iyi koagüle olmakta ve bundan dolayı da son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi tam olmaktadır (Tatlı 2003).

5.2.4. İyon değişimi

Boyama işleminde özellikle boyalar, liflere kovalent bağlarla tutundukları için bunlar, adsorpsiyon gibi basit yöntemlerle uzaklaştırılmamaktadırlar. Ayrıca selüloz gibi adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbanlar için rejenerasyon gerçekleştirilememektedir. Bu boyalar ve adsorbanlar için iyon değiştirici reçinelerin kullanımı daha etkili olmaktadır. Aynı zamanda bu reçinelerin çeşitli yöntemlerle rejenerasyonu da gerçekleştirilebilmektedir. İyon değişimi yönteminde, boyarmadde içeren atıksu 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 çözünebilir boyaların etkin bir şekilde giderilebilmesidir (Erdem 2004).

5.3. Biyolojik Yöntemler

5.3.1. Biyodegradasyon

Akkaz, mangan peroksidaz, lignin enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül fungusların aerobik ortam tekstil boyarmaddelerini yüksek verimde biyolojik bozunmaya uğrattıkları bilinmektedir. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyarmaddelerin ise anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalara literatürde rastlanılmaktadır. Arıtımın tam olarak sağlanamaması, parçalanma ürünü olan aminlerin toksik etkilerinden dolayı söz konusudur (Robinson 2001).

5.3.2. Biyobirikim

Tekstil endüstrisi atıksularında yer alan ve klasik yöntemlerle arıtılamayan boyarmaddelere karşı direnci fazla olan mikroorganizmaların bu kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme yeteneğinden yararlanması temeline dayanan bir yöntemdir. Genellikle arıtım, yaygın besin ortamlarında gerçekleşir. Böylelikle bu tür atıksularda üreyebilen mikroorganizmaların üreme verimi artırılır, dolayısıyla bünyelerinde biriktirdikleri kirletici derişimi artar (Dönmez 2002 ve Aksu 2003).

5.3.3. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, tekstil boyarmaddelerinin gideriminde kullanılan yeni bir yöntemdir. Fermantasyon proseslerinden çıkan atık biyokütle, biyolojik arıtım proseslerinde fazlası atılan aktif çamur gibi biyolojik malzemeler hızlı, verimli, ekonomik ve güvenli olarak hemen hemen her çeşit boyarmadde içeren atıksuların arıtımında başarıyla kullanılmaktadır (Robinson 2001).

6. ADSOPSİYON

6.1. Adsorpsiyon Tanımı ve Tarihçesi

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünen birim maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır.

Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbanın cinsi, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır (Doğan 1989).

Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785'te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır. 19.yy'ın ikinci yarısından sonra, Amerika'da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odunkömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granüler aktif karbon üretilmiştir. 1920'lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenolle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır.

Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri 1929'da Almanya Hamm'da ve 1930'da Michigan Bay City'de inşa edilmiştir.

PAC ilk kez evsel atıksu arıtımında; 1930 yılında New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır.

1900'lerin ortalarında, insanların, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle çeşme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır (Yavuz 1998).

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Sıvıların, yüzeydeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon monomoleküllerdir. Belirli bir adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır (Yıldırım 2003).

6.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban ve adsorbe edilen madde de adsorbat olarak isimlendirilir. Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon; katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değıştirerek etkilemek mümkündür (Tatlı 2003). Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon,

adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır (Yıldırım 2003).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

Kimyasal Adsorpsiyon; adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktifmerkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20 -100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Yıldırım 2003).

İyonik Adsorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur (Tatlı 2003).

Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir (Babel 2003 ve Al-Ghouti 2003).

Çizelge 6.1. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması (Doğan 1989)

Parametre	Kimyasal adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez olabilir	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir	Hızlı ve difüzyonla denetimli
Entalpi etkisi	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde	Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde

6.3. Adsorpsiyon Esasları

6.3.1. Yüzey etkileşimleri

Yüzey veya arayüzeydeki adsorpsiyon çoğunlukla, adsorplanan ve yüzeydeki atom, iyon veya moleküller arasındaki bağ kuvvetlerinin bir sonucudur. Adsorpsiyonun derecesi, adsorplananın çözelti fazına bağlı olan belirli bazı özellikleriyle (özellikle yüzey gerilimi ve çözünürlük) ile ilgilidir. Örneğin, birçok organik bileşik suyun yüzey gerilimini etkili bir biçimde düşürebilmekte ve pekçok bileşiğin sulu sistemlerinin enerji denklilikleri, katı-sıvı ve gaz-sıvı ara yüzeylerindeki ayırımında oluşmaktadır. Adsorpsiyonun boyutu, bileşiğin çözücü fazındaki çözünmezliği veya çözünmeye karşı gösterdiği dirençten etkilenmektedir. Kullanılan çözücüye bağlı olarak maddenin çözünmezliği önemlidir ve bu çözücü tarafından adsorplanan maddenin diğer fazlarla arayüzeydeki adsorplanmaya eğilimi çok önemlidir olmaktadır.

Bileşik ve içinde çözüldüğü çözücü arasındaki bağların adsorpsiyon işleminden önce kırılması da söz konusu olabilmektedir. Sonuçta, bileşiğin çözünürlüğü, bağların zayıf-kuvvetli olmasını ve adsorpsiyonun derecesini etkileyen parametreler arasındadır (Walter 1985).

6.3.2. Adsorplanan –çözücü özellikleri

Bir çözücü-adsorplanan-adsorban sistemi için, çözücüden bir katıya adsorpsiyon, bir veya her iki karakteristik özelliğin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Esas itici güç, adsorplananın çözünmezlik karakteristiği veya adsorplananın adsorban yüzeyiyle olan yakınlığı ile ilgili olabilmektedir. Adsorplanan için, konsantrasyon, molekül kütlesi, molekül boyutu, molekül yapısı, moleküler polaritesi, konfigürasyonu ve temel yapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir (Walter 1985). Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır (Sawyer ve McCarty 2003).

Genel olarak, bir bileşimin çözücüdeki adsorpsiyonun derecesi ile bu bileşimin aynı çözücüdeki çözünürlüğü arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu olmaktadır. Örneğin, molekül boyutu veya kütesinin artmasıyla beraber, organik bileşiklerin belirli bir kimyasal ortamda sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Çünkü, bileşimin karbon atom sayısı artarken hidrokarbon özelliği artmıştır. Böylelikle, sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon homolog bir seri şeklinde artmaktadır. Çünkü, büyük hidrofobik (suyu iten) moleküllerin sudan uzaklaşması artan sayıda su (H₂O) bağlarının oluşumuna yol açar.

Hızın moleküler boyuta bağlılığı ancak belirli bir kimyasal sınıf içinde veya bir homolog seri içinde genelleştirilebilmektedir. Bir kimyasal sınıfın büyük molekülleri adsorpsiyon için daha yüksek enerji veya itici güç içermekte ise, diğer bir kimyasal sınıfın küçük moleküllerinden daha hızlı adsorplayabilmektedir.

Çoğu organik bileşikler iyoniktir. Yağ asitleri, fenoller, aminler ve çeşitli pestisidler uygun pH şartlarında suda iyonize olan maddelerden bir kaçıdır. Genellikle bileşiklerin belirli fiziksel ve kimyasal özellikleri iyonizasyonu değiştirmekte ve bu durum adsorplama yeteneğini etkileyebilmektedir. Amfoter bileşiklerle ilgili çoğu incelemeler göstermektedir ki; adsorplanan bileşikler yapısal olarak basit ve elektrostatik veya değişim reaksiyonları önemli olmadığı sürece, su gibi polar çözünenlerden adsorpsiyon, doğal türlerin karşısındaki iyonik formlardan daha büyük olmaktadır. Bileşikler karmaşık bir yapı halini aldıkça iyonizasyonun etkisi azalmaktadır.

Polar bir çözünen polar bir adsorbanla, apolar bir çözücü içinden sağlam bir şekilde adsorplanmaktadır. Diğer taraftan tersi olduğunda, polar bir çözücü apolar bir adsorban tercih etmektedir. Organik bileşiklerin polaritesi molekül içindeki yük ayırımının bir fonksiyonudur. Herhangi bir asimetric bileşik daha çok veya daha az polar olabilir fakat çok çeşitli tipteki fonksiyonel gruplar yüksek polariteli bileşikler üretmeye yatkın olmaktadır. Bunun örnekleri hidroksil, karboksil, nitro, nitril, karbonil, sülfon ve amin gruplarıdır. Ethanol (C₂H₅OH) polardır, hidroksil grubu negatif iken buna karşılık etil grubu pozitifdir. Örneğin sudaki çözünme, suyun pozitif hidrojen atomları ile çözünenin negatif grubu arasında hidrojen bağı oluşumu içerirken, suyun oksijen tarafında

tersi söz konusu olmaktadır. Böylece, suyun çözünürlüğünün artan polariteyle beraber artması beklenmektedir (Walter 1985).

6.3.3. Sistem özellikleri

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir. Verilen bir sistemdeki adsorpsiyon kapasitesi veya denge boyutunun genellikle azalan sıcaklıkla beraber arttığı görülmektedir. Diğer taraftan, genellikle adsorpsiyon kinetiği difüzyonla kütle aktarımı ile kontrol edildiğinden, sıcaklığın artmasıyla dengeye ulaşma hızı çoğunlukla artmaktadır.

Hidrojen ve hidroksit iyonları, sulu faz uygulamalarında sıkça kullanılan adsorbanlarla etkileşim halinde olduğundan, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenebilmektedir. pH, bileşiklerin iyonizasyon derecesini yöneterek adsorpsiyonun büyüklüğünü de etkilemektedir. Doğal türler (asetik asit, fenol molekülleri,...) iyonik formlara göre (asetat iyonları, fenolat iyonları,...) sulu fazda daha güçlü adsorplamaya eğilimli olmaktadır.

Adsorplanan karışımın bileşikleri hepsi birlikte adsorpsiyonu geliştirebilir, bağımsız olarak davranabilir veya biri diğerini engelleyebilir. Adsorplananların benzerlikleri büyüklüğün derecesiyle değişmezse ve aralarında adsorpsiyonu geliştiren belirli etkileşimler yoksa, adsorpsiyon kapasitesi ve hızında düşüş beklenebilmektedir. Çünkü genellikle birden çok bileşiğin adsorpsiyonu, herbiri için var olan yüzey aktif bölgelerinin sayısını düşürmektedir (Walter 1985). Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabeti olmaktadır (Sawyer ve McCarty 2003).

Gözenekli adsorbanlardaki difüzyon kontrollü adsorpsiyon hızıyla ilgili olarak, adsorplananın karışım halinde olduğu sistemlerdeki çok yavaş difüzlenen türler daha hızlı difüzlenenlerin tutunma hızını bastırabilmektedir (Walter 1985).

6.3.4. Adsorban özellikleri

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az yada çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılara kömürler, zeolitler, çeşitli metal filizleri, yapay katılara ise aktif kömür, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitler, katalizörler örnek verilebilir (Türk ve Tay 2005).

Adsorbanların performans özellikleri büyük ölçüde iç partikülerin özellikleriyle ilgilidir. Genellikle, yüzey alanı ve por boyutuna bağlı olarak alan dağılımı adsorpsiyon kapasitesini belirleyici temel unsurlardır. Partikül yüzey alanının yapısı adsorpsiyon etkileşim türlerini etkileyen en önemli unsurdur (Walter 1985).

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Gözenek büyüklüğü 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek (mikropor), 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek (mezopor) ve 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek (makropor) denir.

Adsorpsiyonda, bir adsorbanın adsorplama kapasitesi o adsorbanın etkinliği konusunda önemli bir gösterge olmaktadır. Bir gram adsorban yüzeyinin moleküllerce tek tabaka olarak yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle $n_m/\text{mol g}^{-1}$ ya da $v_m/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ birimi cinsinden verilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorbanın bir gramının sahip olduğu alana eşit olarak alınmaktadır. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan a ile gösterilirse tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram adsorbanın sahip olduğu yüzey alanı (A),

$$A=n.L.a \quad (6.1)$$

bağıntısından bulunmaktadır. Burada n , adsorplanan maddenin mol sayısı, L , Avagadro sabitidir ve bulunan A değerine özgül yüzey alanı denir. Molekül alanları literatürden bulunabildiği gibi kinetik gaz kuramından türetilen bağıntılardan da hesaplanabilmektedir. Örneğin, bir azot molekülünün kapladığı alan;

$$a=1.096(M/\rho L)^{2/3} \quad (6.2)$$

bağıntısı kullanılarak bulunabilmektedir. Buradaki M , azot gazının mol kütlelerini, L , Avagadro sabitini, ρ , azot molekülünün yoğunluğunu göstermektedir.

Adsorbanın örtülü yüzey kesri olarak Eşitlik 6.3'de tanımlanan çıplak yüzey kesri $(1-\theta)$ olmaktadır. Yüzey tek tabaka ile kaplandığında $\theta =1$ olmaktadır. Buradaki n (mol g^{-1}) bir gram adsorbana tutunan madenin molar miktarı ve v ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) normal koşullarda indirgenmiş hacimdir.

$$\theta=n/n_m=v/v_m \quad (6.3)$$

Çok tabakalı adsorpsiyondaki tabaka sayısı yaklaşık olarak n/n_m oranından, bir tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak σ çarpışma çapına eşit olduğu varsayılarak adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı (t), Eşitlik 6.4'den bulunmaktadır.

$$t=(n/n_m)\sigma \quad (6.4)$$

Su, silikat üzerine kuvvetle adsorplanmakta, çünkü su molekülleri silisyum atomlarının koordinasyon tabakasına girerek aynı zamanda yüzeydeki oksijen atomları ile hidrojen bağları yapabilmektedir. Aktif kömür, benzeni ve aromatik hidrokarbonları ve diğer organik buharları, suyu adsorpladığından çok daha büyük bir kuvvetle adsorplayabilmektedir. Genel olarak, birçok -OH grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar, nişasta, selüloz gibi organik maddeler, su ve polar buharları tercihen adsorpladıkları halde, aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorplamaktadırlar.

Kaynama noktası yüksek olan bir sıvı buharının molekülleri, kaynama noktası daha düşük olan bir sıvı buharının moleküllerinden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahiptir. Dolayısıyla kaynama noktası büyüdükçe adsorpsiyon da artmaktadır. Bu durum, gözenekleri buhar moleküllerini alacak kadar büyük olan bütün adsorplayıcılar için geçerli olmaktadır (Türk ve Tay 2005).

Ticari uygulamalar için iyi bir sorban şu özelliklere sahip olmalıdır (Seader 1998):

1. Çok iyi ayırımlar için yüksek seçicilik
2. Minimum sorban kullanımı
3. Hızlı bir tutunma için elverişli kinetik ve taşınım özellikleri

4. Adsorban miktarı ve özelliklerinin korunması amacıyla temas edilen akışkan içinde oldukça düşük çözünürlük içeren kimyasal ve ısıl dayanıklılık
5. Kırılma ve aşınmanın önlenmesi için katılık ve mekanik dayanıklılık
6. Tankların kolay dolumu ve boşaltılmasının sağlanması için serbest-akış eğilimli olmak
7. Uzun bir ömür için kirlenmeye karşı yüksek direnç
8. İstenmeyen kimyasal reaksiyonlara teşviğe meyilli olmamak
9. Görünür miktarda zor tutunan ve desorbe olan yüksek molekül ağırlıklı bileşik içeren ticari hammadde stoklarıyla kullanıldığı durumda, rejenere edilme kapasitesi
10. Mümkün olabildiğince düşük ücrete sahip olmak

6.4. Adsorbanlar

6.4.1. Doğal Adsorbanlar

6.4.1.1. Killer

Genel olarak killer, belirli bir kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan malzemelerdir.

Kil mineralleri esas itibariye alüminyum hidrosilikatlarıdır. Bazı kil minerallerinde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg almaktadır. Alkali mineraller veya alkali metaller, kil minerallerinin temel bileşimi olarak bilinmektedirler. Bazı killer tek bir kil mineralinden, fakat çoğu birkaç mineralin karışımından oluşmaktadır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemeleri, organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içermektedir.

Kil partiküllerinin çapı ortalama 100 nm, kalınlığı ise sadece 1 nm dolaylarındadır. Bu değerler çok büyük bir yüzey alanı oluşturmakta ve böylece adsorpsiyon için kullanımı çok büyük bir önem kazanmaktadır. Ayrıca kil mineralleri kolayca ve bol miktarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri

doğal olabildiği gibi bazen de senetetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadırlar.

Kil minerallerinin uygulama alanlarındaki çeşitlilik sürekli olarak armaktadır. Bunun nedeni, kil ve kil minerallerinin ilginç fizikokimyasal özellikleri (yüksek yüzey alanı, yüksek katyon değişim kapasitesi) ve kolay modifiye edilebilmeleridir. Killerin şişme davranışları, adsorpsiyon özellikleri, kolloidal ve reolojik şekilleri kullanım alanına göre ayarlanabilmektedir (Özcan 2005).

6.4.1.2. Zeolitler

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmamaktadır. Buharlaştırmadan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz yada sıvı molekülleri ile doldurulabilmektedir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükte moleküller adsorplanmakta, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalmaktadır. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özeliğinden dolayı “molekül elekleri” adı verilmektedir. Zeolitler tek düze bir gözenek yapısına sahip olmaları ile genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorbanlardan ayrılmaktadır. Zeolitler, ayrıca polar yada polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi göstermektedir. Bu özeliğin temelinde kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektirik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil bir boşluğu doldurma olarak düşünmek daha doğru olmaktadır. Çünkü zeolit kristali dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapısının içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarının genellikle yüzde biri kadar olmaktadır. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek adsorplama

kapasitesidir. Zeolitlerin adsorban olarak önemli bir diğer özelliği de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbanlara oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmasıdır (Yücel 1992).

6.4.1.3. Kitosan

Kitosan, selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan biyopolimer kitinin alkali ortamda deasetilasyonu ile elde edilen önemli bir aminopolisakkarittir. Kitin istakoz, karides, yengeç gibi kabuklu deniz hayvanlarının kabuğundan, bazı omurgasızlardan ve funguslardan elde edilir ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Kitinin yüksek sıcaklıkta sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit içeren heterojen ortamda distilasyonu sonucu yapı kitosana dönüşmektedir. Kitosan ucuz, yüksek elde edilebilirliği olan, çevreye ve insanlara zarar vermeyen bir maddedir. Polisakkaritler birçok hidroksil grubuna sahip doğal polimerlerdir ve büyük çoğunluğu canlı organizmalarla oldukça iyi uyuşabilirliğe sahiptirler. Hem kitin hem de kitosan kimyasal olarak selüloza benzer, yalnızca genel karbonhidrat yapısındaki 2 numaralı karbona bağlı R gruplarında farklılık vardır. Bu gruplar kitinde N-asetil, kitosanda amin, selülozda ise hidroksildir. Atık çözeltilerden katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesinin başlıca sebebidir. Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile desteklenmektedir:

- Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle kitosanın yüksek hidrofilikliğı vardır.
- Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.

Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönlenebilirlikte izin verecek özelliktedir. Bununla birlikte

kitosan gibi şelat oluşturan aminopolimerlerin düşük pH'a sahip atık sularda amin gruplarının protonlanması nedeniyle metal uzaklaştırılmasındaki verimlilikleri düşmektedir. Ayrıca kitosan gibi aminopolimerler asidik ortamda çözünür olmaları nedeni ile adsorban olarak kullanılmamaktadır. Kitosanın asidik ortamlarda çözünürlüğünün engellenmesi ve kimyasal kararlılığını artırmak amacı ile çapraz bağlanması gerekmektedir. Bu dezavantajın üstesinden gelebilmek için bir metalle kompleksleşmiş kitosanın çapraz bağlanması ile reçine hazırlanması önerilmektedir. Bazı çalışmalarda ise kitosanın üzerine bazı ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metal iyonlarına karşı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendisine özgü adsorpsiyonunun daha da arttırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği savunulmuştur (Özcan 2002).

6.4.1.4. Aktif Karbon

Aktif karbon çok çeşitli maddeleri verimli adsorplama yeteneğinden dolayı en çok kullanılan poröz adsorbanlardan biridir (Walter 1985).

Aktif karbon adsorpsiyon teknolojisi, kirleticilerin klasik arıtma yöntemleriyle (Mekanik + Kimyasal + Biyolojik) giderilemediği durumlarda, özellikle biyolojik arıtma ünitelerinde ayrışamaz nitelikteki maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Atık su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknolojisinde esas olan husus, aktif yüzey alanı büyük, rejener edilebilen ve basınçla dejenere olmayan, ayrıca ekonomik değeri bulunmayan adsorbanların kullanılmasıdır. Aktif karbon, kabuk orijinli (ceviz, fındık ve badem kabuğu), ağaç orijinli, petrol orijinli ve hayvan orijinli (hayvan kemiği) gibi karbon içerikli maddelerden üretilmektedir. Aktif karbon tüm arıtım teknolojilerinde koku, tat ve renk gideriminde, içme sularının arıtımında, evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında çok kolaylıkla kullanılabilir. Aktif karbon, bünyesinde yüzey hidroksi gruplarını (C-O⁻) ve Levis bazları olarak adlandırılan (C-OH) bileşiklerini ihtiva etmektedir. Bu gruplar ortamın pH'ına bağlı olarak hareket etmektedirler. pH değiştiğinde aktif karbon yüzeyinde kompleks teşkil eden madde türleride değişmektedir. Bu nedenle ortamın pH'ı adsorplama proseslerinde ana

etken olarak göze çarpmaktadır. Aktif karbonun fiziksel özelliklerinin en önemli parametresi çok büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak 1000 m²/g' dir. Materyal partiküllerinin veya granüllerin küçük geometrik alanlarını da ihtiva eden toplam alan, iç yüzey porlarının oluşmasıyla meydana gelmektedir (Kestioğlu 1989).

Aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları olmasına karşın, geniş yüzey alanı, mikrogözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbantı adsorpsiyon çalışmalarında cazip kılmaktadır.

6.4.2. Modifiye Edilen Adsorbanlar

6.4.2.1. Modifiye Edilen Killer

Kil mineralleri, kolloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir yüzey alanına sahiptir ve killerin modifikasyon ile adsorpsiyon özelliği önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca, doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbanlar değildir.

Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil 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 aşılması,
- Asitler ile reaksiyon, değişik poli (hidroksimetal) katyonlar ile işlemler,
- Partikül içi polimerizasyon,

- Dehidroksilleme ve kalsinasyon,
- Kil minerallerinin işlenmesi, lipofilizasyon, ultrasound ve plazma gibi fiziksel işlemlerdir.

Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir (Özcan 2005).

6.4.2.2. Kompleks karbon-mineral adsorbanlar

Karbon-mineral türü adsorbanlar, mineral ve karbonlu bileşenlerini içeren yeni bir tür malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikleri mineral matriste biriken karbon miktarına bağlıdır.

Silika, poroz yapıdaki cam, alüminyum oksit (Al_2O_3), alüminyum silikatlar, zeolit, diatomitler ve diğer doğal ve sentetik adsorbanlar bu tür adsorbanların en çok bilinen mineral bileşikleridir. Karbon-mineral adsorbanların orijinal yüzey özellikleri, kendileri için çok parlak bir gelecek vaat etmektedir.

Hazırlanma yöntemleri:

Kompleks karbon hazırlamada aşağıdaki yöntemler seçilebilmektedir:

1. Grafitlenmiş karbon siyahı partikülleri veya aktif karbon ile mineral adsorban partiküllerinin mekanik karışımı
2. Jelleşmeden önce çözeltiye karbon partiküllerinin eklenmesiyle, karbon adsorban partiküllerinin jel partikülleriyle (genellikle silika jel veya alümina) oluşan etkileşimi
3. Mineral adsorban yüzeyiyle, fiziksel veya kimyasal olarak önceden bağlanmış organik bileşiklerin tam veya kısmi karbonizasyonu
4. Adsorban ve katalizörlerin karbonlaştırılma prosesleri (Leboda 1996).

6.4.2.3. Modifiye edilmiş tabakalı silikatlar

Doğal tabakalı silikatlar, mezopor, mikropor ve makropor yapılarındaki gözenekli adsorbanların karışımından oluşmaktadır. Bunların gözenek yapısı karakterine göre, tabakalı silikatlar iki sınıfa ayrılabilirler:

- Genleşen yapılı hücre (mont morillonite, vermiculite)
- Sabit yapılı hücre (kaolinite hydromica, polygorskite)

Adsorban yüzeyindeki kimyasal modifikasyon, adsorbanın yapısal adsorpsiyon ve ayırma karakteristiklerini değiştirmek için birçok olanak sağlamaktadır. Organik katyonlar yalnızca, sabit yapılı hücreye sahip tabakalı silikatların dış yüzeylerinde adsorplanabilmektedir. Bu nedenle, kaolinit, hydromica ve paligorskitin adsorpsiyon karakteristiklerindeki değişimlerle, silikanın organik bileşiklerle modifikasyonunun sebep olduğu adsorpsiyon özelliklerindeki değişimler aynı sonuca ulaşmaktadır. Minerallerin hem polar hem de apolar bileşiklerle ilgili olarak, adsorpsiyon yeteneklerinde bir kötüye gidiş gözlemlenmektedir (Tarasevich 1996).

Çizelge 6.2. Adsorplanan katyon miktarı a(meq/g), arayüzey boşluğu d_{001} (nm), modifiye edilmiş silikatın bilinen yüzey alanı S(m²/g)

Mineral	Katyon	a	d_{001}	S(m ² /g)		
				N ₂	C ₆ H ₁₄	H ₂ O
Palygorskit	Ca ⁺²	0.23	1.04	224	153	302
	[C ₁₆ H ₃₃ NH ₃] ⁺	0.26	1.04	-	161	210
	[C ₁₆ H ₃₃ NH ₃] ⁺	0.47	1.04	-	147	131
Hydromika	K ⁺	0.26	1.02	120	120	150
	[C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅] ⁺	0.53	1.02	24	32	25
Kaolinit	Na ⁺	0.23	0.72	69	69	62
	[C ₁₈ H ₃₇ NH ₃] ⁺	0.25	0.72	49	51	25
	[C ₁₈ H ₃₇ NH ₃] ⁺	0.40	0.72	42	42	16
Montmorillonit	Ca ⁺²	1.00	1.00 ^a	15	32	481
	[(CH ₃) ₄ N] ⁺	0.85	1.38	155	105	191
	[C ₁₆ H ₃₃ NH ₃] ⁺	1.01	1.80	2.8	21	72
	[C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅] ⁺	0.75	1.77	2.8	27	91
Vermiculit	Na ⁺	1.50	1.25	-	9.1	169
	[(CH ₃) ₄ N] ⁺	0.06	1.25	1.4	9.3	169
	[C ₁₆ H ₃₃ NH ₃] ⁺	1.24	2.70;1.35	3.6	-	113

^aDehidrate edilmiş örnek

Genleşen yapılı hücreye sahip tabakalı silikatlarda modifikasyonun sebep olduğu adsorpsiyon ve ayırma özelliklerindeki değişimlerin özelliği, modifiye edilen organik katyonun boyutuna bağlı olmaktadır.

Polar organik bileşiklerin (normal alkoller, aseton, etil asetat) ve aromatik hidrokarbonların molekülleri, uzun incirli organik katyonlarla modifiye edilmiş montmorillonitin yalnızca dış yüzeyinde değil iç yüzeyinde de adsorbe olmaktadır. Adsorplanan moleküllerin montmorillonite kristallerine penetrasyonu, arayüzey boşluğundaki yeni düzenlemelerle birlikte görülmektedir (Tarasevich 1996).

6.4.2.4. Modifiye edilmiş silika

Diatomit, geniş-poroz camlar, silika jelleri gibi silika bazlı malzemelerden oluşan adsorban ve tutucular, gaz kromatografisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu malzemelerin adsorpsiyon aktivitelerini bastırmak için, kimyasal adsorpsiyonla modifikasyon uygulanabilmektedir. Bu yöntem, Si-O-C, Si-O-Si veya Si-C gruplarının yüzey silanol gruplarıyla yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmektedir. Alkil-klorosilanlar ve türevleri ile polimer molekülleri en çok kullanılan modifikatörlerdir (Tarasevich 1996).

6.5. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon bir denge posesidir ve adsorplananın çözültide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşana kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsoplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olaak, adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir. Adsorsiyon dengesini matematiksel olarak ifade eden çeşitli modeller geliştirilmiştir (Tatlı 2003).

6.5.1. Langmuir Modeli

Langmuir modeline göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır ve bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Adsorlanan bileşenler adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler (Tatlı 2003). Langmuir modeli Eş. 6.5. ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{maks} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6.5.)$$

Burada,

C_e : Dengede adsorplanmadan çözültide kalan boyarmadde derişimi (mg/L),

K_L : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorplanan sorbente ilgisi ve aralarındaki bağı kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

q_{maks} : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, sorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (veya adsorbentin maksimum kapasitesi) (mg/g)'dir.

Eşitlik 6.5'in doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 6.6. elde edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{K_L q_{maks}} \quad (6.6.)$$

C_e/q_e ' ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası ($1 / K_L q_{maks}$), eğimi $1/q_{maks}$ ' yi verir. q_{maks} ve K_L 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. Adsorpsiyon çok az, yani $K_L C_e \ll 1$ ise, denge birim sorben başına adsorplanan

madde miktarı, çözeltilerde adsorplanan madde miktarı ile doğru orantılıdır. Bu durumda;

$$q_e = q_{maks} K_L C_e \quad (6.7.)$$

dir. Adsorpsiyonun fazla olduğu durumda ise $K_L C_e \gg 1$ olup, dengede birim sorbent başına adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve Eşitlik 6.7 ile ifade edilir.

$$q_e = q_{maks} \quad (6.8.)$$

Langmuir modeli, seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyonda iyi sonuç vermektedir (Gerçel 2006, Tatlı 2003).

Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü olan R_L gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilebilmektedir.

$$R_L = (1 / (1 + K_L C_0)) \quad (6.9.)$$

R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon prosesi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır (Annadurai, 2008).

6.5.2. Freundlich Modeli

Adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşiliğindeki enerji ile ilgili terimin (K_L), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve Eşitlik 6.8. ile tanımlanır:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6.10.)$$

Burada,

K_F : Sıcaklığa, sorbente ve adsorplanan boyarmaddeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$),
 n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 6.10.'un doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 6.11. ile verilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6.11.)$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. $\ln K_F$ ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır (Tatlı 2003).

6.6. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Bir adsorpsiyon prosesinde, dış taraf kütle aktarımı, partikül içi difüzyon ve adsorpsiyon, adsorpsiyon hızını kontrol eden basamaklardan biri veya birkaçı olabilir. Bu hız kontrol basamaklarını ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Boyarmaddenin adsorpsiyon kinetiğinin de dış ve iç difüzyon ile yüzeylere adsorpsiyon proseslerini içeren ardışık üç basamak tarafından kontrol edildiği kabul edilebilir.

- 1) Boyarmaddenin film tabakasından sorbentin yüzeyine taşınımı,
- 2) Boyarmaddenin yüzeyden içerdeki aktif merkezlere aktarımı

3) Boyarmaddenin aktif merkezlere bağlanması (Tatlı 2003)

Aşağıda önerilen birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerden yararlanarak, tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanabilir.

6.6.1. Sözde Birinci Mertebe Kinetik Model

Birinci mertebe kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_1} + \frac{k_1}{q_1} \left(\frac{1}{t} \right) \quad (6.12.)$$

Burada;

q_1 : Denge halinde adsorplanan birim kütledeki adsorban için boyarmadde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanında adsorplanan birim adsorban için boyarmadde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})

$1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle q_1 ve k_1 değerleri elde edilebilmektedir (Gerçel 2007).

6.6.2. Sözde İkinci Mertebe Kinetik Model

İkinci mertebe kinetik model de katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon sürecince olan davranışı tahmin eder. İkinci mertebe model Eşitlik 6.13 ile gösterilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{den} - q)^2 \quad (6.13.)$$

Burada k_2 ikinci mertebe adsorpsiyon sabitidir (g/mg.dak). $t=0$ ' da $=0$ ve $t=t'$ de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 6.13 integre edildiğinde Eşitlik 6.14 bulunur:

$$\frac{1}{q_{den} - q} = \frac{1}{q_{den}} + k_2 t \quad (6.14.)$$

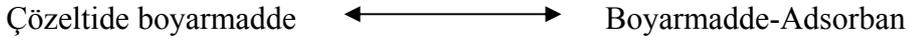
Eşitlik 6.14 yeniden düzenlendiğinde Eşitlik 6.15’de verilen doğrusallaştırılmış şekil elde edilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (6.15.)$$

t/q ’ ya karşı t doğrusunun eğimi ve y eksenini kesim noktasından q_{den} ve k_2 değerleri hesaplanabilir.

6.7. Adsorpsiyon Termodinamik Sabitlerinin Bulunması

Boyarmaddenin adsorpsiyonu heterojen bir dengeyi ifade eden aşağıdaki tersinir prosesle özetlenebilir.



Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), adsorpsiyonun kendiliğinden oluşup oluşmayacağını gösterir ve yüksek negatif değerler elverişli adsorpsiyonu yansıtır. Denge sabiti adsorpsiyon/biyorpsiyonun sıcaklığın fonksiyonu olan entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimi cinsinden de ifade edilebilir (Tatlı 2003).

Adsorpsiyon prosesinin standart Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), standart entalpisi (ΔH^0) ve standart entropisi (ΔS^0) farklı sıcaklıklardaki veriler yarımıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak elde edilebilmektedir:

$$(\Delta G^0 = -RT \ln K) \quad (6.16.)$$

K : Adsorpsiyon sisteminin izoterminden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi

R : Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Sıcaklığın denge sabiti üzerindeki etkisi aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (6.17.)$$

Eşitlik 6.17. integre edildikten sonra aşağıdaki gibi düzenlenebilmektedir:

$$\ln K = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6.18.)$$

Entalpi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS), çizilen $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktası yardımıyla hesaplanabilmektedir (Annadurai 2008).

7. LİTERATÜR TARAMASI

7.1. Aktif Karbon ile Yapılan Boya Giderim Çalışmaları

Önal (2006) yaptığı çalışmada gümüş klorür ile aktive edilmiş kayısı çekirdeğini (WA112n5) kullanarak methylene blue, malachite green, crystal violet sulu çözeltileriyle kesikli sistemde belirli zaman ve sıcaklıkta çalışmıştır. Önal bu çalışmasında 50 ppm ve 400 ppm arasında hazırladığı boya çözeltileri için 30°C ve 40°C' de ayrı ayrı deneyler yapmış, 250 ppm başlangıç derişimi için methylene blue ve malachit green boyalarının giderimi ile gr karbon için adsorplanan boya miktarlarına bakmıştır. Methylene blue için giderim 40°C' de %79,28 ve 90,5 mg/g; 30°C için %59 ve 79,30 mg/g olduğunu bulmuştur. Malachite green için ise bu değerler 40°C' de %90 giderim ve 111,6 mg/g; 30°C için %59 giderim ve 88,75 mg/g olduğunu tespit etmiştir. Aynı değerler krystal violet için %80 giderim ve 63,53 mg/g değerine 40°C' de ulaşmış ve 30°C' de ise %60 giderim ve 52,86 mg/g değerleri bulmuştur. Tüm boyaların WA112n5 kullanılarak yapılan adsorpsiyonun sıcaklık ile arttığı gözlenmiştir.

Choy ve arkadaşları (1999) yaptıkları çalışmada acid red 114, polar yellow ve polar blue RAWL boyalarının aktif karbon üzerinde sorpsiyonunu incelemişlerdir. Denge izotermi her üç komponent için tek tek (AB, AR, AY) ve bir de ikili sistem (AB+AY) için ölçülmüştür. Bu izotermi bulunurken parçacık boyutu 500 -700 µm olan 0,05 g karbon, başlangıç derişimi 10 ile 250 ppm arasında değişen çözeltilerden 0,05 dm³ boya çözeltilisine ilave edilmiştir. Sabit sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırılmalı su banyosu kullanılarak 21 gün karıştırılmıştır. Dataların analizi tek komponent analizleri ve çoklu komponentlerin analizi olmak üzere iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Tek komponent analizlerinde, deneysel izoterm verilerinin analizi Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin ve Dubinin-Radushkleych eşitlikleri her bir boya için kullanılarak yapılmıştır. Analizlerin sonucunda her izotermin karakteristik parametreleri bulunmuş deneysel ve teorik veriler arasında düzeltme faktörleri hesaplanmıştır. Çoklu komponentlerin analizinde, bir ikili sistemin yapılmış analizi kullanılarak Langmuir eşitliğiyle genişletilmiştir.

Tsai ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmada asidik boyanın tarımsal atık olan şeker kamışı kırıklarının $ZnCl_2$ ile aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Langmuir yüzey alanı ve toplam por hacmi kullanılarak karbon ürününün ortalama por çapı hesaplanmıştır. Yüzey alanı ve por hacminin değerleri doyurma oranının artması ile lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Her deneyde 50 mg karbon kullanılmıştır. Başlangıç derişimleri farklı olan boya çözeltilerinden belirli miktarda alınarak termostatik, karıştırıcılı banyoda 20°C ve 40°C' lerde 20 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan adsorbanın üzerindeki asit boyanın izotermi bulunmuştur ve genel izoterm eşitlikleri ile karşılaştırılmıştır. 25% lik $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 20°C'de 2.34 mg/g, 40°C'de 3.16 mg/g olarak bulunmuştur. 100% lük $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 20°C'de 4.86 mg/g, 40°C'de 5.78 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak izoterm verilerinin Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir.

Attia ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada adsorban olarak aktif karbon kullanmışlardır. Kullanılan boyalar acid red 73 (AR), acid blue 74 (AB) ve acid yellow 23 ' tür (AY). Farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltileri 0,1g karbon ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat boyunca sabit hızda karıştırılmıştır. Örnekler daha sonra filtre edilmiştir ve adsorban değerleri okunmuştur. Adsorban olarak araştırmada 400 ve 600°C' de 2 saat ısıtılma maruz kalmış aktif karbon kullanılmıştır. Termal işlem sonucunda mikrogözeneklerin porozite karakterlerinde artışa neden olurken yüzey kimyasal özelliklerinde ihmal edilebilecek değişikliklere yol açmıştır. 400°C'de termal işlem gören aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi AB için 174 mg/g, 600°C'de termal işlem gören aktif karbon için 190 mg/g olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon verilerinden Langmuir ve Dubinin- Radushkevich lineer eşitliklerine uyduğu gözlemlenmiştir.

Singh ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada adsorban olarak hindistancevizi fiberlerinin H_2SO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon kullanmışlardır. Kesikli sorpsiyon çalışmasında, farklı sıcaklıklar, parçacık boyutları ve adsorbanın yapısının giderim üzerindeki etkilerine bakılmıştır. Sıcaklığın etkisini gözlemlemek için 30, 40, 50°C lerde giderim miktarlarına bakılmıştır. Sıcaklığı artışı ile birlikte giderim miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

pH' in etkisini belirlemek için pH 2-10 aralığında çalışılmış ve en ideal pH' in 3 olduğu belirlenmiştir. Methyl orange için adsorpsiyon kapasitesi 2.88×10^{-5} mol/g, methyl blue için ise 5.24×10^{-5} mol/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich uyarlanmıştır. Bu sonuca göre adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeline uyduğu gözlemlenmiştir.

Liu ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmalarında basic yellow boyanın aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Boya çözeltilerinin derişimi 20-260 ppm aralıklarında hazırlanmıştır. Aktif karbon 0,05 g ve 0,1 g olarak tartılmıştır. Erlenler sıcaklık kontrollü su banyosunda sabit hızda adsorpsiyonun dengeye ulaşması için 2 gün boyunca karıştırılmışlardır. 400 rpm hızı ile 205 ppm'lik çözeltinin adsorpsiyon kapasitesinin 13.3 mg/g, 1600 rpm içinse adsorpsiyon kapasitesinin 16.2531 mg/g olduğu bulunmuştur. Yaptıkları deneylerle santrifüj kuvvetlerinin Adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Kumar ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada bismark brown boyasına; farklı aktivasyon zamanı, aktivasyon sıcaklığı, parçacık boyutuna sahip aktif karbonların etkisini incelemişlerdir. En iyi adsorpsiyon yapan aktif karbonun 1 saatlik aktivasyon süresi 750°C deki aktivasyon sıcaklığı ile üretildiği ve kullanılan partikül boyutunun ise 0,46 mm olduğu sonucuna varmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi 1250 mg/g olarak bulunmuştur.

Hammed ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada methylene blue' nun bambu ağacından elde edilen aktif karbona adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Derişimleri 100-500 arasında 200 ml boya çözeltisi kullanılmıştır. Boya çözeltilerine 150 µm parçacık boyutunda 0,2 g aktif karbon eklenmiştir ve adsorpsiyon dengeye ulaşana kadar 30°C de 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Deneylerin sonucunda geniş bir konsantrasyon aralığında methylene blue' nun gideriminde bambudan elde edilen aktif karbonun etkili bir biçimde kullanılabileceği, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 454.2 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir.

Malik (2003) maun ağacı talaşı ve pirinç kabuklarının aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonu asit boyaların adsorpsiyonunda kullanmıştır. Boya

çözeltileri %70 saflıkta acid yellow 36'dan hazırlanmıştır. Asit boyanın adsorpsiyonu için en uygun pH 3 olarak belirlenmiştir. 50 ml lik boya çözeltisi 30°C de ısıtıcılı karıştırıcıda 150 rpm de karıştırılmıştır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda izoterm verilerini Langmuir ve Freundlich eşitlikleri ile tanımlamışlardır. Talaş karbonunun adsorpsiyon kapasitesinin pirinç kabuğu karbonunun adsorpsiyon kapasitesinden daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Talaş için Adsorpsiyon kapasitesi 183.8 mg/g, pirinç kabuğu için 86.9 mg/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyonun karıştırma süresine ve adsorbanın yapılışına ve pH a bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Optimum pH 3 olarak bulunmuştur.

Ahmad ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada direct blue 71'in gideriminde H₂SO₄ ile aktive edilmiş palmye ağacı külü kullanmışlardır. 50 ve 600 ppm arasında farklı konsantrasyonlarda boya çözeltileri hazırlamışlardır. Boya çözeltilerinden 200 ml alınarak üzerlerine 150 µm parçacık boyutuna sahip 0,3 g aktif karbon ilave etmişlerdir. 30-40-50°C lerde karıştırılan boya çözeltilerinin Adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklık ile arttığı gözlenmiştir. Direct blue için 30,40 ve 50 °C'deki Adsorpsiyon kapasitelerinin 400,01, 416,66 ve 434,71 mg/ g olduğu görülmüştür.

Tan ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada palmye yağı fiberleri ile hazırlanan aktif karbon kullanmışlardır. Methylene blue'nun adsorpsiyon izotermi kesikli testlerle belirlenmiştir. Temas zamanı methylene blue nun pH 6,5 çözeltilerine başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Her üç parametrenin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 30°C de 277,78 mg/g olduğu bulunmuştur. Sonuçlar palmye yağı fiberlerinden hazırlanan aktif karbonun methylene blue sulu çöeltisinin gideriminde kullanılabilirliğini göstermiştir.

Quada ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada laboratuvar ölçeğinde buhar aktivasyonu ile hazırlanmış aktif karbon kullanmışlardır. Boya olarak methylene blue, basic red ve basic yellow kullanılmış ve maksimum aktivasyon kapasiteleri bulunmuştur. Yeni Zelanda kömürü ile hazırlanan aktif karbonun methylene blue için kapasitesi 588 mg/g olarak bulunurken Venezüella kömürü ile hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 380 mg/g olarak bulunmuştur.

Basic yellow ve basic red içinde Yeni Zelanda kömürü ile hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, Venezüella kömüründen hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Grabowska (2007) yaptığı çalışmada Congo red boyasının bitümlü kömür kullanılarak hazırlanan aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Aktif karbon farklı yüzey alanı, por hacim dağılımı ve yüzeye yükleme özelliklerine göre kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri pH'ı 7.8- 8.3 olan boya çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. 10 ile 50 nm parçacık boyutu arasındaki mezoporların daha kısa zamanda dengeye geldiği bulunmuştur. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Mezopor hacminin ve gözenekli yapının arttırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

Attia ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada asit konsantrasyonları % 30-70 arasında değiştirilerek şeftali çekirdeklerinden elde edilen çeşitli aktif karbonlar kullanmışlardır. 150-200 ppm derişimindeki methylene blue çözeltilerinin en iyi gideriminin %70 lik asit konsantrasyonu ile hazırlanan aktif karbon ile sağlandığı bulunmuştur.

Wong ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada direct fast light turquoise blue (GL), direct scarlet 4BE ve pink red boyalarının granüler aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapılan deneyler ve alınan veriler sonucunda adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

Walker ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada reactive black, reactive red ve reactive yellow boyalarının Filtrasorb400 aktif karbonu üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Boyalar tekli, ikili ve üçlü boya çözeltileri olarak hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda tekli ve çoklu reaktif boya çözeltilerinin adsorpsiyonu Langmuir ve Redlich-Peterson izotermine uyduğu gözlenmiştir. Filtrasorb400 aktif karbonun her üç reaktif boya için tekli ve çoklu boya çözeltilerinde yüksek Adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon denge kapasitesinin tekli boya sistemine göre çoklu boya sisteminde azaldığı bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi reactive black için 278mg/g, reactive red için 213 mg/g, reactive yellow için 714 mg/g bulunmuştur. Çoklu sistemde ise 795 mg/g (590+140+65) olarak bulunmuştur.

7.2. Reaktif Mavi 19 ile Yapılan Çalışmalar

Jesionowski'nin (2002) yaptığı çalışma monodisperse aktif silikanın emülsiyon sistemlerinde sentezlenmesi üzerinedir. Elde edilen silika N-2(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane kullanılarak yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Bu modifikasyonun amacı silikanın kimyasal reaktifliğini (özellikle adsorplama yeteneğini) artırmak olmuştur. Ham silika ve aminosilane ile modifiye edilmiş silika yüzeyinde C.1 Reactive Blue adsorpsiyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan silika ve pigmentler spektrofotometrik, mikroskopik ve lazer scattering teknikleri kullanılarak, fizikokimyasal yapısı ve özel yüzey alanı ile gözenek özellikleri belirlenmiştir. Adsorplanan silika ve pigmentlerin miktarı elementel analiz yöntemleriyle belirlenmiş; adsorblanan ve yüzeyden ayrılan SiO₂ miktarı belirlenmiştir. Silikatlar ve pigmentler neredeyse ideal küresel şekle sahip, özdeş yapılı partiküllerden oluşmaktadır. Bunun kanıtı, C.1 Reactive Blue'nun modife edilmiş silika tarafından adsorplanmasıdır. Boyanın aminosilane-grafted silika ile kimyasal reksiyona girmesi, FTIR ve elementel analizle kanıtlanmıştır. Bu özellik aynı zamanda izoelektronik noktanın değişimiyle doğrulanmıştır. Emülsiyon sistemlerinde oluşan silika yüksek adsorplama özelliği göstermekte ve boya taşıyıcı olarak kullanılabilir. Bu yolla elde edilen pigmentler kimyasal ve fiziksel olarak kararlı olmaktadır.

Santos ve arkadaşlarının (2007) yapmış olduğu bir çalışmada, reaktif boya adsorpsiyonunda atık metal hidroksit çamuru adsorban olarak kullanılmıştır. Ana bileşeni metal oksitleri olan atık çamurun, Remazol Brilliant Blue reaktif tekstil boyasının çözültiden uzaklaştırılmasında, ucuz bir adsorban olarak kullanılması incelenmiştir. Bu malzemenin karakterizasyonu, kimyasal bileşimi, pH belirlenmesi, parçacık dağılımı, fiziksel yüzey özellikleri ve farklı pH'larda metal dağılımı incelenmiştir. 25 ve 35C'de pH 4, 7 ve 10'da boya adsorpsiyonu denge izotermi belirlenmiştir. İzoterm modellerinden Langmuir ve Freundlich modellerine uygun olduğu gözlenmiştir. 25C'ta ve pH 7'de Langmuir izoterm modeline göre, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 91,0mg/g olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmaların sonuçları, adsorpsiyon sisteminin ikinci mertebeden kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermiştir.

Hasan ve arkadaşlarının (2007) yapmış olduğu bir çalışmada, kesikli sistemde reaktif boyanın, çapraz bağlı kitosan - yağ palmyesi kompozit külüne adsorpsiyonu incelemiştir. Başlangıç derişimi (50-500mg/L), temas süresi, pH (2-13) ve sıcaklık (30,40,50) gibi birçok parametre göz önünde bulundurularak kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. Boya adsorplama yeteneğinin asidik çözeltilerde, nötr ve alkali koşullara öre çok daha yüksek olduğu saptanmıştır. Farklı sıcaklıklardaki denge verilerinin incelenmesinde Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Tempkin izotermi kullanılmıştır. Redlich-Peterson izotermi diğer izotermelere göre bariz bir şekilde daha uygun olarak çıkmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ise, sözde birinci merteye ve sözde ikinci merteye ile test edilmiştir. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebeden modele göre oluştuğunu göstermektedir. Farklı başlangıç derişimlerine göre 1. ve 2. derece hız sabitleri hesaplanmış ve tartışılmıştır. Van't Hoff denklemi kullanılarak ΔG , ΔH ve ΔS gibi termodinamik veriler hesaplanmıştır. Reaktif boyanın CC/OPA üzerine adsorpsiyonunun termodinamiği, adsorpsiyonun kendiliğinden oluşan, endotermik ve fiziksel bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. CC/OPA ile maksimum adsorpsiyona pH 6'da ulaşılmıştır.

Kokol ve Ç.A.'nın (2007) yapmış olduğu bir çalışmada Reaktif Siyah 5, Reaktif Mavi 19, Reaktif Kırmızı 22 ve Reaktif Sarı 15 renk giderme işlemine tabi tutulmuştur. Lacaase ve Mn-peroksit, jel permitasyonu ve iyon değişimi kromatografileri kullanılarak kültür sıvısından saflaştırılmıştır. Saflaştırılmış Mn-Peroksit bütün tekstil boyaalarının (Reaktif Siyah 5, Reaktif Mavi 19, Reaktif Kırmızı 22 ve Reaktif Sarı 15) renk giderme işlemlerinde test edilmiştir. Diğer bütün boyalarda, violoroik asit (VA) ve hidroksibenzotriazol (HBT) eklendikten sonra renk giderme sonuç verirken; Lacaase, Reaktif Siyah 5 ve Reaktif Kırmızı 22'de etkisiz olmuştur. Ischnoderma resinosum sıvısından elde edilen kültür sıvısı, VA ve HBT içeren sentetik boya banyolarındaki gibi, bütün boyaaların rengini giderebilmektedir. En yüksek renk giderme hızları asidik pH (3-4)'larda elde edilmiştir.

Lizama ve arkadaşlarının (2002) yapmış olduğu bir çalışmada, Reaktif Mavi 19'un fotokatalitik renk giderilmesi incelenmiştir. Bir tekstil antraquinone boyası olan Reaktif Mavi 19'un fotokatalitik dekolizasyonu TiO₂ ve ZnO

katalizörleri içeren bir sulu süspansiyon içinde incelenmiştir. Bu reaksiyonlar, matematiksel olarak pH, katalizör miktarı ve boya konsantrasyonu parametrelerinin birer fonksiyonu olarak tanımlanabilmektedir. Her bir reaksiyon sistemi için en uygun pH ve katalizör konsantrasyonu parametrelerinin birer fonksiyonu olarak tanımlanabilmektedir. Her bir reaksiyon sistemi için en uygun pH ve katalizör konsantrasyonu tespit edilmiştir. Reaksiyon 4 l sirkülasyonlu reaktörde, optimum koşullarda gerçekleştirildiğinde; ZnO TiO₂'den daha yüksek indirgenme göstermiştir. EE/O (her bir seviye başına merit elektrik enerjisi), renk giderme için gerekli olan elektrik enerjisi maliyetinin belirlenmesine imkan vermektedir. Her iki reaksiyon sisteminde de, irradyasyonun başlangıç aşamalarında 0 ila 50 arasında akut toksisite birimi içerirken, 30dk'lık reaksiyon süresinin ardından minimum değerlere düşmektedir. Reaktif Mavi 19'un başlangıç renk giderme hızı elde etmede optimum değerler, 0.8g/L ZnO katalizörü kullanıldığında pH 11 ortamında elde edilmiştir. Reaksiyon kinetiği sözde birinci mertebeden olarak kullanılmıştır.

Özcan ve arkadaşlarının (2006) yapmış olduğu bir çalışmada, sulu çözeltilerden adsorpsiyonla sentetik tekstil boyası (Reaktif Mavi 19) gidermede, bir katyonik yüzey aktif maddesi (dodesiltrimetil amonyum bromit – DTMA) ile modifiye edilmiş bentonit adsorban olarak kullanılmıştır. Kesikli çalışmalarda, çeşitli deneysel parametreler (pH, adsorpsiyon süresi ve sıcaklık gibi) incelenmiştir. Bentonitin yüzey modifikasyonu FTIR spektroskopik tekniği ve elementel analiz kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel verilerle dengeli en iyi modelleyen izoterm model, Langmuir olarak tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 3.30×10^{-4} mol/gr veya 206.58 mg/gr olarak elde edilmiştir. Termodinamik çalışmalar, Reaktif Mavi 19'un DTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonunun negatif Gibbs serbest enerji değerleriyle açıklandığını göstermiştir. -4.55 kJ/mol reaksiyon entalpisi ve 69.88 J/mol K reaksiyon entropisi değerleri elde edilmiştir. Yalancı ikinci mertebeden hız denklemi, adsorpsiyon kinetiğini en iyi tanımlayan mekanizma olarak belirlenmiştir.

Andrzejewska ve Ç.A.'nın (2006) yapmış olduğu bir çalışmada, sulu çözeltilerde, seçilen bir reaktif anyonik boya ayırma işleminde yoğun bir beyaz renk ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, ticari, yüksek

dağılımlı (disperse) çökelti, Syloid 244 silika, Reaktif Mavi 19 gideriminde taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon, silika taşıyıcı üzerinde mavi pigmentasyon ile sonuçlanır. Pigment, kapsamlı bir fizikokimyasal analize (parçacık boyutu, parçacık boyutu dağılımı, polidispersite, parçacık yüzeyinin morfolojisi, primer ve sekonder agglomerat oluşturma eğilimi) tabi tutulmuştur. Bir NH₂-Silan bileşiği ile silika adsorbentinin bir hazırlık (ön) yüzey modifikasyonunun gerekli olduğu tespit edilmiştir. Aminosilane modifiye silikanın, atık boya çözeltilerinin saflaştırılmasında seçici bir adsorbent olarak kullanılabilirliği saptanmıştır. Uygulama, çözeltilerden yüksek verimde boya giderimi sağlamaktadır (çoğu kez %90'ın üzerinde ve bazı durumlarda ise %100 verim). Silika-taşıyıcı ürünü, daha sonra dış akrilik boyada pigment olarak kullanılabilir. Optimum özellikler, %5 silane kullanımında elde edilmiştir. Pigment, çok düşük polidispersite (0.030), düşük ortalama partikül çapı (428nm) ve ikincil agglomerat oluşturmama eğilimi göstermiştir.

Cestari ve çalışma arkadaşlarının (2004) yapmış olduğu bir çalışmada, kitin tohumları üzerine anyonik boya adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmada, kitin tohumları asidik ortamda sentezlenmiş ve %1 glutaraldehit çözeltisi içinde çapraz bağlanmıştır. Malzemelerin karakterizasyonu TG/DTG, XRD ve BET yüzey alanları kullanılarak incelenmiştir. Tohumların karakteristiklerinin çapraz bağlanma reaksiyonundan sonra modifiye edilmedikleri anlaşılmıştır. Çapraz bağlı tohumlar pH 2.0 ortamında, sulu çözeltilerden sarı-mavi ve kırmızı anyonik reaktif boyaların giderilmesinde adsorbent olarak kullanılmıştır. Kinetik veriler, Avrami kinetik model kullanılarak hesaplanmıştır. Büyük "n" değerleri (adsorpsiyon mekanizmalarındaki kararlılık değişimi) yüksek sıcaklıklarda bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri ile temas süresi, boyaların kimyasal yapısı ve sıcaklık ilişkileri tartışılmıştır.

7.3. Reaktif Turuncu 16 ile Yapılan Çalışmalar

Lee ve çalışma arkadaşlarının (2006) yapmış olduğu bir çalışmada, reaktif boyaların tamamen renksizleştirilmesi için daldırılmış şap (pıhtısı) koagülasyonu ile mikrofiltr membran çifti ve toz aktif karbon adsorpsiyonu

incelenmiştir. Boyaların 1mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda da var olması durumunda da boya, atık su içinde belirgin bir şekilde görünür ve bu durum estetik olarak da istenmemektedir. Boyarmadde, atık sudan tamamen uzaklaştırılmalıdır. Bu çalışmada üç çeşit toz aktif karbonun sistematik olarak adsorpsiyon performansları incelenmiştir. $Al_2Cl_3 \cdot 6H_2O$ 'nun koagülasyonu ve daldırılmış (oyuk) fiber mikrofiltre prosesi, ayrı ayrı Reactive Orange 16 ve Black 5 için ve sonra hibrit bir sistem olan koagülasyon-adsorpsiyon-membran kombine arıtım sistemi uygulanmıştır. Reaktif Turuncu 16'nın Black 5'inkine göre farklı moleküler çap, çözünürlük ve yüzey fonksiyonel gruplarından dolayı adsorpsiyon kapasitesi çok daha yüksek ve kinetiği çok daha hızlı olmuştur. Adsorpsiyon izoterm verileri, Langmuir ve Sips denklemlerine çok uygun çıkmıştır. pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi yüksek olmasına rağmen, sıcaklığın etkisi oldukça düşük olarak belirlenmiştir. Koagülasyon ile boya gideriminin verimi yüksek oranda, boya konsantrasyonuna ve çözelti pH'sına bağlı olmaktadır. Hibrit prosesin performansı her iki boyanın uzaklaştırılmasında da, diğer her bir prosesin performansına göre çok daha iyi olmaktadır. Açıkça görülmüştür ki, kombine koagülasyon-adsorpsiyon-membranprosesi boyanın tamamen uzaklaştırılmasında, yüksek kalitede arıtılmış su üretilmesinde ve koagülant ve adsorbent kullanım miktarlarını azaltmada iyi bir uygulama potansiyeline sahip olmaktadır.

Wook Won ve çalışma arkadaşlarının (2006) yapmış olduğu bir çalışmada Reaktif Turuncu 16'nın çeşitli tipteki çamurlara (içme suyu arıtım tesisinden WS, lağım suyu arıtım tesisinden SS, anaerobik sindirme çamur DS ve arazi doldurma yerinden alınan çamur LS) bağlanma performansı ve mekanizmalarını incelemiştir. Bu çamurlar RO16 (Reaktif Orange 16) için biosorbent olarak değerlendirilmiştir. Bu dört çamurun maksimum sorpsiyon kapasiteleri Langmuir denklemine göre pH 2'de sırasıyla LS ($159 \pm 6.0\text{mg/g}$) > SS ($114.7 \pm 4.7\text{mg/g}$) > DS ($86.8 \pm 4.5\text{mg/g}$) > WS ($47.70 \pm 5.8 \text{ g/}$) olarak elde edilmiştir. Ancak, LS'nin desorpsiyon verimi (%43.2), SS'nin verimi (%90.0) ile karşılaştırıldığında yetersiz kalmakta ve bu durum ise SS'nin biosorbent gibi rejenere edilme yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Potansiyometrik titrasyon ve FTIR çalışmaları sonunda, SS'nin bağlanma gruplarının, Reactive

Orange 16'nın negatif yüklü sülfonat grupları ile elektrostatik etkileşime sebep olan protonlanmış amin grupları (NH_3^+) olarak belirlenmiştir.

Koyuncu'nun (2002) yapmış olduğu bir çalışmada, atıksulardan reaktif boyaların geri kazanılması, DS5 DK tip nanofiltrasyon membranlar ile test edilmiştir. Deneylerde sentetik boya ve tuz karışımı hazırlamada, Reactive Black 5 (RB5), Reactive Orange 16 (RO16), Reactive Blue 19 (RB19) ve NaCl kullanılmıştır. Besleme konsantrasyonu, basınç ve çapraz akım hızının, çıkış akımı ve renk giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bütün NaCl çözeltileri için, basınç artışıyla beraber permeate akımı da artmıştır. Boya konsantrasyonunun akı değerlerindeki etkisi önemli olmuştur. Sabit NaCl konsantrasyonu altında boya konsantrasyonunun artmasıyla akı azalmıştır. Boya gideriminde %99'dan büyük değerlere ulaşılmıştır. Çıkış akımı neredeyse renksiz bir hal almıştır. Tuz konsantrasyonunun varlığının renk giderimi üzerinde ilginç bir etkisi olmuştur; artan tuz konsantrasyonu ile renk giderimi azalmıştır. Yüksek NaCl konsantrasyonlarında boya aglomeratlar oluşturmuştur.

8. MATERYAL ve YÖNTEM

8.1. Deneylerde Kullanılan Ana Hammaddelerin Tanıtımı

8.1.1. Onopordum Acanthium L.

Taksonomik ismi Onopordum Acanthium L. olan bitkinin yaygın olarak kullanılan isimlerinden birisi devedikenidir.

Onopordum Acanthium ayçiçeği familyasından, Avrupa ve Asya asıllı bir bitkidir. İlk olarak Kuzey Amerika ve Avustralya'nın çoğunu kapsayan ılıman iklim bölgelerinde ortaya çıkmıştır. Kuzey Amerika'nın batı bölgeleri için bir yabani ot problemini teşkil etmiş ve çiftçiler için ciddi ekonomik sorunlara yol açmıştır. Bitkinin tohumları rüzgar, insanlar, su ve hayvanlar ile yayılır.

Devedikeni olarak bilinen Onopordum Acanthium L., İskoçya'nın ulusal amblemidir. On dokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru Kuzey Amerika'da bir süs bitkisi olarak tanınmıştır.

Dallı, sert ve 2,5m veya daha fazla uzunluk ve 2m kalınlığa kadar büyüeyebilen iki yıllık (bazen yıllık) bir bitkidir. Temmuz ile eylül arasındaki dönemde çiçek halindedir. Ağustostan ekime kadarki dönemde ise tohumlar olgunlaşır.

Çiçekleri erselik (hem erkek hem dişi organa sahip) olup, arılar tarafından tozlaştırılırlar. Kendi kendine döllen bir bitki türüdür.

Yaşama ortamı olarak kumlu, mükrekpe özlü ve balçıklı killi toprakları tercih eder. Ayrıca, besin değeri açısından zayıf topraklarda yetişebilme özelliğine sahiptir. Bitki asidik, nötral ve bazik topraklarda yaşamını sürdürebilmektedir. Yarı gölge veya gölgesiz ortamlarda yetişebilmektedir. Yaş veya kuru topraklara uyum gösterir.

Tarımsal alanlarda, bozuk alanlarda, çiftliklerde, nehir kıyılarında, çalılıklarda ortaya çıkabilmektedir.

Bazı zamanlarda süs bitkisi olarak satılmıştır. Kanser ve ülser hastalarını tedavi amaçlı kullanılmıştır. Ayrıca, mukoza zarlarının boşalmasını azaltmada da kullanımı söz konusudur. Eski zamanlarda, dış kısmı enginar gibi gıda maddesi olarak tüketilmiştir. Bazen de gövdedeki pamuksu tüyler yastık içi doldurmak

üzere biriktirilmiştir. Bitkiden elde edilen yağ, Avrupa’da yakma ve pişirme amaçlı kullanılmıştır.

Şekil 8.1.’de bitkinin doğadaki görünüşü verilmiştir.



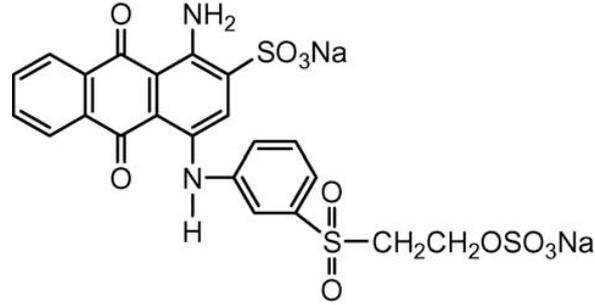
Şekil 8.1. Onopordum Acanthium L.'un doğadaki görünümü

8.1.2. Boyarmaddeler (Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Turuncu 16)

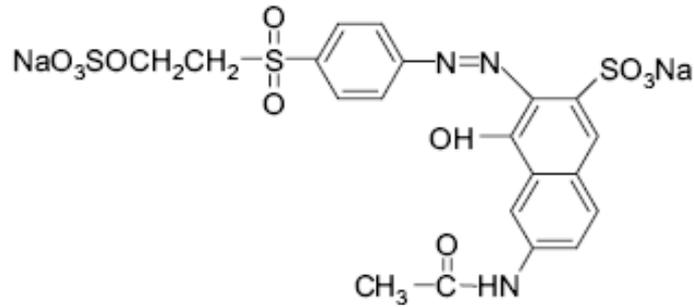
Reaktif boyarmaddeler, tekstil elyafı ile bir kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyon veren boyarmaddelerdir. Yapılarında bulunan reaktif grup, selüloz, yün, ipek, poliamit gibi elyaf türleri ile reaksiyon verebildiğinden bu elyaf sınıfları için boyarmadde olarak kullanılabilir. Bir reaktif boyarmaddenin yapısı, suda çözünebilen grup, moleküle renk veren grup, reaktif grup ve bu iki grubu birleştiren köprü gruplarından oluşur.

Reaktif grup boyama tekniğinden sorumlu olan gruptur. Boyarmaddenin reaksiyon yeteneğini ve reaksiyon hızını bu grup tayin eder. Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grubun kimyasal yapısı, reaktif grubun elyaf ile yaptığı reaksiyonun mekanizmasına göre gruplara ayrılırlar: Nükleofilik süstitüsyonla reaksiyon veren boyarmaddeler ve nükleofilik katılmayla reaksiyon veren reaktif boyarmaddeler. Deneysel çalışmalarda kullanılan Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Turuncu 16, nükleofilik katılmayla

reaksiyon veren boyarmaddelerden olan vinil sülfonil boyarmaddelerindendir. Bu boyarmaddeler, boyama ortamında alkali ile muamele edildiklerinde eliminasyon reaksiyonu sonucu, vinil sülfonil grubu meydana gelir. Bu grup, alkol ve selülozdaki hidroksil grupları ile katılma reaksiyonu verir. Bazı boyarmaddelerin molekülerinde serbest vinil sülfonil grubu bulunur. Bu boyarmaddelerin reaktivitesi diklorotriazinil ve monoklorotriazinil boyamaddelerinin arasındadır.



Şekil 8.2 Reaktif Mavi 19'un kimyasal yapısı



Şekil 8.3 Reaktif Turuncu 16'nın kimyasal yapısı

8.2. Deneyleerde Kullanılan Adsorbannın Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda adsorbann olarak kullanılan aktif karbon; Onopordum'un kimyasal aktivasyon işleminin ardından borusal reaktörde karbonizasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilmiştir. $0,650 < D_p < 0,850$ mm parçacık boyutundaki Onopordum sırasıyla; K_2CO_3 , H_2SO_4 , CO_2 , H_3PO_4 ve

NaOH ile 1:1 oranında karıştırılarak 24 saat aktivasyon işlemine tabi tutulmasının ardından, borsal reaktörde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemi, borsal reaktörde 10°C/dk ısıtma hızı ve azot ortamında 800°C'de 60dk bekletme süresinin ardından yine azot ortamında soğutma ile tamamlanmıştır. Retorttan alınan char sıcak deiyonize su ile yıkanmıştır. 105°C'de 24 saat süresince kurutulmuştur. Öğütme ve eleme işlemlerden sonra $0,125 < D_p < 0,250$ mm boyutuna gelmiş olan karbon deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde bekletilmek suretiyle ayrılmıştır. Aynı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden sonra, en yüksek verim sağlayan karbonla çalışmalar sürdürülmüştür.

8.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan stok boyarmadde çözeltileri 1 g/L olarak alınan Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Turuncu 16 boyarmaddelerinden hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltiler istenilen derişimlere uygun şekilde stok çözeltilerden seyreltilerek elde edilmiştir.

8.4. Çalışmalarda Kullanılan Deney Düzenegi

Adsorpsiyon deneyleri, kesikli düzende çalışan tepkime kaplarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı olarak; pH, adsorban miktarı, aktive edici kimyasal türünün etkisi için yapılan çalışmalarda 50 ml boyarmadde hacmine sahip 150ml'lik kapaklı erlenler ve sıcaklığın, karıştırma süresinin etkisinin araştırıldığı çalışmalarda ise 150 ml hacmine sahip 250mL'lik kapaklı erlenler kullanılmıştır. Deneyler sabit karıştırma hızı ve sıcaklığın sağlandığı karıştırılmalı su banyosunda yürütülmüştür.

8.5. Deneylerin Yapılışı

Adsorpsiyon deneylerinde, belli derişimlerde boyarmadde içeren, pH'ı ayarlanmış/belirlenmiş 150mL'lik çözeltilere, değişik adsorban derişimleri olacak

şekilde aktif karbon eklenmiştir. Boyarmadde derişimleri adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce tayin edilmiştir. Adsorbanların çözeltiliye eklendiği an, $t=0$ anı olarak alınmıştır. Karıştırma anından itibaren, belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak, çözeltide adsorplanmadan kalan boyarmadde analizi yapılmıştır.

8.6. Boyarmadde Analizi

Deney süresince adsorplanmadan ortamda kalan Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Turuncu 16 boyarmaddelerinin derişimleri spektrofotometrik olarak, 593 ve 501 nm'de absorbans okunarak tayin edilmiştir. UV-Vis analizleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Shimadzu UV-1700 PharmaSpec UV spektrofotometresi ile yapılmıştır.

9. BULGULAR

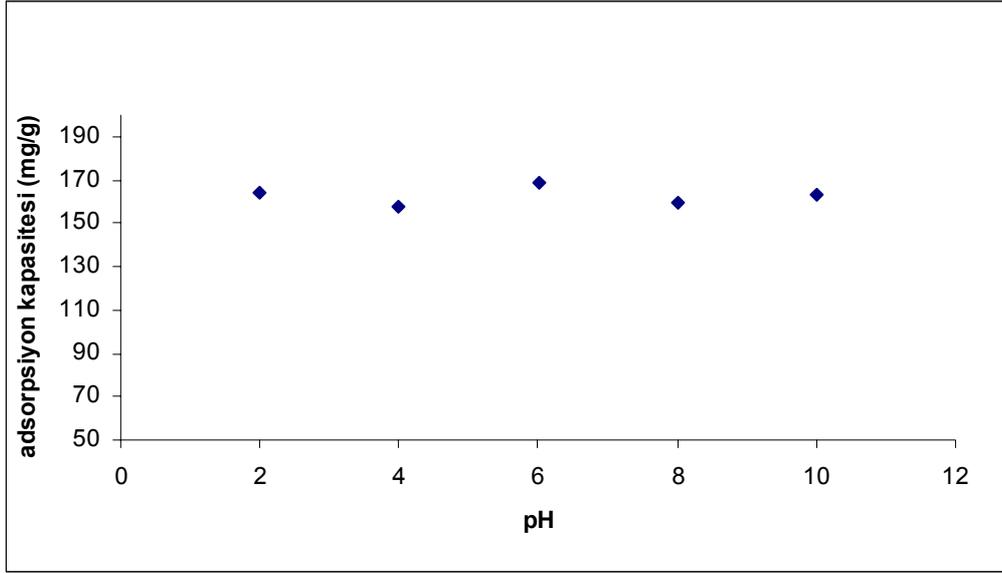
Bu çalışmada, nükleofilik katılmayla reaksiyon veren boyarmaddelerden olan vinil sülfonil boyarmaddeler sınıfında yer alan boyarmaddelerden Reaktif Turuncu 16 ve Reaktif Mavi 19'un aktif karbon adsorpsiyonu, sabit karıştırma hızında çalışan kesikli sistemde başlangıç pH'ının, sıcaklık ve boyarmadde derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlar herhangi bir t anında ve dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (q , q_e) ve adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (C , C_e) cinsinden verilmiştir.

Elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca, boyarmaddenin adsorpsiyon kinetiği modellenerek, derişim ve sıcaklığa bağılı olarak kinetik sabitler yine aynı yöntemle hesaplanmıştır. Sistemin termodinamik sabitleri ise termodinamik eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

9.1. Reaktif Mavi 19'un Aktif Karbona Adsorpsiyonu

9.1.1. Başlangıç pH'ının etkisi

K_2CO_3 ile aktive edilmiş *Onopordum Acanthium L.*'un karbonizasyon işleminden sonra toz aktif karbon haline getirilerek adsorban olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç pH'ının dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Reaktif Mavi 19 miktarına etkisi, 300 ppm boyar madde derişiminde ve pH= 2-10 aralığında incelenmiştir. Şekil 9.1.'den de görüldüğü üzere, başlangıç pH'ının adsorpsiyon kapasitesini etkilememesi sebebiyle çalışma pH'ı olarak boya çözeltisinin orijinal pH değeri olan 6.0 seçilmiştir.



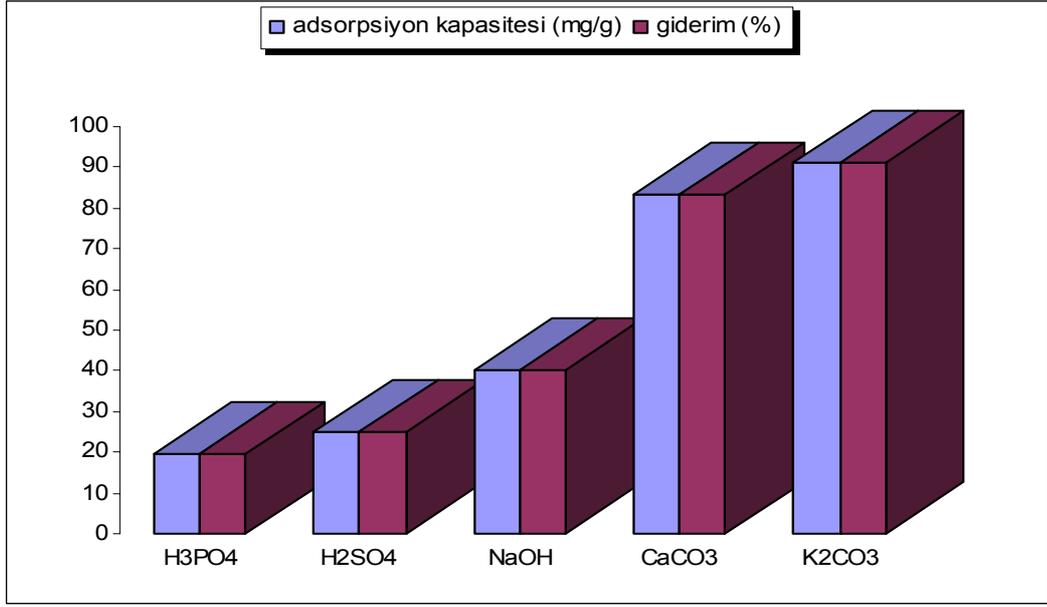
Şekil 9.1. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için başlangıç pH'nın etkisi (Başlangıç boya derişimi 300ppm, Süre 210dk, sıcaklık 25°C, 0,05g adsorban/50ml çözelti)

9.1.2. Kimyasal aktivasyon türünün etkisi

Değişik kimyasallarla aktive edilmiş Onopordum Acanthium L.'dan elde edilen toz karbonun adsorban olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, aktivasyon türünün adsorplanan Reaktif Mavi 19 miktarına etkisi, pH 6'da ve 200 ppm başlangıç boyarmadde derişiminde incelenmiştir. Şekil 9.2.'de ve Çizelge 9.1'de de görüldüğü gibi, en yüksek dengede birim gram adsorban ağırlığı başına adsorplanan Reaktif Mavi 19 miktarı, K₂CO₃ kullanılan aktif karbonla yapılan çalışma sonucunda 90,95 mg olarak gözlenmiştir. K₂CO₃ kullanılarak elde edilen aktif karbon diğer çalışmalarda kullanılmak üzere belirlenmiştir.

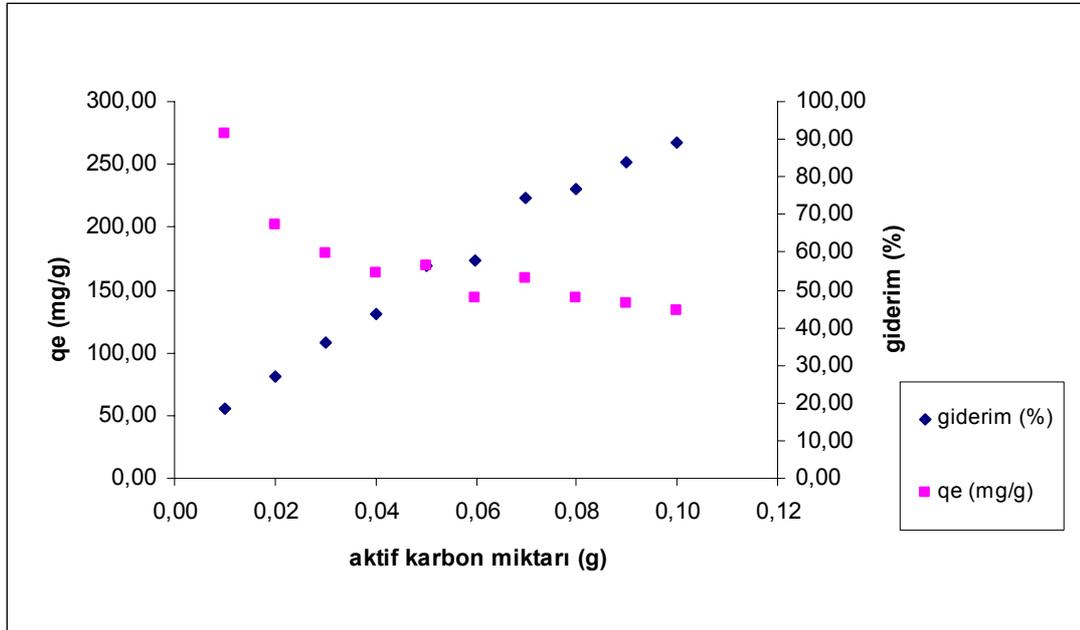
Çizelge 9.1. Aktive edici kimyasalın Reaktif Mavi 19'un Onopordum aktif karbonu üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi ve verim üzerindeki etkisi (pH 6, 200ppm başlangıç boyarmadde derişimi, 0,1 g karbon/50 mL çözelti, 25°C sıcaklık, 210 dk adsorpsiyon süresi)

Aktive edici kimyasal	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
H ₃ PO ₄	19,62
H ₂ SO ₄	24,84
NaOH	40,33
CaCO ₃	83,56
K ₂ CO ₃	90,95



Şekil 9.2. Reaktif Mavi 19 için farklı kimyasallarla yapılan kimyasal aktivasyonun adsorpsiyon kapasitesi ve giderime etkisi (200ppm, pH=6, 0,1g karbon/50mL çözelti)

9.1.3. Adsorban miktarının etkisi



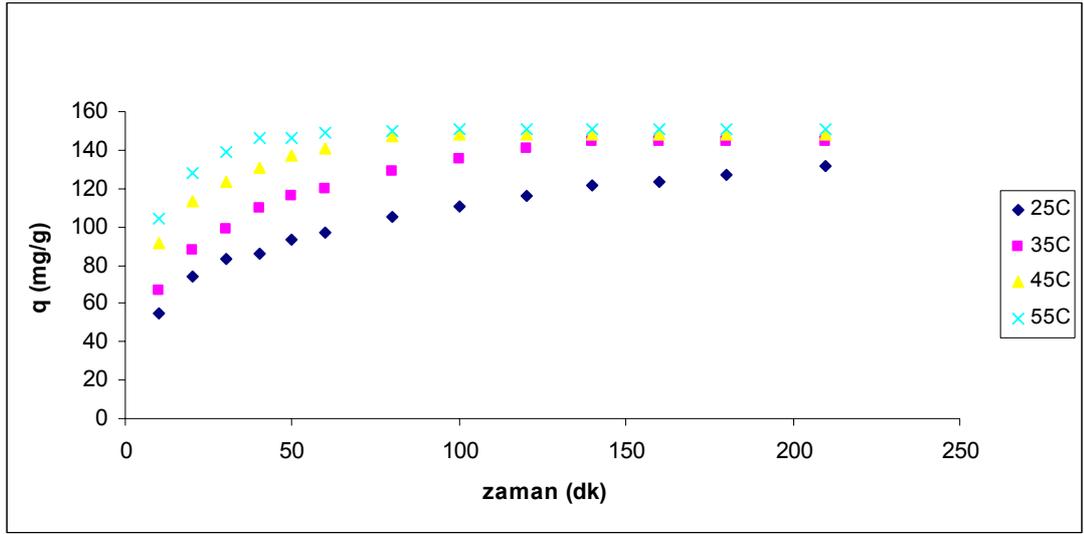
Şekil 9.3. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için aktif karbon miktarının etkisi (Başlangıç boya derişimi 300ppm, Süre 210dk, sıcaklık 25°C, pH 6)

Reaktif Mavi 19'un aktif karbona adsorpsiyonunda karbon miktarının adsorpsiyon kapasitesi (q mg/g) ve yüzde giderim (%) üzerindeki etkisinin

araştırıldığı deneysel çalışmalar sonucunda, 0,01 g karbon kullanımı ile 275,06 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve %18,34 verim elde edilirken; 0,1 g adsorban kullanımı ile 133,61 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve % 89,08 verim elde edilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, adsorban kullanımı arttıkça beklenildiği üzere % giderim de artmış ve bununla beraber adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Aynı başlangıç boyarmadde derişimi için farklı karbon miktarları ile çalışıldığında, daha fazla karbon daha fazla boyarmadde adsorplayabilecektir. Dolayısıyla, 0,1 g karbon 0,01 g karbona göre daha fazla boya adsorplayabileceğinden, aynı boyarmadde derişimi için daha az kapasite kullanacaktır. Daha yüksek boyarmadde derişimlerinde, örneğin 0,01 g karbon kullanımı yetersiz kalacakken, 0,1 g karbonla yüksek kapasite değerleri elde edilecektir. Bu durum, başlangıç boyarmadde derişimi etkisinin gözlemlendiği çalışma sonuçlarında da görülebilmektedir.

9.1.4. Sıcaklığın ve karıştırma süresinin etkisi

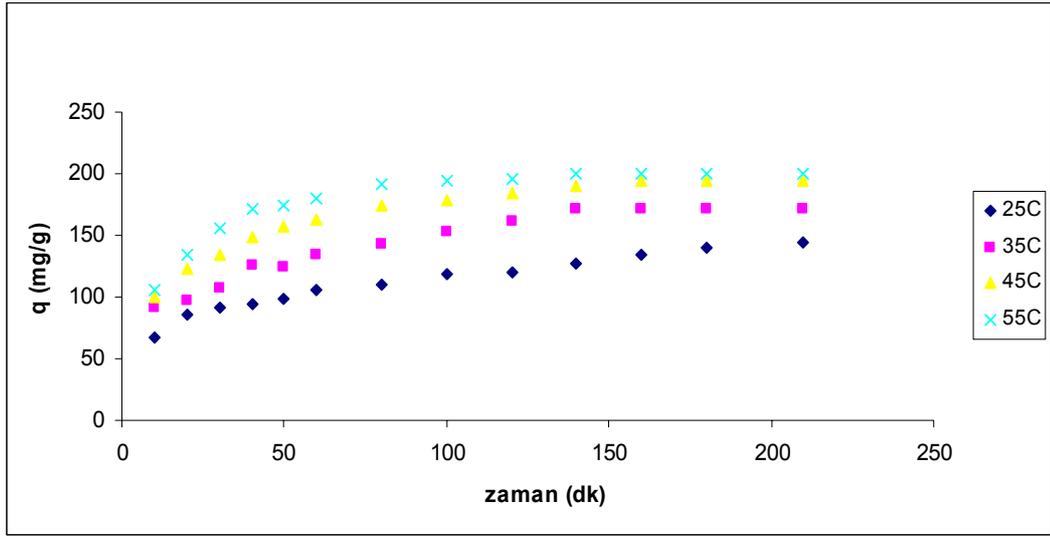
Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Reaktif Mavi 19 miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, orijinal pH değeri olan 6'da 300, 400, 500, 600 ppm başlangıç Reaktif Mavi 19 derişimlerinde, 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda incelenmiştir.



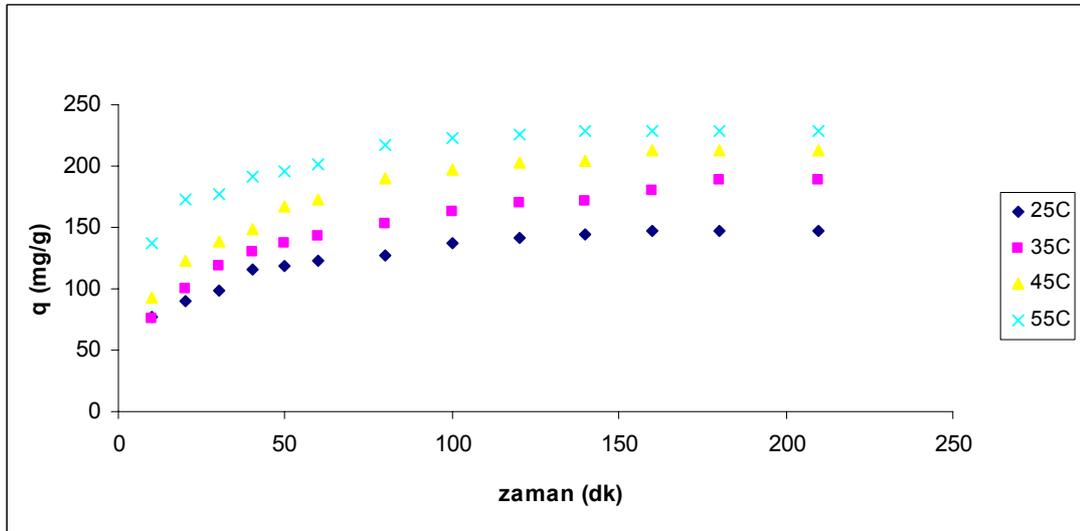
Şekil 9.4. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 300mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağılı olarak değişimi (0.3gr adsorban/150mL, pH=6, toplam süre=210dk)

Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 300mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağılı olarak değişimini gösteren Şekil 9.4.'deki grafik incelendiğinde, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin (q) de arttığını ve son olarak 55°C'de 149,9 mg/g değerine ulaşıldığı görülmektedir.

Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 400mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağılı olarak değişimi incelendiğinde 55°C'de 199,6 mg/g değerine ulaşmıştır. Bu değerin, 300 ppm başlangıç boya derişiminde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması verilerinden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 9.5.'te 400mg/L başlangıç boyarmadde derişimi için adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağılı değişimi görülmektedir.



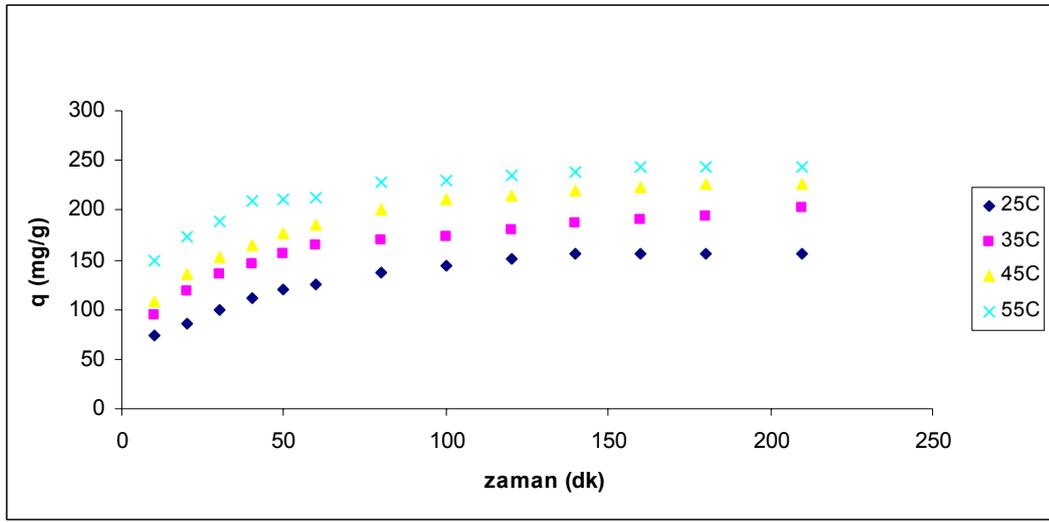
Şekil 9.5. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 400mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağı olarak değişimi (0,3gr adsorban/150mL, pH=6, toplam süre=210dk)



Şekil 9.6. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 500mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağı olarak değişimi (0,3gr adsorban/150mL, pH=6, toplam süre=210dk)

Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 500mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağı olarak değişimini gösteren Şekil 9.6.'daki grafik incelendiğinde, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin (q) de arttığını ve son olarak 55°C'de 228,4 mg/g değerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu değerin, 400 ppm başlangıç boya derişiminde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması verilerinden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 600mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağı olarak değişimi incelendiğinde ise, yine sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi değerleri (q) de artmış ve son olarak 55°C’de 243,1 mg/g değerine ulaşmıştır. Bu değerin, 500 ppm başlangıç boya derişiminde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması verilerinden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 9.7.’de Reaktif Mavi 19’un 600mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde, adsorpsiyon kapasitesinin dört farklı sıcaklık için zamana bağı değişimi verilmiştir.

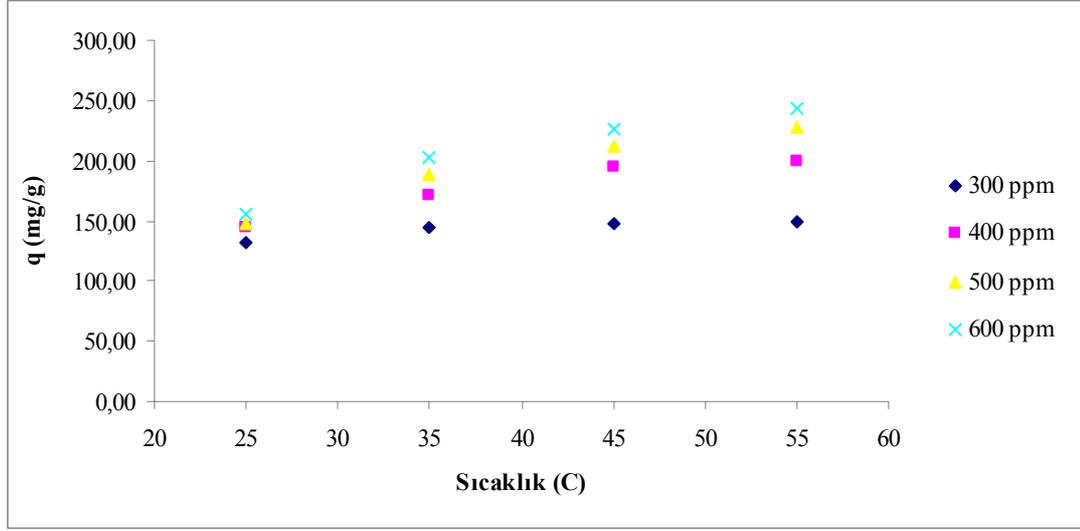


Şekil 9.7. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için 600mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağı olarak değişimi (0.3gr adsorban/150mL, pH=6, toplam süre=210dk)

Çizelge 9.2.’de dört farklı boyarmadde başlangıç derişimi için, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağı olarak değişimi verilmiştir.

Çizelge 9.2. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için, adsorpsiyon kapasitesinin (mg/g) sıcaklığa bağı olarak değişimi (300, 400, 500, 600 ppm başlangıç derişimleri, 0.3gr adsorban/150mL, pH 6, toplam süre 210dk)

Sıcaklık (C)	Başlangıç derişimi (ppm)			
	300	400	500	600
25	131,44	144,91	147,45	156,09
35	144,76	170,84	188,21	202,30
45	147,91	194,70	212,70	226,30
55	149,92	199,59	228,41	243,13



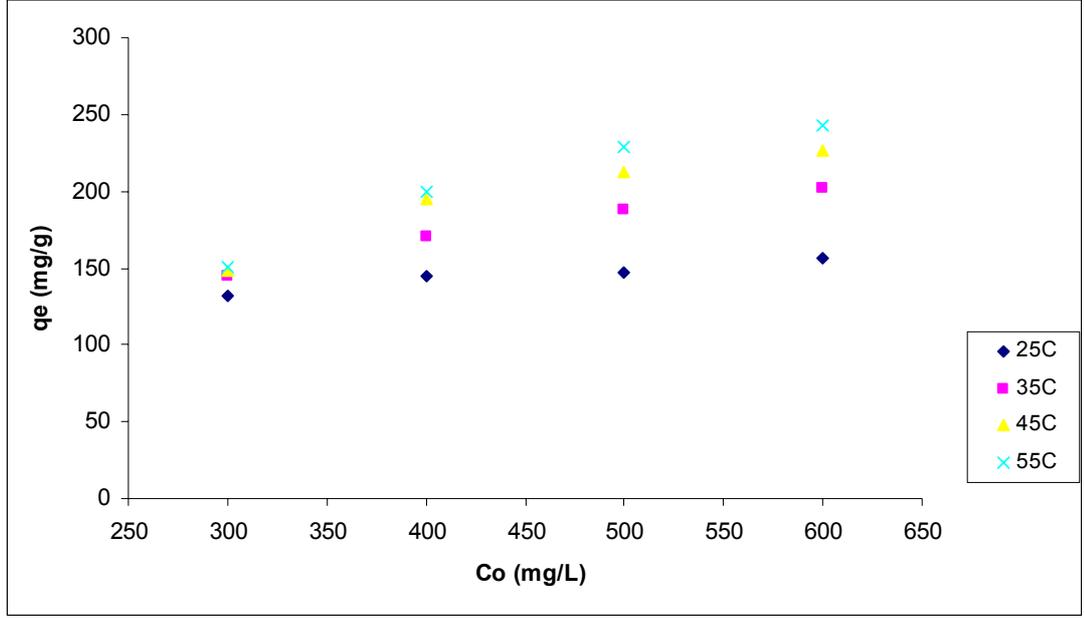
Şekil 9.8. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağı olarak değişimi (300, 400, 500, 600 ppm başlangıç derişimleri, 0.3gr adsorban/150mL, pH 6, toplam süre 210dk)

Sonuç olarak, başlangıç boya derişimi ve sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin (mg boya/g adsorban) de belirli bir dengeye ulaşıncaya dek arttığı gözlemlenmiştir.

9.1.5. Başlangıç boya derişiminin etkisi

Başlangıç Reaktif Mavi 19 derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi, orijinal pH değeri olan 6.0'da 300, 400, 500, 600 ppm başlangıç Reaktif Mavi 19 derişimlerinde, 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Şekil 9.9'dan de görüldüğü gibi 55°C'de en yüksek kapasite değerleri (q) elde edilmiştir.

Düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesi üzerinde, sıcaklık değişiminin önemli bir etkisi olmazken, daha yüksek sıcaklıklarda etkisi belirginleşmektedir. Şekil 9.9'dan da görüldüğü üzere, özellikle 45 ve 55°C sıcaklıklarda, başlangıç derişimine bağı olarak adsorpsiyon kapasitesindeki artışın 25 ve 35°C'ye kıyasla daha fazla olduğu gözlenmektedir.



Şekil 9.9. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için denge adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç boya derişimi ve sıcaklığa bağılı olarak değişimi (pH=6, 0,3g karbon/150mL çözelti, toplam süre=210dk)

9.1.6. Adsorpsiyon dengesinin modellenmesi ve denge sabitlerinin bulunması

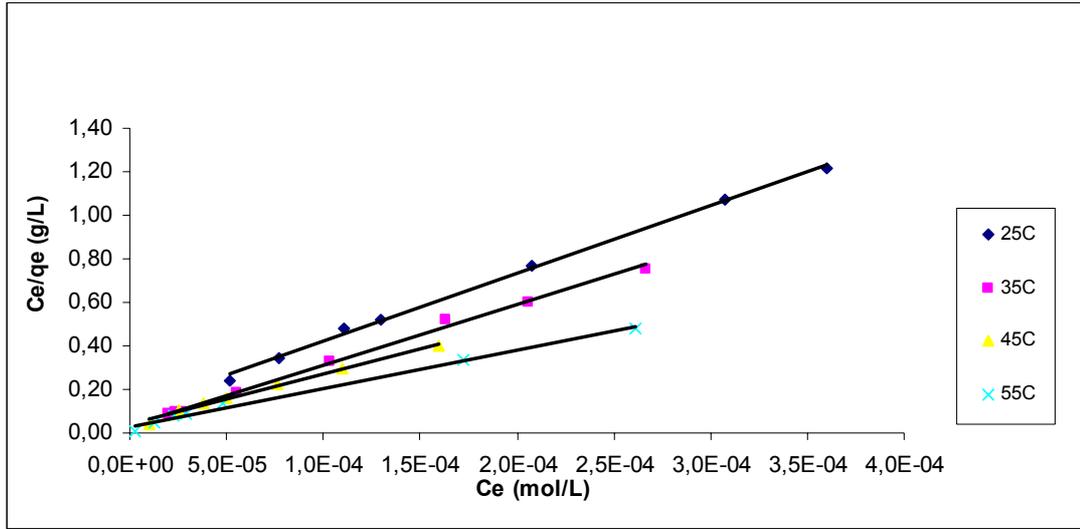
Aktif karbona Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonunda, birim aktif karbon kütlesine adsorplanan Reaktif Mavi 19 miktarıyla (q_e) çözeltide adsorplanmadan kalan Reaktif Mavi 19 miktarı (C_e) miktarı arasındaki dengeyi tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge modelleri kullanılmıştır.

9.1.6.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermleri

Aktif karbona Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonunda, pH 6'da ve farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermleri Şekil 9.10.'da; bu modele ait adsorpsiyon sabitleri ise Çizelge 9.3.'de verilmiştir.

Çizelge 9.3. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon (Eşitlik 6.6) modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	q _e (mg/g)	K _L (L/mol)	R _L	R ²
25	201,105	28505,49	0,0683	0,9976
35	225,131	86623,05	0,0235	0,9966
45	270,691	57242,57	0,0352	0,9909
55	358,863	54855,35	0,0366	0,9932



Şekil 9.10. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği

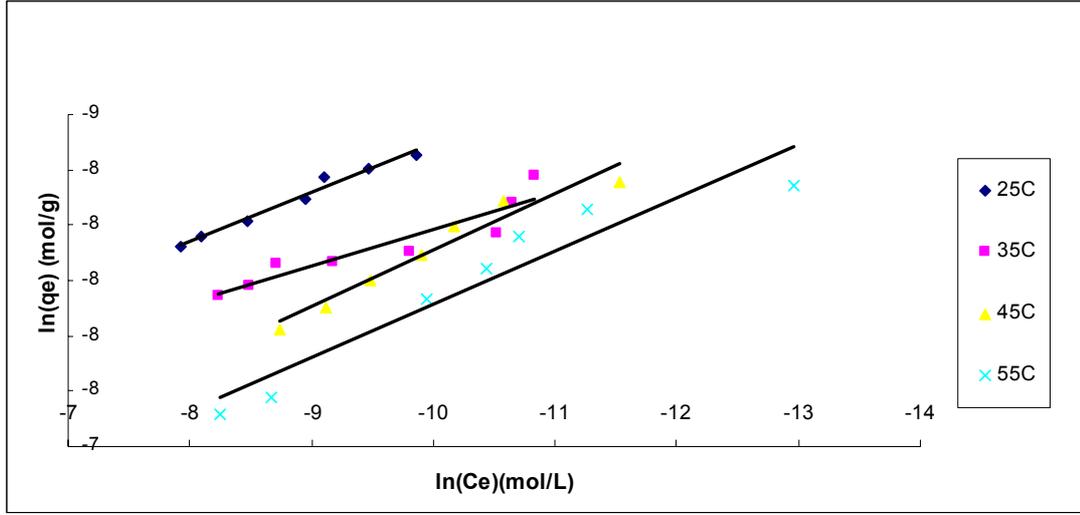
Langmuir modeline uygunluğunun araştırılması sonucu elde edilen q_e (mg/g) değerleri sıcaklık artışı ile birlikte artış göstermiştir. Eşitlik 6.9.'a göre elde edilen R_L değerleri ise 0 ile 1 arasında değerler olarak bulunmuştur.

9.1.6.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Aktif karbona Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonunda, pH 6'da ve farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 9.11.'de; bu modele ait adsorpsiyon sabitleri ise Çizelge 9.4.'de verilmiştir.

Çizelge 9.4. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline (Eşitlik 6.9.) göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	K_F ($L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$)	n	R^2
25	4,80E-02	6,915629	0,9769
35	5,07E-02	7,598784	0,8712
45	9,97E-02	3,454231	0,9495
55	8,66E-02	4,290004	0,9116



Şekil 9.11. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği

Bütün sıcaklıklarda, Langmuir adsorpsiyon izotermine göre çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon katsayılarının 0.991 ile 0.997 arasında değerler olarak çıkması; buna karşılık Freundlich izotermi için belirlenen korelasyon değerlerinin daha düşük bulunması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunu göstermektedir.

9.1.7. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Aktivasyon işlemine tabi tutulmuş Onopordum üzerine 300 ppm derişimindeki Reaktif Mavi 19'un farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyonu sonuçlarına göre, Reaktif Mavi 19'un farklı sıcaklıklarda aktif karbon üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi Çizelge 9.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 9.5. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklar için adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) zamana bağlı değişimi

t (dk)	25°C	35°C	45°C	55°C
10	55,07	67,08	91,10	104,51
20	74,01	87,41	113,32	128,19
30	82,79	98,32	123,02	138,59
40	86,25	109,40	130,76	146,17
50	93,10	116,05	137,04	146,22
60	96,63	119,91	140,73	148,83
80	105,41	129,16	146,77	149,92
100	110,30	135,46	147,91	149,92
120	115,68	140,95	147,91	149,92
140	121,39	144,76	147,91	149,92
160	123,34	144,76	147,91	149,92
180	126,93	144,76	147,91	149,92
210	131,44	144,76	147,91	149,92

Farklı sıcaklıklar için, 210dk süre, 300 ppm başlangıç derişimi ve 0,3g karbon/150mL çözelti kullanılması şartlarında yapılan deneysel çalışmalar sonuçlarında zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi değişimi incelendiğinde, zamanla artış gösterdiği ve bir süre sonra dengeye ulaştığı gözlemlenmektedir. Aynı şekilde sıcaklıkla beraber bir artış söz konusudur. Bu durum ise, sıcaklık artışının adsorpsiyon sistemi üzerinde olumlu bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

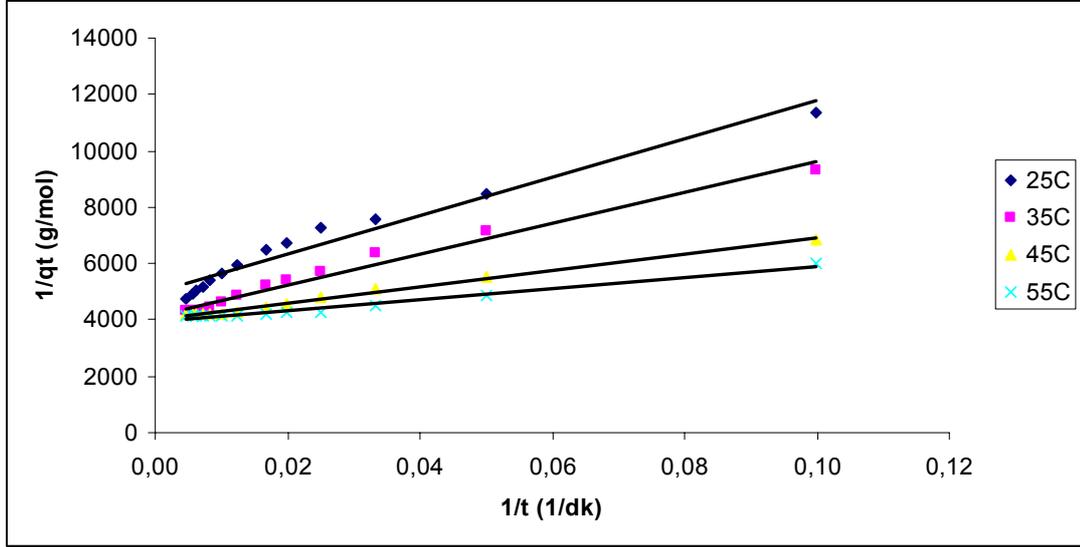
9.1.7.1. Sözde birinci mertebeden kinetik hız ifadesi

Farklı sıcaklıklarda aktif karbon üzerine Reaktif Mavi 19'un adsorpsiyonuna ait sözde birinci mertebeden hız ifadeleri için hesaplanan değerlere göre çizilen ve Şekil 9.12'de de görülen $1/t$ 'ye karşı $1/q$ grafiklerinden elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından Eşitlik 6.12.'ye göre bulunan q_1 ve k_1 değerleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 9.6'da verilmektedir.

Çizelge 9.6. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için sözde birinci mertebeden kinetik modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

T (°C)	q_1 (mg/g)	k_1 (1/dk)	R^2
25	126,28	13,7087	0,9610
35	150,81	13,2244	0,9795
45	155,63	7,1843	0,9928
55	158,28	4,9046	0,9759

Çizelge 9.6. incelendiğinde, q_1 değerleri sıcaklıkla birlikte artarken, k_1 değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum ise, Reaktif Mavi 19 adsorpsiyon sisteminin birinci mertebeden ve ekzotermik olduğunu göstermektedir.



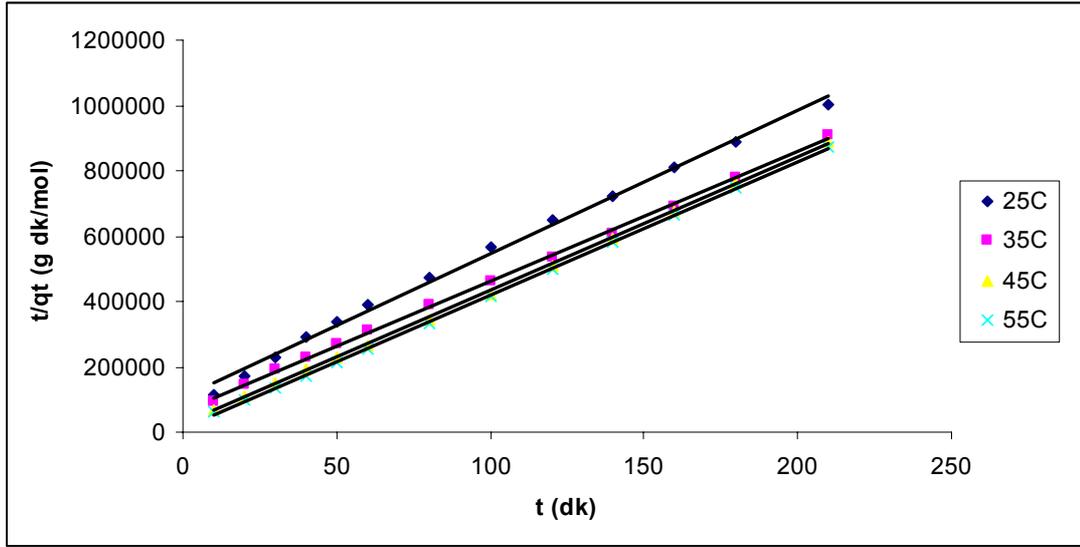
Şekil 9.12. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için sözde birinci mertebeden kinetik modeline göre çizilen hız grafiği

9.1.7.2. Sözde ikinci mertebeden kinetik hız ifadesi

Farklı sıcaklıklarda aktif karbon üzerine Reaktif Mavi 19'un adsorpsiyonuna ait sözde ikinci mertebeden hız ifadeleri için hesaplanan değerlere göre çizilen t 'ye karşı t/q_t grafiklerinden elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından Eşitlik 6.12.'ye göre bulunan q_2 ve k_2 değerleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 9.7.'de verilmektedir.

Çizelge 9.7. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen hız sabitleri

T (°C)	q_2 (mg/g)	k_2 (g/mg dk)	R^2
25	142,20	1,67E-01	0,9954
35	158,35	1,06E-01	0,9990
45	153,60	3,94E-02	0,9996
55	153,79	1,91E-02	0,9998



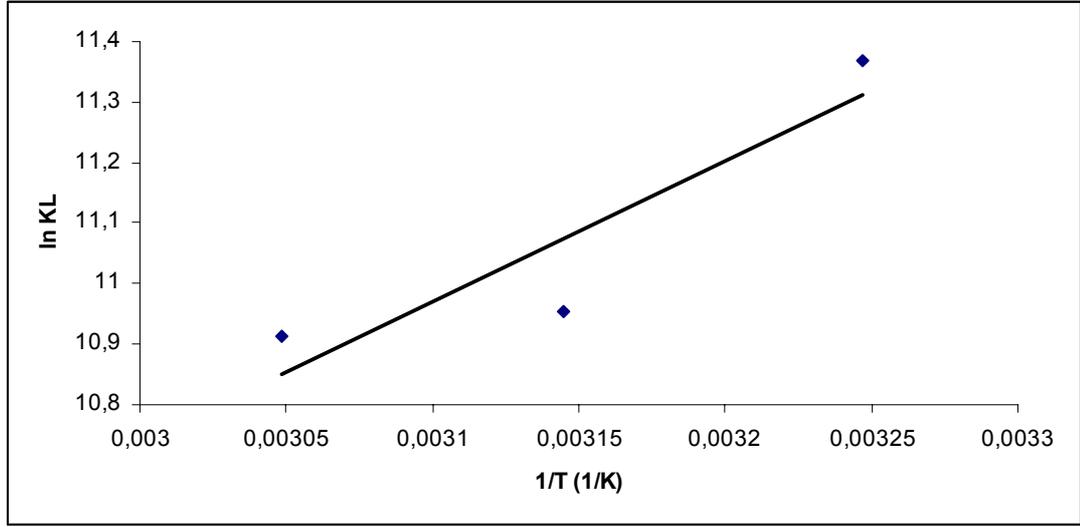
Şekil 9.13. Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebeye göre elde edilen hız grafiği

Çizelge 9.6. ve 9.7. incelendiğinde yüksek korelasyon katsayıları adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci mertebeden olduğunu göstermektedir. Sözde birinci mertebeden kinetik ifadeye göre çizilen grafikten elde edilen korelasyon değerlerinin de yüksek olduğu gözlenmektedir. Sözde ikinci mertebeden kinetik hız eşitliği için hesaplanan maksimum adsorpsiyon miktarlarının (q_2), sıcaklık ve başlangıç derişimiyle olan değişimle uyumlu olmaması, adsorpsiyon kinetiğinin sözde birinci mertebeden olması ihtimalini göstermektedir.

9.1.8. Reaktif Mavi 19'un aktif karbona adsorpsiyonunun termodinamiğinin incelenmesi

Genellikle fiziksel adsorpsiyon serbest enerjisi $-20 \sim 0$ kJ/mol arasındadır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte gerçekleşiyorsa, $-20 \sim -80$ kJ/mol ve sadece kimyasal adsorpsiyon için ise $-80 \sim -400$ kJ/mol olmaktadır. Adsorpsiyon prosesi süresince serbest enerji değişimleri, 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklar için (-) değerlerde elde edilmiştir. Bu durum, Reaktif Mavi 19'un aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun istemli ve kimyasal bir süreç olduğu fikrini vermektedir. Ayrıca, K_L sabiti kullanılarak ve Eşitlik 6.9.'a göre hesaplanan R_L

değerlerinin $0 < R_L < 1$ aralığında çıkması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği yönünde fikir vermektedir.



Şekil 9.14. Reaktif Mavi 19'un aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin incelenmesi için çizilen K_L 'ye karşı $1/T$ grafiği

Çizelge 9.8. Aktif karbon üzerine Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izoterm sabiti olan K_L ile hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K mol)
25	-28,65	-19,34	31,2415
35	-28,97		
45	-29,28		
55	-29,59		

Fiziksel adsorpsiyonda genellikle, reaksiyon entalpisi için üst limit 80 kJ/mol ve kimyasal adsorpsiyonda ise 80 - 400 kJ/mol olmaktadır. Negatif entalpi değişimi (-19,34 kJ/mol), adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu işaret etmektedir.

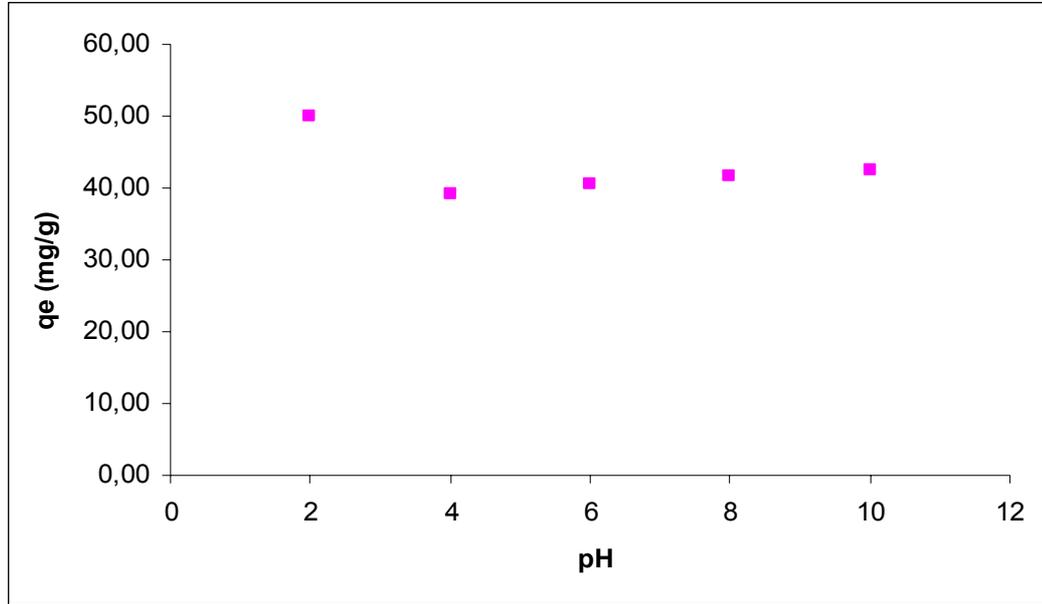
Pozitif entropi değişimi (+31,2415 J/mol K) ise, adsorplanan bileşenlerin serbestlik derecesinde bir artış olduğunu ifade etmektedir.

Sonuç olarak, Reaktif Mavi 19'un aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için, Langmuir sabiti (K_L) ile elde edilen termodinamik parametreler, prosesin, kendiliğinden gerçekleşen (istemli) ve ekzotermik olduğunu göstermektedir.

9.1. Reaktif Turuncu 16'nın aktif karbona adsorpsiyonu

9.1.2. Başlangıç pH'ının etkisi

K_2CO_3 ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuş *Onopordum Acanthium* L.'dan elde edilen toz aktif karbonun adsorban olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç pH'ının dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Reaktif Turuncu 16 miktarına etkisi, 100 ppm boyar madde derişiminde ve pH 2-10 aralığında incelenmiştir.



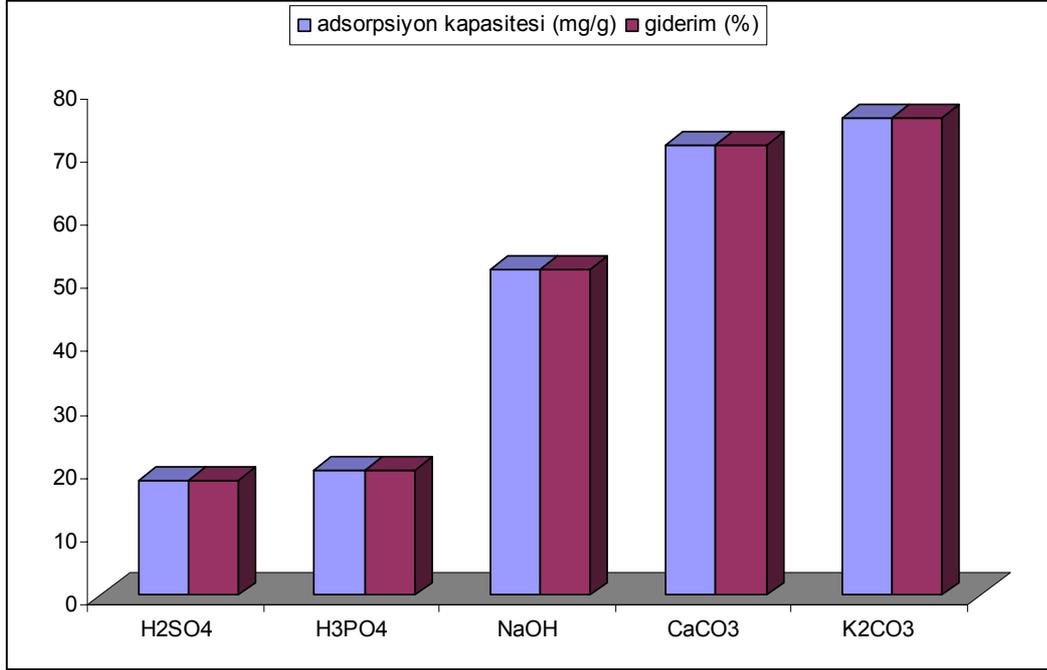
Şekil 9.15. Reaktif Turuncu 19 için pH değişiminin etkisi (100ppm başlangıç boya derişimi, 25°C, 0,1g karbon/50mL, 240dk)

Şekil 9.13.'ten de görüldüğü gibi, yapılan deneysel çalışmalar sonucunda pH 2 değeri çalışılabilir en uygun ortam olarak belirlenmiştir.

9.2.2. Kimyasal aktivasyon türünün etkisi

Değişik kimyasallarla aktive edilmiş *Onopordum*'un karbonizasyon işlemi elde edilen toz aktif karbonun adsorban olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, aktif karbonun adsorplanan Reaktif Turuncu 16 üzerindeki etkisi,

25°C’de, pH 2’de ve 200 ppm başlangıç boyarmadde derişiminde ve 240 dk süre adsorpsiyon işlemleri için incelenmiştir.



Şekil 9.16. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için farklı kimyasallarla yapılan kimyasal aktivasyonun adsorpsiyon kapasitesi ve giderime etkisi (200ppm başlangıç boya derişimi, 25°C, 0.1g karbon/50mL, 210dk)

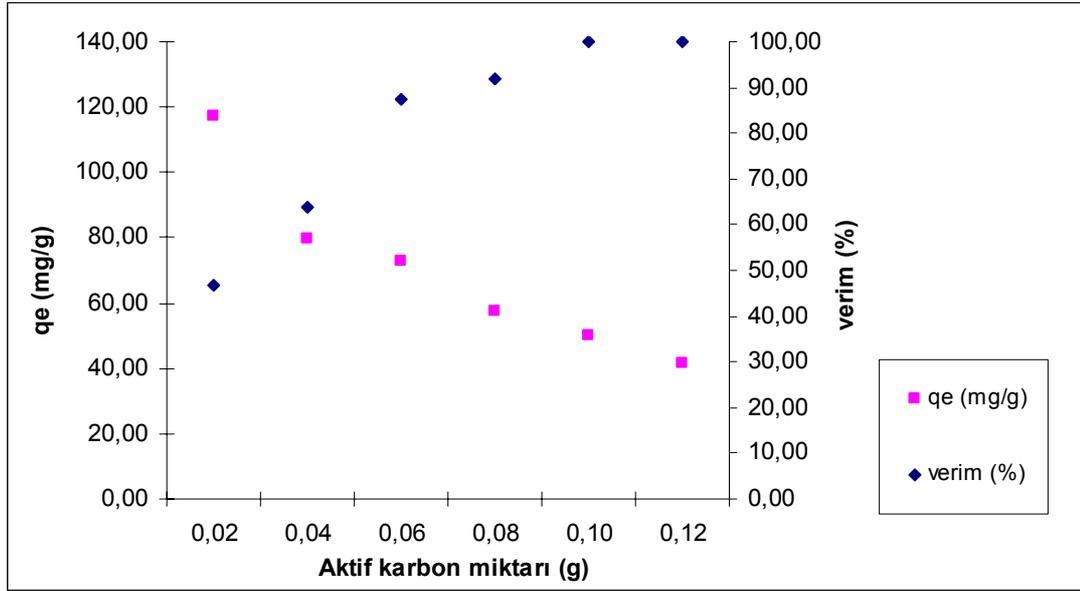
Şekil 9.16’da görüldüğü gibi, en yüksek dengede birim gram adsorban ağırlığı başına adsorplanan Reaktif Turuncu 16 miktarı, K₂CO₃ ile aktive edilen Onopordum’un karbonizasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen aktif karbonla yapılan çalışma sonucunda 75,56 mg olarak gözlenmiştir. K₂CO₃’ün kullanıldığı aktif karbon diğer çalışmalarda kullanılmak üzere belirlenmiştir.

Çizelge 9.9. Aktive edici kimyasalın Reaktif Turuncu 16’nın Onopordum aktif karbonu üzerindeki adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi (pH 2, 200ppm başlangıç boyarmadde derişimi, 0,1 g karbon/50 mL çözelti, 25°C sıcaklık, 240 dk adsorpsiyon süresi)

Karbon aktivasyonu	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
H ₂ SO ₄	18,15
H ₃ PO ₄	19,76
NaOH	51,55
CaCO ₃	71,18
K ₂ CO ₃	75,56

9.2.3. Adsorban miktarının etkisi

Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonunda karbon madde miktarının etkisini gözlemlemek amacıyla yapılan çalışmalar, 100 ppm başlangıç boya derişimi, 25°C sıcaklıkta, pH 2’de, 50mL çözelti hacmi için 240dk’lık adsorpsiyon süresinde yapılmıştır. 0,02 gr ile 0,12 gr aralığında 6 farklı adsorban miktarı ile çalışılmıştır.



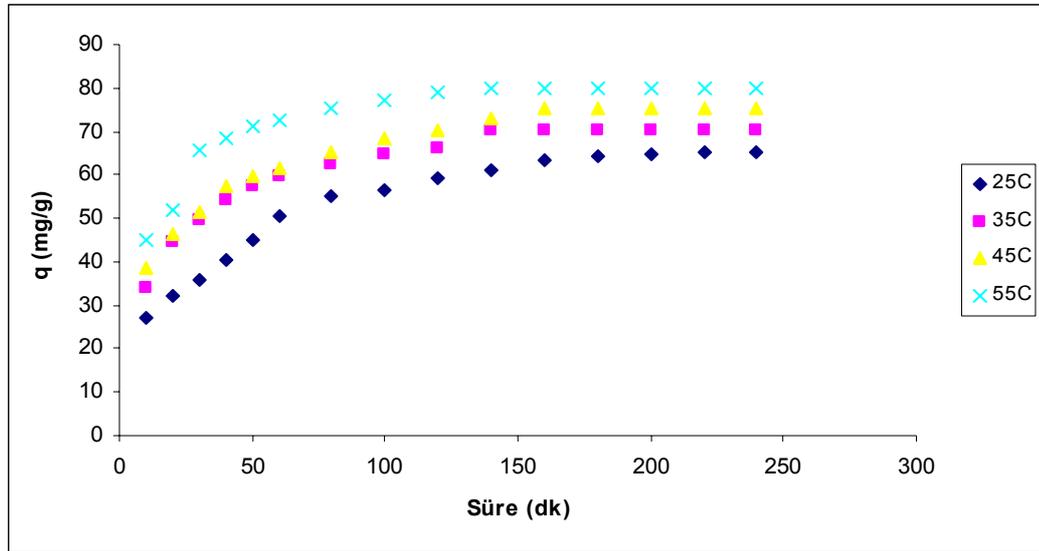
Şekil 9.17. Reaktif Turuncu adsorpsiyonu için aktif karbon miktarının etkisi (100ppm başlangıç boya derişimi, 25°C, pH 2, 50mL çözelti hacmi, 240dk)

Reaktif Turuncu 16’nın aktif karbona adsorpsiyonunda karbon miktarının adsorpsiyon kapasitesi (q mg/g) ve yüzde giderim (%) üzerindeki etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalar sonucunda, 0,02 g karbon kullanımı ile 117,03 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve % 46,81 verim elde edilirken; 0,1g adsorban kullanımı ile 49,91 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve % 99,81 verim elde edilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, adsorban kullanımı arttıkça beklenildiği üzere % giderim de artmış ve bununla beraber adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Aynı başlangıç boyarmadde derişimi için farklı karbon miktarları ile çalışıldığında, daha fazla karbon daha fazla boyarmadde adsorplayabilecektir. Dolayısıyla, 0,1g karbon 0,01g karbona göre daha fazla boya adsorplayabileceğinden, aynı boyarmadde derişimi için daha az kapasite kullanacaktır. Daha yüksek boyarmadde derişimlerinde, örneğin 0,01g karbon

kullanımı yetersiz kalacakken, 0,1g karbonla yüksek kapasite değerleri elde edilecektir. Bu durum, başlangıç boyarmadde derişimi etkisinin gözleendiği çalışma sonuçlarında da görülebilmektedir.

9.2.4. Sıcaklığın ve karıştırma süresinin etkisi

Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Reaktif Turuncu 16 miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, pH 2.0'da 160, 200, 240, 300 ppm başlangıç Reaktif Turuncu 16 derişimlerinde, 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda incelenmiştir.

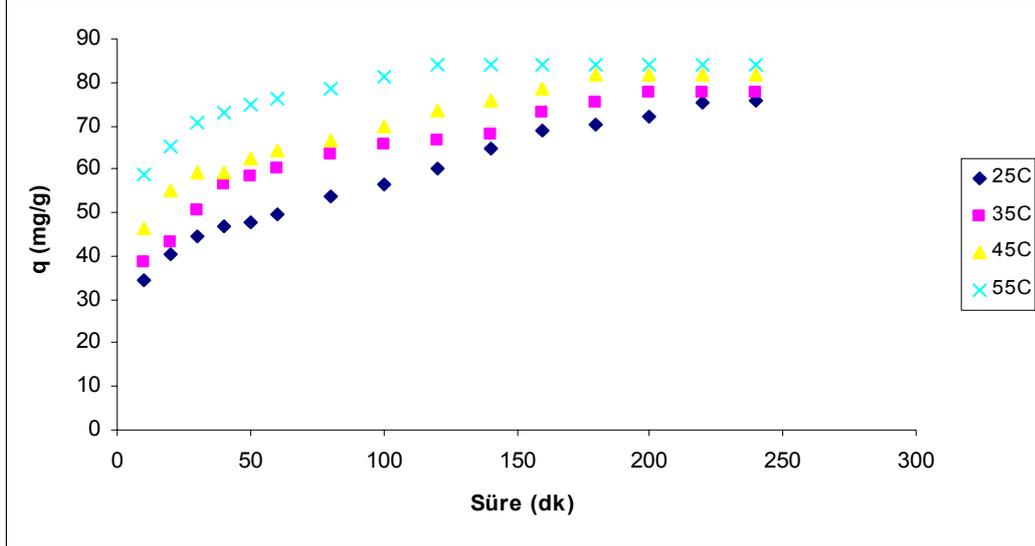


Şekil 9.18. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 160 mg/L başlangıç boya derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin süre ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi (0,3gr adsorban/150mL, pH=2, toplam süre=240dk)

Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 160 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimini gösteren Şekil 9.18'deki grafik incelendiğinde, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin (q) de arttığını ve son olarak 55°C'de 79,8 mg/g değerine ulaşıldığı görülmektedir.

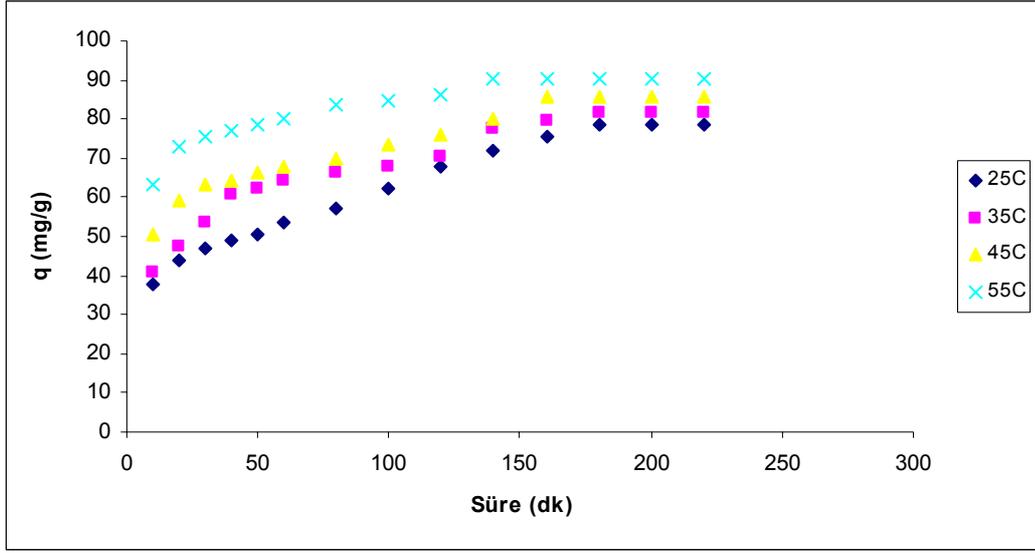
Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 200 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi

incelendiğinde Şekil 9.19’da da görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi değerleri (q) de artmış ve son olarak 55°C’de 84.2 mg/g değerine ulaşmıştır.

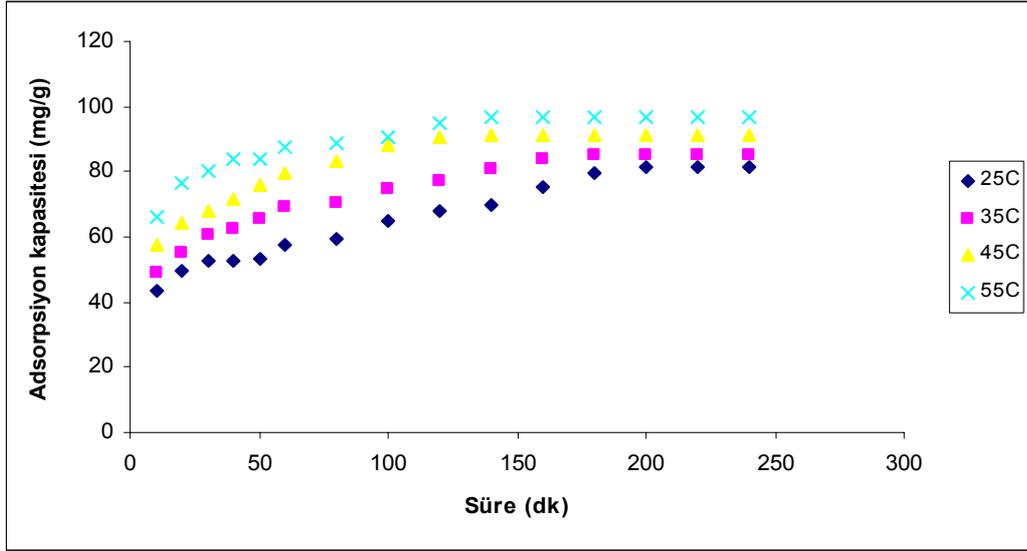


Şekil 9.19. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 200 mg/L başlangıç boya derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin süre ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi (0,3gr adsorban/150mL, pH=2, toplam süre=240dk)

Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 240 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelendiğinde Şekil 9.20’de de görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi değerleri (q) de artmış ve son olarak 55°C’de 90,2 mg/g değerine ulaşmıştır.



Şekil 9.20. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 240 mg/L başlangıç boya derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin süre ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi (0,3gr adsorban/150mL, pH=2, toplam süre=240dk)



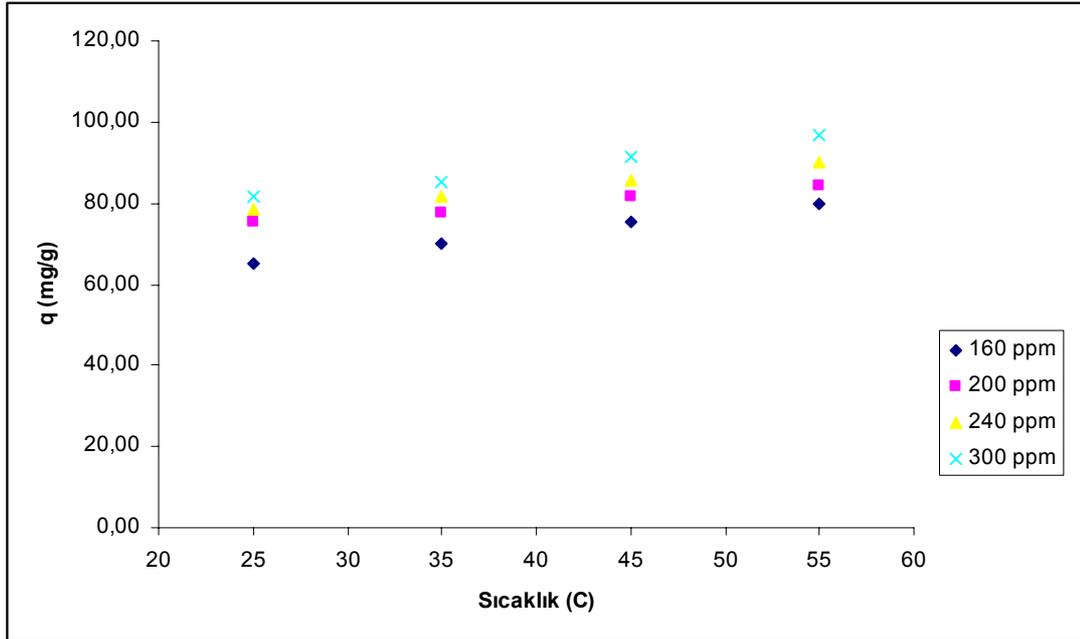
Şekil 9.21. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 300 mg/L başlangıç boya derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin süre ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi (0.3gr adsorban/150mL, pH=2, toplam süre=240dk)

Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonu için 300 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimini gösteren Şekil 9.21'deki grafik incelendiğinde, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin (q) de arttığını ve son olarak 55°C'de 96,7 mg/g değerine ulaşıldığı görülmektedir.

Çizelge 9.10. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi (160, 200, 240, 300 ppm başlangıç derişimleri, 0,3gr adsorban/150mL, pH 2, toplam süre=240dk)

Sıcaklık (C)	Başlangıç derişimi (ppm)			
	160	200	240	300
25	65,03	75,61	78,67	81,71
35	70,06	77,45	81,43	85,06
45	75,53	81,71	85,81	91,30
55	79,84	84,20	90,19	96,71

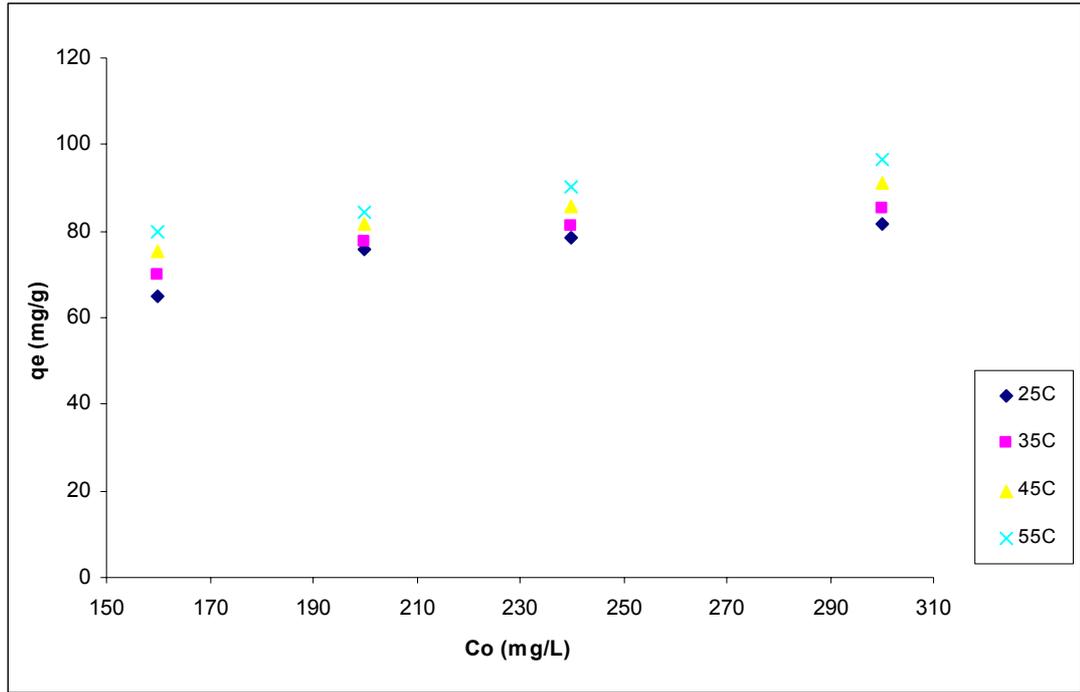
Çizelge 9.10 ve Şekil 9.22 incelendiğinde, Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça, adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık yükseldikçe, dengede adsorpsiyon kapasitelerinde de artış gözlenmiş ve en yüksek kapasite değerleri 55°C’de, 160 ppm başlangıç derişimi için 79,84 mg/g, 200 ppm için 84,20 mg/g, 240 ppm için 90,19 mg/g ve 300 ppm için ise 96,71 mg/g ile elde edilmiştir.



Şekil 9.22. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyarmadde derişimleri için, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi (160, 200, 240, 300 ppm başlangıç derişimleri, 0,3gr adsorban/150mL, pH=6, toplam süre=210dk)

9.2.5. Başlangıç boya derişiminin etkisi

Başlangıç Reaktif Turuncu 16 derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi, pH 2’de 160, 200, 240, 300 ppm başlangıç Reaktif Turuncu 16 derişimlerinde, 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Şekil 9.18.’den de görüldüğü gibi 55°C’de en yüksek kapasite değerleri (q) elde edilmiştir.



Şekil 9.23. Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonunda, dört farklı sıcaklık için adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç boya derişimine bağılı olarak değişimi (0,3gr adsorban/150mL, pH=2, toplam süre=240dk)

Düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesi üzerinde, sıcaklık değişiminin önemli bir etkisi olmazken, daha yüksek sıcaklıklarda etkisi belirginleşmektedir. Şekil 9.23.’den de görüldüğü üzere, özellikle 55°C sıcaklıkta, başlangıç derişimine bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesindeki artışın 25, 35 ve 45°C’ye kıyasla daha fazla olduğu gözlenmektedir.

10. TARTIŞMA, SONUÇLAR VE ÖNERİLER

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

Bu çalışmada atıksulardaki reaktif boyarmaddelerin aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Değişik kimyasallarla yapılan karbonizasyon çalışmaları sonucunda *Onopordum Acanthium L.*'un potasyum karbonat (K_2CO_3) ile kimyasal aktivasyonu seçilerek, aktif karbon hazırlanmasında kullanılmıştır. Boyarmadde olarak Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Turuncu 16 kullanılmıştır.

Reaktif Mavi 19 için başlangıç boya derişiminin, başlangıç pH'ının, adsorban miktarının, aktivasyon işleminde kullanılan kimyasalın etkisinin ve sıcaklığın giderim üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda, başlangıç pH'ı incelemeleri sonucunda, başlangıç pH'ının adsorpsiyon kapasitesini etkilemediği anlaşılmış ve bu sebeple çalışma pH'ı olarak boya çözeltisinin orijinal pH değeri olan 6 seçilmiştir. Başlangıç boya derişimi 300ppm, Süre 210dk, sıcaklık 25°C, 0,05g adsorban/50ml çözelti koşullarında gerçekleştirilen pH denemelerinde, orijinal boya çözeltisi pH değeri olan 6'da 168.9 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu için aktif karbon miktarının etkisinin incelendiği çalışmalar için başlangıç boya derişimi 300ppm, süre 210dk, sıcaklık 25°C olarak seçilmiş ve 0,01 ile 0,1g aralığındaki adsorban miktarları denenmiştir. 0,01 g aktif karbonla gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları ile %18,34 gibi düşük bir verim ve 275,06mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilirken, 0,10g adsorbanla çalışılan deneylerde %89,08 verim ve 133,61mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonunda kimyasal aktivasyonun farklı kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları pH 6, 200ppm başlangıç boyarmadde derişimi, 0,1 g karbon/50 mL çözelti, 25°C sıcaklık, 210 dk adsorpsiyon süresinde yapılmıştır. H₃PO₄ ile 19.62, H₂SO₄ ile 24.84, NaOH ile 40,33, CaCO₃ ile 83,56 ve K₂CO₃ ile 90,95mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Böylece, diğer adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere K₂CO₃ ile aktivasyon işlemine karar verilmiştir.

Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Reaktif Mavi 19 miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, orijinal pH değeri olan 6'da 300, 400, 500, 600 ppm başlangıç Reaktif Mavi 19 derişimlerinde, 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda incelenmiştir. 300 ppm başlangıç boyarmadde derişimi için gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda 55°C'de 149,9 mg/g, 45°C'de 147,9 mg/g, 35°C'de 144,8 mg/g ve 25°C'de ise 131,4 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi ve hızında da bir artış olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesi üzerinde, sıcaklık değışiminin önemli bir etkisi olmazken, daha yüksek sıcaklıklarda etkisi belirginleşmektedir.

Başlangıç derişiminin adsorplanan Reaktif Mavi 19 miktarına etkisinin incelendiği pH 6, 0,3g karbon/150mL çözelti ve toplam sürenin 210dk olarak alındığı deneysel çalışmalarda, 300ppm başlangıç derişimi için 55°C'de 149,9 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilirken, 400ppm'de 199,6 mg/g, 500ppm'de 228,4 mg/g ve 600ppm'de 243,1 mg/g adsorpsiyon kapasite değerleri elde edilmiştir. 55°C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda 300 ppm'lik boya derişiminde % 99,94 giderim sağlanmışken 600 ppm için % 81,04 giderim sağlanmıştır. 300 ppm başlangıç boyarmadde derişimi için 35°C'de 144,8 mg/g ve 45°C'de 147,9 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi de artarken verimde bir düşüş söz konusu olmaktadır.

Reaktif Mavi 19 için adsorpsiyon izoterm modelleri incelendiğinde, Langmuir modeline uygunluk tespit edilmiştir. Langmuir denge modeli ile elde edilen sabitler incelenmiştir. q_e değerleri sıcaklıkla birlikte artış göstermiş ve R_L değerleri çalışılan tüm sıcaklıklarda 0 ile 1 arasında değerler olarak elde edilmiştir.

Reaktif Mavi 19'un farklı sıcaklıklarda aktif karbon üzerine adsorplanan miktarının zamana bağılı olarak değişiminden faydalanılarak, sistemin adsorpsiyon hız ifadelerine uygunluğu incelenmiştir. Sözde birinci mertebe kinetik model ve sözde ikinci mertebe kinetik model sonuçları kıyaslandığında, ikinci mertebe hız modeline uygun olarak elde edilen parametreler düzenli bir dağılım göstermezken, birinci mertebe hız modeline uygun olarak hesaplanan q_e adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin diğer sonuçlarla uyumlu olarak sıcaklıkla beraber bir artış gösterdiği ve k_1 (1/dk) hız sabitlerinde ise sıcaklıkla beraber bir azalma söz konusu olduğu anlaşılmıştır. Bu da sistemin ekzotermik adsorpsiyon prosesi olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon prosesinin termodinamik incelemesi yapıldığında, adsorpsiyon süresince serbest enerji değişimlerinin, 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklar için (-) değerlerde olduğu gözlenmiştir. Bu durum, Reaktif Mavi 19'un aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun istemli ve kimyasal bir süreç olduğu fikrini vermektedir. Serbest enerji değişimi sıcaklık arttıkça artmıştır. Ayrıca, K_L sabiti kullanılarak elde edilen R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ aralığında çıkması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği yönünde fikir vermektedir. Negatif entalpi değişimi (-19,34 kJ/mol), adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu işaret etmektedir. Pozitif entropi değişimi (+31,2415 J/mol K) ise, adsorplanan bileşenlerin serbestlik derecesinde bir artış olduğunu ifade etmektedir. Sonuç olarak, Reaktif Mavi 19'un aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için, Langmuir sabiti (K_L) ile elde edilen termodinamik parametreler, prosesin, kendiliğinden gerçekleşen (istemli) ve ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Reaktif Turuncu 16 ile gerçekleştirilen çalışmalarda, başlangıç pH'nın dengede birim toz aktif karbonun ağırlığı başına adsorplanan Reaktif Turuncu 16 miktarına etkisi, 100 ppm boyar madde derişiminde ve pH 2-10 aralığında incelenmiştir. PH 2 dışındaki değerlerde adsorpsiyon kapasiteleri birbirine yakın olarak bulunmuştur. PH 2 ortamında adsorpsiyon kapasitesi 49,9 mg/g olarak belirlenmişken, pH 10 ortamında 42,6 mg/g olarak elde edilmiştir. En yüksek verim pH 2 ortamında % 99,8 olarak belirlendiğinden, çalışma pH değeri olarak pH 2 seçilmiştir.

Aktive edici kimyasal türünün, Reaktif Turuncu 16'nın Onopordum aktif karbonu ile adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesi ve verim üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalar pH 2, 200 ppm başlangıç boyarmadde derişimi, 0,1 g karbon/50 mL çözelti, 25°C sıcaklık, 240 dk adsorpsiyon süresi koşullarında gerçekleştirilmiştir. H₂SO₄ kimyasalı aktivasyon işleminde kullanıldığında 18,15 mg/g adsorpsiyon kapasitesi, H₃PO₄ ile 19,76 mg/g, NaOH ile 51,55 mg/g, CaCO₃ ile 71,18 mg/g ve K₂CO₃ ile 75,56 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. En yüksek verim ve adsorpsiyon kapasitesi yine K₂CO₃ kullanılarak elde edilmiştir.

Reaktif Turuncu 16 adsorpsiyonunda karbon madde miktarının etkisini gözlemek amacıyla yapılan çalışmalar, 100 ppm başlangıç boya derişimi, 25°C, pH 2, 50mL çözelti hacmi ve 240dk'lık süre koşullarında yapılmıştır. 0,02 gr ile 0.12 gr aralığında 6 farklı adsorban miktarı ile çalışılmıştır. 0,02 g adsorban ile % 46,81 verim ve 117,03 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilirken, 0,12 g adsorban ile % 99,91 verim ve 41,63 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Adsorban miktarı arttıkça verim artmış ve adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Adsorban yüzey alanı arttıkça birim adsorban başına adsorplanan boyarmadde miktarı azalmıştır. 0,1 g adsorban kullanılarak yapılan çalışmalarda, % 99,81 verim elde edilmiştir. Diğer adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere 0,1 g adsorban miktarı seçilmiştir.

Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Reaktif Turuncu 16 miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, pH 2'de 160, 200, 240, 300 ppm başlangıç Reaktif Turuncu 16 derişimlerinde, 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda incelenmiştir. 300 ppm başlangıç derişiminde 25°C sıcaklıkta 81,7 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve % 54,5 verim diğer sıcaklıklar için sırasıyla; 35°C sıcaklıkta 85,1 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve % 56,8 verim, 45°C sıcaklıkta 91,3 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve % 60,9 verim elde edilirken, 55°C sıcaklıkta 96,7 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve % 64,5 verim elde edilmiştir. 160 ppm başlangıç derişimi için bu sonuçlar 25°C için 65,0 mg/g - % 81,3; 35°C için 70,1 mg/g - % 87,6; 45°C için 75,5 mg/g - % 94,4, 55°C için ise 79,8 mg/g - % 99,8 olarak elde edilmiştir.

Başlangıç Reaktif Turuncu 16 derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi, pH 2.0'da 160, 200, 240, 300 ppm başlangıç Reaktif Mavi 16

derişimlerinde, 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda incelenmiştir. 55°C’de en yüksek kapasite değerleri (q) elde edilmiştir. 160 ppm için 25 °C’de 65,1 mg/g, 35 °C’de 70,1 mg/g, 45 °C’de 75,5 mg/g ve 55°C’de ise 79,8 mg/g adsorpsiyon kapasitesi değerleri elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesi üzerinde, sıcaklık değişiminin önemli bir etkisi olmazken, daha yüksek sıcaklıklarda etkisi belirginleşmektedir.

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlara bakıldığında, Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Turuncu 16 boyarmaddeleri için K₂CO₃ ile aktive edildikten sonra karbonizasyon prosesine tabi tutulan Onopordum Acanthium L. temelli aktif karbon uygun olmaktadır. Diğer yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak değişik adsorban tipleri denenebilir. Aktivasyon işleminde diğer başka kimyasallar kullanılarak aktif karbonun etkisi incelenebilir. Bu boyarmaddeler için adsorpsiyon çalışmaları çoğaltılarak farklı karıştırma hızı ve sürekli proses koşullarında da incelenebilir. Sürekli proseste farklı sıcaklık, adsorpsiyon süresi ve diğer proses parametreleri araştırılabilir.

Ülkemizin ve dünyamızın çevre kaynaklarının korunması için bu tip çalışmalara ağırlık verilmelidir. Maliyet düşürme çalışmalarının yanında, ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olmasına rağmen getirisi büyük önem arz eden üstün teknoloji ağırlıklı geri dönüşüm prosesleri geliştirilmelidir. Özellikle ileri teknoloji ağırlıklı çalışmaların ülkemizde geliştirilip patentlenmesi, sınai mülkiyet haklarının korunması ve patent yönünden yoksun olan ülkemizin gelişen dünya vizyonu içinde yerini alması açısından büyük önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, A.A., Hameed, B.H. ve Aziz, N., “Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling,” *Journal of Hazardous Materials*, 141, 70-76, 2007.
- Aksu, Z., Reaktif dye bioaccumulation by *saccharomyces cerevisiae*. *Proses biochem.* 2003; 38: 1437–44, 2003.
- Al-Ghouti, M.A. , Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N.,”The removal of dyes from textile wastewater : A study of the physical charecteristics and adsorption mechanisms of the diatomaceous earth”, *J. Envr.Mong.*, 69 (3), 229-238 (2003).
- Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee J.,F., “*Adsorption of Reaktif dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis*”, 152, 337–346 (2008).
- Andrazejwska, A., Krysztafkiewicz, A., Jesionowski, T., “Treatment of textile dye wastewater using modified siica”, In press, 2006.
- Anonim (2003), Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü
<http://rega.basbakanlik.gov.tr/main.aspx?home=http://rega.basbakanlik.gov.tr/eskiler/2003/12/20031216.htm&main=http://rega.basbakanlik.gov.tr/eskiler/2003/12/20031216.htm>
- Anonim (2004), Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü
<http://rega.basbakanlik.gov.tr/main.aspx?home=http://rega.basbakanlik.gov.tr/eskiler/2004/12/20041231.htm&main=http://rega.basbakanlik.gov.tr/eskiler/2004/12/20041231.htm>
- Anonim (2005), Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü

<http://rega.basbakanlik.gov.tr/main.aspx?home=http://rega.basbakanlik.gov.tr/eskiler/2005/11/20051126.htm&main=http://rega.basbakanlik.gov.tr/eskiler/2005/11/20051126.htm>

Anonim (2006), Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü

<http://rega.basbakanlik.gov.tr/main.aspx?home=http://rega.basbakanlik.gov.tr/eskiler/2006/05/20060513.htm&main=http://rega.basbakanlik.gov.tr/eskiler/2006/05/20060513.htm>

Anonim (2005), Onopordum acanthium

http://www.ibiblio.org/pfaf/cgi-bin/arr_html?Onopordum+acanthium

Anonim(2005), Onopordum acanthium

<http://www.issg.org/database/species/ecology.asp?si=295&fr=1&sts=sss>

Anonim(2005), Onopordum acanthium

http://www.nwcb.wa.gov/weed_info/Onopordum_acanthium.html

Attia, A.A., Girgis, B.S. ve Fathy, N.A., “Removal of methylene Mavi by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, *Dyes and Pigments*, 1-8, 2006.

Attia, A.A., Rashwan, W. E. ve Khedr, S.A., “Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment,” *Dyes and Pigments*, 69, 128-136, 2006.

Babel, S. And Kuriniawon, T.A. , “Low-Cost adsorbents for heavy metals aptolce from contaminated water: a rewiew”, *J.Haz. Mat.* **97** (1–3): 219–243 (2003).

Başer, İ. ve İnancı, Y., “Boyarmadde Kimyası,” Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, 1990.

- Cestari, A. R., Vieira, E. F. S., Santos, A. G. P., Mota, J. A., Almeida, V. P., “Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics”, *Colloid and Interface Science*, **280**, 380-386, 2004.
- Choy, K.K.H., Mckay, G. ve Porter, J.F., “Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon,” *Resources Conservation and Recycling*, **27**, 57-71, 1999.
- Correia, M. F. , Stephonson, T. And Judd, S. J. (1994) Characterization Of Textile Wastewater – A Rewiev, *Environmental Icchnology*, **15**, 917 – 329.
- Çokadar, H. , Ateş, A. , İleri, R. Ve İzgi, B., Nikel (II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) ile Giderilmesi, *Çevre Koruma*, **12**, 38-42, 2003.
- Doğan, A., “*Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*,” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 1989.
- Dönmez, g., 2002, “*Bioaccumulation of the Reaktif textle dyes by Candida tropicalis growing in molasses medium*” *Enzyme Microb Technol.*, **30**, 363–66,
- Erdem, B. , Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Eskişehir, 2004
- Faria, P.C.C., Orfao, J.J.M. ve Periera, M.F.R., “Adsorption of Anionic and Cationic Dyes on Activated Carbons with Different Surface Chemistries,” *Water Research*, **38**, 2043-2052, 2004.
- Gerçel, Ö., Özcan, A. ve A. Safa, Gerçel H. F., “Preparation of activated carbon from renewable bio-plant of Euphorbia by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions”, *Applied Surface Science*, **253**, 4843-4852, 2007.

- Gogate, P. R. ve PANDIT, A. B. , A Review Of Imperative Technologies For Wastewater Treatment II Hybrid Methods, *Adv. Environ. Res.* , 2003.
- Gohl, E.P.G. ve Vilenky, L.D., *Textile Science An Explanation of Fibre Properties*, 2nd Edition, Longman, Cheshire, 1983.
- Grabowska, E.L. ve Gryglewicz, G., “Adsorption characteristics of congo red on coal-based mesoporous activated carbon,” *Dyes and Pigments*, **74**, 34-40, 2007.
- Hameed, B.H., Din, A.T.M. ve Ahmad, A.L., “Adsorption of methylene Mavi onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies,” *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 819-825, 2007.
- Hasan, M. Ahmad, A.L. ve Hameed, B.H. , “Adsorption of Reaktif dye onto cross-linked chitosan / oil palm ash composite beads” 2007.
- Karcher, S. Kornmüller, A. And Jekel, M. (1999) Removal of Reaktif Dyes By Sorption / Complexation with Cucurbituril, *Water Science and Technology*, **40** (4 – 5), 425 – 433.
- Kocaer, F. O. , ve Alkan, U. , “*Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri*”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt **7**, Sayı 1, 2002.
- Kokol, V. , doliska, A, Eichlerova, I. , Baldirian, P. ,Nerud, F. , “Decolorization of textile dyes by whole cultures of *ischnoderma resinosa* and purified laccase and Mn- Peroxidase, **40**, 1673- 1677, 2007.
- Koyuncu, İ, “Reaktif dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: Effect of feed concentration and cross flow velocity”, **143**, 243-253, 2002.

- Kumar, B.G.P., Shivakamy, K., Miranda, L.R. ve Velan, M., "Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics," *Journal of Hazardous Materials*, **B136**, 922-929, 2006.
- Leboda, R. ve Dabrowski, A., "Complex carbon-mineral adsorbents: preparation, surface properties and their modification, adsorption on new and modified sorbents; studies in surface science and catalysis," Vol.99 (Ed.: Dabrowski, A., TERTYKH, V.A.), *Elsevier Science B.V.*, 1996.
- Lee, J. W., Choi, S. P., Thiruvengkatachari, R., Shim, w. G., Moon, H., "Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of Reaktif dyes", **69**, 196-203, 2006.
- Lee, J. W., Choi, S. P., Thiruvengkatachari, R., Shim, w. G., Moon, H., "Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation (powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of Reaktif dyes)", **40**, 435-444, 2006.
- LIN, S. H. , PENG, C.F. , Treatment Of Textile Waste Water By Electrochemical Method, *Wat. Res.*, **28**, No:2, Pp.277-282, Great Britain, 1994.
- Lin, C. ve Liu, H., "Adsorption in a centrifugal field: basic dye adsorption by activated carbon," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 161-167, 2000.
- Lizama, C., Frer, J., Baeza, J., Mansila, H., "Optimized photodegradation of Reaktif Mavi 19 on TiO_2 and ZnO suspensions" *Catalysis Today*, **76**, 235-246, 2002.
- Malik, P.K., "Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid yellow 36," *Dyes and Pigments*, **56**, 239-249, 2003.
- Martinez, N. S. S. , Fernandez, S.F. Segura, X. F. Ve Ferrer, A.S. , Pre-Oxidation Of On Extremely Polluted Industrial Wastewater By The Feenton's Reagent. *J. Hazardous Materials*, **B 101**, 315-322 (2003).

- Önal, Y., “*Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot*”, *Journal of Hazardous Materials*,” **B137**, 1719-1728, 2006.
- Özcan , Y. Ve Ulusoy, E., “*Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği*, “ İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı :2557, No:39, 371-376, 1978.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, S. (2007), “Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reaktif Mavi 19”, *Journal of Hazardous Materials*, **140**, 173-179.
- Özcan, Y. ve Ulusoy, E., “*Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*,” İstanbul Üni. Yayınları, Sayı:2557, No.39, 371-376, 1978.
- Qada, E.N.E., Allen, S.J. ve Walker, G.M. (2008), “*Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons*,” *Chemical Engineering Journal*, 135, 174-184.
- Robinson, T. McMullon, G. Marchant, R. And Nigam, P. (2001) “*Remediation of dyes in textile effluent: A Critical review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative*”, *Bio- resource Technology*, **77**, 247–255.
- Santos, S.C.R. Vilar, V.J.P. ve Boaventura, R.A.R. “ *Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a Reaktif dye*”, In press, 2007.
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., and Parkin, G. F., *Chemistry for Environmental Engineering*, 5th ed., McGraw Hill, 2003.
- Seader, J.D. ve Henley, E.J., *Separation process principles*, John Willey and Sons, Inc., NewYork, USA, 1998.
- Sesionowski, j. , “*Synthesis of organic-inorganic hybrids via adsorption of dye on an aminosilone-functionalised silica*”, *Dyes and Pigments*, **55**, 133–141, 2002.
- Seyhan, M., *Organik Boyarmaddeler*, İbrahim Horoz Basımevi, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, 1946.

- Singh, K.P., Mohan, D., Sinha, S., Tondon, G.S. ve Gosh, D., "Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1965-1976, 2003.
- Şengül, F. , Endüstriyel Atıksuların Özellikleri Ve Arıtımı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları No:172, İkinci Baskı, İzmir, 1991
- Tan, I.A.W., Hameed, B.H. ve Ahmad, A.L., "Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon," *Chemical Engineering Journal*, **127**, 111-119, 2007.
- Tarasevich, Y.I., Aksenenko, E.V. ve Bondrenko, S.V., "Molecular static and gas chromatographic study of hydrocarbons adsorption on the modified layer silicates and silica in the Henry region, adsorption on new and modified inorganic sorbents, studies in surface science and catalysis," Vol.99 (Ed.:DABROWSKI, A., TERTYKH, V.A.), *Elsevier Science B.V.*, 1996.
- Tatlı, İ. A., "Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2003.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lin, M.C., Chien, S.F, Sun, H.F. ve Hsieh, M.F., "Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by $ZnCl_2$ activation," *Chemosphere*, 51-58, 2001.
- Tünay, O. , Kabdaslı, I. , Eremektar, G. Ve Orhon, D. , (1996) Color Removal From Textile Wastewaters, *Water Science And Technology*, **34** (11), 9 -16.
- Türk, H. ve Tay, T., *Tetrafenilporfininligantlar İçeren Polimerik Adsorbanların Hazırlanması ve Protein Ayrımında Kullanılmalarının Araştırılması*, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 021020, Eskişehir, Türkiye, 2005.

- Unkroth, A Wagner, V. Ve Sauerbrey, R. (1997) Laser – Assisted Potochemical Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, **35** (4), 335 – 356.
- Walter, J. , Adsorption theory, concepts, and models; adsorption thechnology (Ed: Sle, ko, F), marcel Dekker, INC. , New York And Basel, 1–7 (1985).
- Walter, J., *Adsorption Theory: Concepts and Models*, Adsorption Technology (Ed:Slejko, T.), NewYork, 1985.
- Wang, Y., Zhou, H., Yu, F., Shi, B. ve Tang, H., “Fractal adsorption characteristics of complex molecules on particles: a case study of dyes onto granular activated carbon,” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **299**, 224-231, 2007.
- Wood won, S., Choi, S. B., Yun, Y. S. (2006), “Performance ad mechanism in binding of Reaktif Turuncu 16 to various types of sludge”, 208-214.
- Yavuz, Y. , *Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektro Adsorpsiyonla Giderimi*, Yüksek Lisanstezi, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 1998.
- Yıldırım, E., “*Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi*”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2003.