

Granül Aktif Karbon İle Çözeltilen Boyar Madde Adsorpsiyonu

Aysun Aydın

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2009

Adsorption Of Dyestuff From Solution By Granular Activated Carbon

Aysun Aydın

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

July, 2009

Granül Aktif Karbon İle Çözültüden Boyar Madde Adsorpsiyonu

Aysun Aydın

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu

Temmuz 2009

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Aysun Aydın'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Granül Aktif Karbon İle Boyar Madde Adsorpsiyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. İlknur DEMİRAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatma TÛMSEK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Atıksulardan organik maddelerin uzaklaştırılması için en çok kullanılan arıtım tekniklerinden biri adsorpsiyondur. Bu amaçla kullanılan adsorbanlar aktif karbon, doğal ve sentetik zeolit, kil gibi maddeleri içerir.

Bu çalışmada granül aktif karbon üzerine boyanın adsorpsiyon davranışı pH, karıştırma zamanı ve boya derişimi gibi parametreler değiştirilerek çalışılmıştır.Kullanılan boyalar Pigment Yeşil, Reaktif Siyah ve Asit Oranj dır.Denge zamanı Pigment Yeşil için 30 dk, Reaktif Siyah ve Asit Oranj için 24 saat olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve genel izoterm eşitlikleri ile korele edilmiştir. Freundlich modelinin Langmuir modeline göre izoterm verilerine daha iyi uyduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Pigment Yeşil; Reaktif Siyah; Asit Oranj; Aktif Karbon; Adsorpsiyon

SUMMARY

One of the common treatment techniques for removal of organics and metals from wastewaters is adsorption. A variety of adsorbents used for this purpose include activated carbons, natural and synthetic zeolite, clay etc.

Adsorption behavior of dye onto the porous carbon was studied by varying the parameters such as pH, agitation time, dye concentration. Acidic pH was favourable for the adsorption of Pigment Green. The equilibrium time was determined for Pigment Green as 30 min., for Reactive Black and Acid Orange as 24 hours. Adsorption isotherms on activated carbon were determined and correlated with common isotherms equations. It was found that the Freundlich model appears to fit the isotherm data better than the Langmuir model.

Keywords: Pigment Green; Reactive Black; Acid Orange; Activated Carbon; Adsorption

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenerek, değerli fikirleri ile beni yönlendiren, ilgi ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Belgin KARBACAĞOĞLU ile deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve desteğini gördüğüm bölümümüzün tüm öğretim eleman ve yardımcılara saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerini ve yardımlarını benden esirgemeyen değerli dostlarım ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

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

Aysun AYDIN

Temmuz, 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2.ÇEVRE KİRLİLİĞİ	4
2.1. Çevre Kirliliğinin Tanımı Ve Nedenleri.....	4
2.2. Çevre Kirliliğinin Sınıflandırılması.....	5
2.2.1. Fiziksel kirlilik.....	5
2.2.2. Kimyasal kirlilik	6
2.2.3. Biyolojik kirlilik.	6
2.3. Çevre Kirliliğinin Çeşitleri	6
2.2.1. Hava kirliliği.	6
2.2.2. Toprak kirliliği.	7
2.2.3. Gürültü kirliliği.	7
2.2.4. Su kirliliği.	8
2.2.4.1. Akarsu kirlilik sınıfları.....	9
2.2.4.2. Yer altı suyu kirliliği.....	10
2.2.4.3. Göl kirliliği.	10
2.2.4.4. Deniz kirliliği.....	11

3. TEKSTİL ATIKSULARI.....	13
3.1. Tekstil Atıksularının Karakterizasyonu.....	14
3.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri.....	19
3.2.1. Fiziksel yöntemler.....	21
3.2.1.1. Membran sistemleri	21
3.2.1.2. İyon değişim sistemleri.....	22
3.2.1.3. Adsorpsiyon	22
3.2.2. Kimyasal yöntemler.....	23
3.2.2.1. Koagülasyon- flokülasyon.....	23
3.2.2.2. Yükseltgenme	23
3.2.3. Biyokimyasal yöntemler	27
3.2.4. Cucurbituril ile arıtım.	28
4. BOYA VE BOYAR MADDE	29
4.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	30
4.1.1. Anyonik fonksiyonel grup içeren boyar maddeler.	30
4.1.2. Katyonik grup içeren boyar maddeler	33
4.1.3. Aplikasyon öncesi kimyasal reaksiyon gerektiren boyar maddeler.....	33
4.1.4. Özel renklendirici sınıfları.....	35
4.2. Boyar Maddelerin Uygulanması.....	36
5. ADSORPSİYON.....	38
5.1. Adsorpsiyon Tanımı ve Tarihçesi	38
5.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	39
5.2.1. Fiziksel adsorpsiyon	38
5.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	40
5.3. Adsorban Çeşitleri.....	43
5.3.1. Killer	43
5.3.2. Zeolitler.....	44
5.3.3. Kitosan	44
5.3.4. Aktif karbon.....	46
5.4. Adsorbsiyon İzotermi.....	46
5.4.1. Langmuir izotermi	47

5.4.2. Freundlich izotermi.....	49
5.4.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermi.....	50
5.5. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi.....	50
5.5.1. I. Tip izoterm	52
5.5.2. II. Tip izoterm	52
5.5.3. III. Tip izoterm.....	52
5.5.4. IV. Tip izoterm	53
5.5.5. V. Tip izoterm.....	53
5.6. Adsorpsiyon Termodinamik Sabitlerinin Bulunması.....	53
6. AKTİF KARBON.....	55
6.1. Aktif Karbonun Tanımı ve Tarihçesi	55
6.2. Aktif Karbonun Özellikleri.....	57
6.2.1. Yüzey alanı	58
6.2.2. Gözenek yapısı.....	59
6.2.3. Molekül ve kristal yapısı.....	61
6.2.4. Kimyasal yapısı.....	63
6.3. Aktif Karbon Çeşitleri	64
6.3.1. Toz aktif karbon.....	64
6.3.2. Granül aktif karbon.....	64
6.3.3. Küresel aktif karbon.....	65
6.4. Aktif Karbon Aktivasyon Teknikleri.....	65
6.4.1. Kimyasal aktivasyon.....	65
6.4.2. Gaz aktivasyonu.....	66
7. LİTERATÜR TARAMASI	67
7.1. Aktif Karbon İle Yapılan Boyar Madde Giderim Çalışmaları	67
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	70
8.1. Kullanılan Boyaların Yapısal Özellikleri.....	70
8.2. Kullanılan Aktif Karbonun Yapısal Özellikleri	71
8.3. Kullanılan Kimyasalların Özellikleri	72
8.4. Analiz Yöntemi	72
8.5. Kinetik Deneyler	72

8.6. pH Etkisinin İncelendiği Deneysel Çalışmalar.....	73
8.7. Adsorban Miktarının Etkisinin İncelendiği Deneysel Çalışmalar	73
8.8. İzoterm Deneyleleri	73
8.9. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler	73
9. DENEY SONUÇLARI.....	75
9.1. Kinetik Çalışmalardan Elde Edilen Deney Sonuçları	75
9.2. Çözelti pH Değerinin Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları.....	78
9.3. Adsorban Miktarının İncelendiği Deney Sonuçları.....	81
9.4. Aktif Karbon İçin İzoterm Deneylelerinin Sonuçları.....	85
10. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI.....	90
10.1. Kinetik Çalışmalar.....	90
10.2. Başlangıç pH'ının Etkisi	90
10.3. Adsorban Miktarı Deneyleleri.....	91
10.4. İzoterm Deneyleleri.....	91
11. KAYNAKLAR.....	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1 Adsorban yüzey ile adsorplanan molekül arası uzaklık.....	42
5.2 Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arası ilişki.....	43
5.3 Adsorpsiyon izoterm grafikleri	51
6.1 Aktif karbonun TEM görüntüsü.....	59
6.2 Aktif karbonun gözenek yapısı	60
6.3 Grafit kristallerinin yapısı	62
6.4 Aktif karbonun yapısındaki fonksiyonel gruplar	63
9.1 Pigment Yeşil kinetik deneylerin sonuçları	76
9.2. Reaktif Siyah kinetik deneylerin sonuçları.....	77
9.3 Asit Oranj kinetik deneylerin sonuçları	78
9.4 Pigment Green adsorpsiyonuna pH etkisi.....	79
9.5 Reaktif Siyah adsorpsiyonuna pH etkisi.....	80
9.6 Asit Oranj adsorpsiyonuna pH etkisi.....	81
9.7 Pigment Yeşil adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	82
9.8 Reaktif Siyah adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	83
9.9 Asit Oranj adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	84
9.10 Pigment Yeşil için Langmuir izotermi.....	85
9.11 Pigment Yeşil için Freundlich izotermi.....	86
9.12 Reaktif Siyah için Langmuir izotermi.....	87
9.13 Reaktif Siyah için Freundlich izotermi.....	87
9.14 Asit Oranj için Langmuir izotermi.....	88
9.15 Asit Oranj için Freundlich izotermi.	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Farklı tekstil fabrikalarından kaynaklanan kirlilik yükü.....	15
3.2 Tipik bir tekstil fabrikasının kirlilik yükü.....	16
3.3 Tipik bir tekstil fabrikasının proseslerinde kullandığı ortalama su miktarı.....	17
3.4 Üç tekstil atıksuyunun ortalama özellikleri.....	18
3.5 Boyama proseslerinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar.....	20
6.1 Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler.....	58
9.1 Pigment Yeşil kinetik deneylerin sonuçları	75
9.2. Reaktif Siyah kinetik deneylerin sonuçları.....	76
9.3 Asit Oranj kinetik deneylerin sonuçları	77
9.4 Pigment Yeşil adsorpsiyonuna pH etkisi.....	78
9.5 Reaktif Siyah adsorpsiyonuna pH etkisi.....	79
9.6 Asit Oranj adsorpsiyonuna pH etkisi.....	80
9.7 Pigment Yeşil adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	82
9.8 Reaktif Siyah adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	83
9.9 Asit Oranj adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	84
9.10 Pigment Yeşil için İzoterm çalışmaları deney sonuçları.....	85
9.11 Reaktif Siyah için İzoterm çalışmaları deney sonuçları.....	86
9.12 Asit Oranj için İzoterm çalışmaları deney sonuçları.....	88

BÖLÜM 1

GİRİŞ

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).

Çevre kirlenmesi denilince genellikle hava, su ve toprağın kirlenmesi düşünülür. Bunlardan en kolay ve çabuk kirlenen kuşkusuz sudur. Çünkü her kirlenen şey genelde su ile yıkanarak temizlenir, bu da kirliliğin son mekanının su olması anlamına gelir. Havanın ve toprağın kirlilik bakımından zamanla kendi kendilerini yenilemeleri bir bakıma kirliliklerini suya vermelerine neden olur (Yaman, 2003).

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).

Türkiye'nin kullanılabilir toplam su potansiyeli 104,5 milyar m³/yıl olup, bu miktar akarsular, göller ve yer altı sularından oluşmaktadır. DPT tarafından (1985-1989) 5 yıllık kalkınma planında Türkiye'nin su ihtiyacı için ileriye dönem tahminleri yapılmıştır. Buna göre 1985 yılı esas alınarak, toplam tüketimin % 11,7'i içme ve kullanma, % 78,5'i tarımsal sulama ve % 9,9'u endüstride kullanılmaktadır.

İçinde bulunduğumuz yıllarda ve uzun vadeli kullanımlarda gereksinimleri karşılayacak kadar potansiyele sahibiz. Ancak Türkiye'de su tüketimi ülke genelinde

homojen olarak dağılmamaktadır. Ülke bütününde çekilen su sıkıntısının yanı sıra, yerel olarak su tüketiminde büyük farklılıklar görülmektedir.

Yer yer karşılaşılan içme ve kullanma suyu sıkıntıları, plansız ve yoğun yerleşmeler, su toplama havuzlarında yapılan kaçak yapılanmaların, büyük şehirlerdeki hızlı nüfus artışlarına paralel altyapı su temini çalışmalarının geride kalması ve yetersizliğinden kaynaklanmaktadır. Havzalar arası su aktarmaları yeni su depolamaları ile su sıkıntıları giderilebilecektir.

Su konusunda asıl sorun suların hızlı bir tempo ile kirlenmesi ve içme ve kullanmaya elverişli temiz su kaynaklarının bulunmasındaki güçlüklerden kaynaklanmaktadır. Aslında Türkiye su potansiyeli açısından dünyadaki zengin ülkeler arasında yer almamakla birlikte fakir de sayılamaz. Ancak Türkiye'de akarsu akımlarının düzensiz oluşu, kış ve yaz mevsimleri anasında büyük debi değişikliklerine yol açmakta ve bu potansiyelin iyi değerlendirilememesine sebep olmaktadır. Yazın akarsularımızın önemli bir kısmı tamamen kurumakta ve büyük maddi hasarlara sebep olmaktadır (Yaman, 2003).

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 (Erkut , 2008).

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boyarmaddelerin (Pigment Yeşil, Reaktif Siyah ve Asit Oranj) çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderilebilirliğini incelemektir. Adsorban olarak ticari granül aktif karbon kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge zamanının belirlemek için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca başlangıç pH'ının, başlangıç boyarmadde derişiminin, sıcaklığın ve adsorban miktarının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermlerine uydurularak adsorpsiyon sabitleri elde edilmiştir.

BÖLÜM 2

ÇEVRE KİRLİLİĞİ

2.1. Çevre Kirliliğinin Tanımı ve Nedenleri

Çevre; dünya üzerinde yaşamını sürdüren canlılarının hayatları boyunca ilişkilerini sürdürdüğü dış ortamdır. Diğer bir deyişle Ekosistem olarak tanımlanabilir. Hava, su ve toprak bu çevrenin fiziksel unsurlarını, insan, hayvan, bitki ve diğer mikroorganizmalar ise biyolojik unsurlarını teşkil etmektedir. Doğanın temel fiziksel unsurları olan, hava, su ve toprak üzerinde olumsuz etkilerin oluşması ile ortaya çıkan ve canlı öğelerin hayati aktivitelerini olumsuz yönde etkileyen cansız çevre öğeleri üzerinde yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayına "Çevre Kirliliği" adı verilmektedir (Yaman, 2003).

Çeşitli kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi çevre kirliliği oluşmasına neden olmaktadır. Hızla artan dünya nüfusunun ihtiyaçlarının karşılanması için teknolojinin gelişmesine bağlı olarak endüstrileşmenin de artması gerekmektedir. Bu artış beraberinde var olan doğal kaynakların hızla tükenmesine neden olmaktadır.

Çevre Kirliliğinin nedenleri:

- Hızlı nüfus artışı,
- Plansız kentleşme,
- Plansız endüstrileşme
- Doğal kaynakların hoyratça kullanılması olarak sayılabilir.

Son yıllarda teknoloji ve sanayinin hızla gelişmesi, çevre sorunlarının da artmasına sebep olmuştur. Artan nüfusla birlikte devreye giren altyapılar, faaliyete geçtikleri

günde bile yetersiz kalmaktadır. Bu plansız endüstrileşme ve sağlıksız kentleşme, nükleer denemeler, bölgesel savaşlar, verimi artırmak amacıyla tarımda kimyasal maddelerin bilinçsizce kullanılmasıyla birlikte, gerekli çevresel önlemler alınmadan ve arıtma tesisleri kurulmadan yoğun üretime geçen sanayi tesisleri, çevre kirliliğini tehlikeli boyutlara çıkarmıştır. Yapılan araştırmalar Dünyadaki mevcut çevre kirliliğinin % 50 'sinin, son 35 yılda meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Hızlı nüfus artışı, çevre sorunlarına önemli bir kaynak teşkil etmektedir. Türkiye, OECD ülkeleri arasında en yüksek nüfus artış oranına sahiptir (Yaman, 2003).

Birleşmiş milletlerin yaptığı nüfus tahminlerine göre, Türkiye nüfusunun 2025 yılında 92 milyona yükselmesi beklenmektedir. Bu durum ülkemizin bugün olduğu kadar, gelecekte de çevre sorunları ile karşılaşacağına bir göstergesidir.

2.2. Çevre Kirliliğinin Sınıflandırılması

Çevrenin temel unsurlarından olan doğa, kendine has fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir. Bu özellikler dikkate alındığında çevre kirliliği şu bölümlere ayrılır:

2.2.1. Fiziksel Kirlenme

Çevreyi meydana getiren toprak, su ve havanın fiziksel özelliklerinin tamamının veya bir kısmının insan, hayvan ve bitki sağlığını tehdit edecek, olumsuz yönde etkileyecek biçimde bozulması olayıdır. Üretimde bulunan çeşitli fabrikaların atıklarının akarsu ve göllere boşaltılması, doğal erozyon ile toprakların göl ve denizlere taşınması açık kahverenginden, kırmızı siyaha kadar değişen renk almasına neden olmaktadır. Bu olay suların fiziksel kirlenmesidir (Muslu, 2001).

2.2.2. Kimyasal Kirlenme

Doğal çevreyi oluşturan toprak, su ve havanın kimyasal özelliklerinin canlıların hayati faaliyetlerini ve aktivitelerini olumsuz yönde etkileyecek biçimde bozulmasıdır. Örneğin; çeşitli fabrika katı ve sıvı atıklarının verimli tarım arazilerine veya akarsu ve nehirlerle boşaltılması söz konusu tarım topraklarının, akarsu ve göllerinin zararlı ağır metallerle kirlenerek kimyasal kirlenmeye maruz kaldığını gösterir (Muslu,2001).

2.2.3. Biyolojik Kirlenme

Doğal ortamı oluşturan toprak, hava ve suyun çeşitli mikroorganizmalarla kirlenmesi ve dolayısıyla mikrobiyolojik yapının bozulması mikrobiyal kirlenmeyi, aynı ortamların mikroorganizmalarla kirlenmesi ise biyolojik kirlenmeyi tanımlar. Örneğin, tarım alanlarının kanalizasyon suyu ile sulanması veya kanalizasyon sularının akarsu, göl ve denizlere boşaltılması ile kanalizasyon sularında bulunan hastalık yapıcı mikroorganizmalar toprağa, suya ve atmosfere geçerek bu ortamların mikrobiyolojik kirlenmesine yol açar (Yaman, 2003).

2.3. Çevre Kirliliğinin Çeşitleri

Başlıca kirlilik çeşitleri ise şunlardır: Hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği olarak sınıflandırılabilir.

2.3.1. Hava Kirliliği

Atmosferde toz, duman, gaz, koku ve saf olmayan su buharı şeklinde bulunabilecek kirleticilerin, insanlar ve diğer canlılar ile eşyaya zarar verebilecek miktarlara yükselmesi, “Hava Kirliliği” olarak nitelenmektedir. Havayı kirleten maddelerin sınır değerleri (havada zararlı olmayacak derecedeki en yüksek değerleri),

her ülkenin ilgili kuruluşları tarafından yönetmeliklerle belirlenir. Kirletici maddelerin niteliğine göre, canlılara vereceği zarar şekil ve dereceleri de değişir. Hava kirliliğine karşı alınabilecek önlemler, kirlilik kaynağına göre (fabrika, termik santral, konutlar, taşıt araçları) çok çeşitlidir (Muslu, 2001).

2.3.2. Toprak Kirliliği

Toprağın verim gücünü düşürecek, optimum toprak özelliklerini bozacak her türlü teknik ve ekolojik baskılar ve olaylar, toprak kirliliği veya toprak kirlenmesi olarak nitelenir. Toprak kirlenmesi, hava ve suları kirleten maddeler tarafından meydana getirilir. Örneğin, kükürtdioksit oranı yüksek olan bir atmosfer tabakasından geçen yağmur damlacıkları asit yağışları halinde toprağa gelir. Toprak içine giren bu asitli sular ağaç köklerini, bitkisel ve hayvansal toprak canlılarını zarara uğratar. Toprağın reaksiyonunu etkileyerek besin maddesi dengesini bozar, taban sularını içilmez hale getirir. Aynı şekilde çöp yığınlarından toprağa sızan sular, kirli sulama suları, gübre çözeltileri, radyoaktif maddeler, uçucu küller, toprağı kirleten madde ve kaynaklardır. Toprak kirliliğini önlemek için çok çeşitli teknik, ekolojik ve hukuksal önlemler alınır (Ağca, 1998).

2.3.3. Gürültü Kirliliği

İnsanlar üzerinde olumsuz etki yapan ve hoşla gitmeyen seslere gürültü denir. Özellikle büyük kentlerimizde gürültü yoğunlukları oldukça yüksek seviyede olup, Dünya Sağlık Örgütü'nce belirlenen ölçülerin üzerindedir. Kent gürültüsünü artıran sebeplerin başında trafiğin yoğun olması, sürücülerin yersiz ve zamansız klakson çalmaları ve belediye hudutları içerisinde bulunan endüstri ölgelerinden çıkan gürültüler gelmektedir. Meskenlerde ise televizyon ve müzik aletlerinden çıkan yüksek sesler, zamansız yapılan bakım ve onarımlar ile bazı işyerlerinden kaynaklanan gürültüler insanların işitme sağlığını ve algılamasını olumsuz yönde etkilemekte, fizyolojik ve psikolojik dengesini bozmakta, iş verimini azaltmaktadır (Yaman ,2003)

2.3.4. Su Kirliliği

Su kirliliği, istenmeyen zararlı maddelerin, suyun niteliğini ölçülebilecek oranda bozmalarını sağlayacak miktar ve yoğunlukta suya karışma olayıdır. Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler ve maddeler su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklardır. Bunların hepsi doğrudan doğruya veya dolaylı olarak canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir. Suların kirlenmesine karşı alınabilecek önlemler iki grupta toplanabilir:

- 1- Su kullanımında tasarruf sağlayacak önlemler
- 2- Suları temizleyen teknik önlemler.

Gerçekte sanayinin çevre üzerindeki olumsuz rolü belki diğer tüm faktörlerden çok daha fazladır. Ülkemizde özellikle sanayi kuruluşlarının sıvı atıkları ile su kirliliğine ve dolaylı olarak yine su kirliliğine bağlı, toprak ve bitki örtüsü üzerinde aşırı kirlenmelere neden olduğu ve hızlı bir şekilde çevrenin tahribine yol açtığı bilinmektedir.

Ayrıca sanayileşme hareketleri ile şehirlere göç olayı da başlamış ve bu durum yine hızlı ve düzensiz kentleşmeye sebep olmuştur.

Ülkemizde su kirliliğine etki eden unsurlar;

1. Sanayileşme
2. Şehirleşme
3. Nüfus artışı
4. Zirai mücadele ilaçları (Pestisid) ve kimyasal gübreler olarak gruplandırılabilir.

Ülkemizde su kirliliğine etki eden unsurlar; sanayileşme, kentleşme, nüfus artışı, zirai mücadele ilaçları ve kimyasal gübreler olarak gruplandırılabilir. Sanayinin çevre üzerindeki olumsuz etkisi diğer faktörlerden çok daha fazladır. Sanayi kuruluşlarının sıvı atıkları ile su kirliliğine ve dolaylı olarak da yine su kirliliğine bağlı, toprak ve bitki

örtüsü üzerinde aşırı kirlenmelere neden olduğu ve doğa tahribine yol açtığı bilinmektedir. Ayrıca sanayileşme hareketleri ile kente göç olayı da başlamış ve bu durum yine hızlı ve düzensiz yapılaşmaya sebep olmaktadır.

Zirai mücadele için kullanılan ilaçlamalarda havadaki ilaç zerrecilerinin rüzgarla sulara taşınması veya pestisid üretimi yapan fabrika atıklarının durgun veya akarsulara boşaltılması sonucunda su kaynaklarımız pestisidlerle kirlenmektedir. Diğer yandan, kimyasal gübrelerin bilinçsizce ve aşırı kullanımı da zaman içinde toprağı çoraklaştırmakta ve yine doğal çevrim ile gerek su kirlenmesi ve gerekse diğer etkileri ile olumsuzluklar yaratmaktadır. Alıcı ortamlara göre su kirliliğı dörde ayrılır ([http1](#)).

2.3.4.1. Akarsu Kirlilik Sınıfları

Sağlıklı temiz bir akarsuda bitki ve hayvan gelişimiyle ilgili olarak ekolojik bir denge bulunduğu bilinen bir gerçektir. Evsel, endüstriyel ve tarımsal kirlenme bu dengenin değışmesine neden olur. Akarsuya verilen kirleticilerin seyreltilmesi ve taşıma üzerinde sonuç açısından önemli bir etken, akarsuyun debisidir. Yani bir akarsuyun debisi suyun kalitesi ve kirlilik toleransı açısından oldukça önemlidir. Su Kirliliğı Kontrol Yönetmeliğı'ne göre kıtaiçi yüzeysel su kategorisine göre akarsular, 4 ana sınıfa ayrılmıştır. Buna göre;

I.Sınıf : Yüksek kaliteli su,

II.Sınıf : Az kirlenmiş su,

III. Sınıf : Kirli su,

IV.Sınıf : Çok kirlenmiş su olarak tanımlanmaktadır.

2.3.4.2. Yeraltı suyu kirliliği

Yeraltı suyunun kirlenmesi ve derecesinin ülkeden ülkeye ve yerel olarak önemli değişiklikler gösterebilmesine karşılık, kirlenmenin temel nedenlerini büyük başlıklar altında toplamak mümkündür. Yeraltı suyunun kirlenmesinin en belirgin nedeni kentsel ve endüstriyel atıkların çevreye verildikten sonra iklim durumuna, toprağın yapısına ve zamana bağlı olarak yeraltı suyuna taşınır. Yeraltı sularının kirlenmesinin diğer önemli nedenlerinden birisi de tarım ilaçları ve gübrelerin bilinçsiz kullanımı ile evsel atıkların doğrudan toprağa verilmesidir.

Ülkemizde en önemli yeraltı suyu kirlenme nedenlerinden biri, evsel atıkların doğrudan toprağa verilmesidir. Deterjan gibi parçalanmaya karşı dayanıklı bileşikler yeraltı suyuna ulaşarak içme suyu açısından sorun yaratabilmektedir. Gerçekten de ülkemizde bazı yeraltı suyu örneklerinde önemli miktarlarda deterjan bileşikleri bulunmuştur. Yeraltı suyu kalitesinde bozulmaya yol açan tarımsal faaliyetler ise pestisit ve gübre kullanımı ile hayvan atıklarının atılmasıdır ([http 1](#)).

2.3.4.3. Göl Kirliliği

Bir gölün anaerobik hale geçmesinde, gölün asimilasyon kapasitesinin önemi çok büyüktür. İkincil kirlenme adı da verilen ötrofikasyon ise, göllerde fosforca zengin olan evsel atıksular, tarımsal drenaj suları ve bazı endüstriyel atıksuların gölde beslenmeyi artırarak fotosentezle aşırı alg üremesine ve organik madde miktarının artmasına neden olmasından dolayı birtakım kimyasal değişiklikler meydana gelir. Sudaki azot ve fosfor konsantrasyonlarına göre göller 3 sınıfa ayrılır. Azot ve fosfor konsantrasyonlarının belirli sınırların üzerine çıkması sonucunda hızlandığı göllere “ötrofik”, fosfor ve azot konsantrasyonlarının ve üretimin düşük olduğu göllere “oligotrofik”, bu iki sınır durum arasındaki göllere ise “mezotrofik” adı verilir ([http1](#)).

2.3.4.4. Deniz Kirliliği

Deniz kirlenmesi; deniz ekosistemine zarar veren, insan sağlığını bozan, balıkcılık da dahil olmak üzere, denizlerdeki faaliyetleri engelleyen, denizin kullanım kalitesini etkileyen ve değerini azaltan madde veya enerjinin insanlar tarafından deniz ortamına doğrudan veya dolaylı olarak bırakılması olarak tanımlanabilir. Denizlerimizde canlı yaşamının sayıca ve türce giderek azalması, kentsel, endüstriyel ve tarımsal atıklardan kaynaklanan deniz kirliliğinin artması kıyısal yapılaşmanın büyümesi ve aşırı avlanmanın önemli sonucudur. Çeşitli yollardan meydana gelen deniz kirliliği, doğal kaynakların sürdürülebilirliği ve insanların geleceği bakımından büyük önem arz etmektedir.

Üç tarafı denizlerle çevrili ülkemizde, tüm dünyada olduğu gibi, deniz kirliliği ve kıyılar ile ilgili sorunlar ayrı bir önem taşımaktadır. Sanayi, deniz taşımacılığı, şehirleşme, turizm ve atıkların boşaltılmasının yanısıra oluşan deniz kazaları ile de her geçen gün denizlerimiz daha hızlı kirlenmeye başlamıştır (Muslu, 2001).

Denizlerin kullanım alanlarında birisi, kirlilik veren deşarjlar için bir alıcı ortam olarak kullanılmasıdır. Bu kirlilik deniz kıyısındaki yerleşim yerleri ve endüstrilerden doğrudan verilebildiği gibi akarsular, yağmur suları ve hava kirliliği ile de daha uzak bölgelere taşıma yoluyla verilebilir. Bunun yanında endüstriyel olarak petrol ve petrol türevlerinin yaygın bir şekilde üretilip kullanılması, kullanım sonucu yapılan deşarjlar, deniz taşıması ve kazalar denizlerin kirlenmesinde önemli rol oynar.

Deniz kirliliği, insan tarafından doğrudan veya dolaylı olarak deniz çevresine bırakılan madde (atıklar dahil) ve enerji anlamına gelmektedir. Denizdeki biyolojik hayatın verimliliği ve sürekliliği suda oksijen ve ısı miktarı ile su ısısına bağlıdır. Bu üç fiziki kısmı belirleyen en kritik kısım ise yüzeyin ilk milimetreleridir. Bu bölgenin önemini şu şekilde açıklayabiliriz (Yaman, 2003).

Suda oksijenin büyük çoğunluğu direkt olarak atmosferden gelir. Atmosferdeki oksijen miktarının sudan daha fazla olması nedeni ile yavaş yavaş atmosferdeki oksijen

deniz suyu içinde çözülür ve akıntılar sayesinde denizin farklı derinliklerine dağılır. Bu atmosfer ile deniz arasındaki oksijen değişimi ise deniz yüzeyinde gerçekleşir.

Sudaki besin zincirinin en alt tabakası olan zooplanktonlar ve fitoplanktonlar fotosentez ile beslenir. Fotosentez için en gerekli öğelerden birisi ise güneş ışığıdır. Denize giren güneş ışığının önüne ne kadar az bariyer çıkarsa, güneş ışığı daha derine inebilir. Yani deniz yüzeyi ne kadar berrak ve temiz ise güneş ışığı da o kadar derin bölgeye ulaşabilir .

Deniz suyu sıcaklığı da eko-denge açısından çok önemli bir unsurdur. Deniz suyu ısısını hem güneş ışığından hem de atmosferden alır. Atmosferle temas eden deniz yüzeyi atmosferin ısısını emer. Bu ısı alışverişinin miktarı ise deniz yüzeyinin ilk milimetrelerindeki temizliğe bağlıdır. Denizlerdeki kirlenme en yoğun deniz yüzeyinde görülür. Yukarıda açıklanan nedenlerle bu bölgede görülen aşırı kirlenme denizlerin soğuma kapasitesini zayıflatmakta, hava ve güneş ile temas etmeyen denizde eko-denge bozulmaktadır. Böylece denizlerin gelecekteki potansiyeli yitirilmektedir. Bunların sonucu; yaşam kaynakları zarar görmekte, insan sağlığı tehdit edilmekte, balıkçılık gibi deniz faaliyetleri etkilenmekte, kullanılan deniz suyunun kalitesi bozulmakta ve deniz canlı türleri azalmaktadır ([http1](#)).

BÖLÜM 3

TEKSTİL ATIKSULARI

Tekstil atıksularının en belirgin özelliği renkleridir. Kullanılan boyarmaddenin tipine bağlı olarak tekstil atıksularının rengi, baskınlıklarına göre, kırmızı, kahve, mavi, mor yada siyah olabilir. Tekstil atıksuları günden güne renk değiştirir; hatta bazen boyama sürecinde kullanılan boyar madde gün içinde birkaç kez değiştiğinden tekstil atıksuyu da değiştirir. Renk değişimleri aynı zamanda tekstil atıksularının KOİ'si üzerinde de dalgalanmalara neden olur. Böyle boyar maddece zengin sular arıtılmadan deşarj edilirse, alıcı ortam ekosisteminde olumsuz etkiler oluşturur. (Yavuz ,1998)

Tekstil, deri ve boya endüstrisi gibi farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksular potansiyel kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik bileşikleri içermektedirler. Hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir (Birgül vd.,2007).

Türkiye son yirmi yıl içinde tekstil boyama ve apreleme endüstrisinde önemli bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boyalarla yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılmayan atıksular ortaya çıkmıştır . Boyama, diğer tekstil prosesleri olan hazırlama, yıkama ve aprelemeye nazaran oldukça fazla miktarda su ve kimyasal madde tüketen bir procestir. Boyama işleminden gelen atıksuların içerisinde önemli miktarda boya banyo kalıntıları ve fikse olmamış boyarmaddeler bulunmaktadır . Boyama sırasında kullanılan birçok kimyasal madde, kalıcı ve biyolojik olarak ayrışmasının zor olması nedeniyle biyolojik ve fizikokimyasal (adsorpsiyon, koagülasyon ve çöktürme) arıtma proseslerine karşı dirençli olup bu tip arıtma yöntemleri ile giderilememektedir. Ayrıca, eğer yeteri kadar arıtılmazlarsa, bu tür kimyasal maddeleri içeren atıksular sadece kentsel kanalizasyon sistemlerinin ya da

ikincil arıtma ünitelerinin performansının inhibe olmasına neden olmakla kalmaz alıcı ortamdaki sucul yaşamın olumsuz yönde etkilenmesine ve estetik açıdan problemlerin oluşmasına neden olurlar (Birgül vd., 2007).

Sonuç olarak boyalı atıksuların etkili ve uygun yöntemlerle arıtılması tekstil sektörü için önemli bir konu olup deşarj standartları ile ilgili olarak konulan kısıtlamalar da günden güne daha katı hale gelmektedir.

3.1. Tekstil Atıksularının Karakterizasyonu

Tekstil atıksuları, içerdikleri boyar maddeler ve çok sayıda kimysallardan dolayı oldukça değişken olabilir. Genel olarak ürün türü ve buna bağlı olarak kullanılan ham maddeler uygulanacak arıtma yöntemini belirlemede en önemli faktörlerdir. Bundan dolayıda herhangi bir tekstil atıksuyu arıtımında detaylı bir karakterizasyon çalışması son derece büyük önem taşımaktadır (Başbüyük vd., 1998).

Pamuklu tekstil endüstrisinde, üretim sırasında oldukça fazla miktarda su kullanılmakta, bu nedenle oluşan atık suyun debisi çok yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Yüksek miktarda organik kirlilik ve renk içeren atık sular haşıl sökme, pişirme, ağartma, nötralizasyon, basma ve yıkama işlemleri sonucunda oluşmaktadır. Boyama, basma ve yıkama işlemlerinin sonucunda oluşan organik kirlilik, toplam kirliliğin yaklaşık %30'unu oluşturmaktadır (Arık ,2005).

Tekstil fabrikalarında kullanılan hammaddelere göre tekstil atıksuyunun karakterizasyonu değişkenlik gösterir. Çizelge 3.1'de farklı tekstil fabrikalarından kaynaklanan kirlilik yükünü göstermektedir.

Çizelge 3.1. Farklı Tekstil Fabrikalarından Kaynaklanan Kirlilik Yükü (Başbüyük vd.,1998)

PARAMETRE	1	2	3	4	5	6	7
BOİ/ KOİ	0,2	0,29	0,35	0,54	0,35	0,3	0,31
BOİ (mg/l)	6000	300	350	650	350	300	250
AKM (mg/l)	8000	130	200	300	300	120	75
KOİ (mg/l)	30000	1040	1000	1200	1000	1000	800
Yağ ve Gres (mg/l)	5500	-	-	14	53	-	-
Toplam Krom (mg/l)	0.05	4	0.014	0,04	0,05	0,42	0,27
Fenol (mg/l)	1,5	0,5	-	0,04	0,24	0,13	0,12
Sülfid (mg/l)	0,2	0,12	8	3	0,2	0,14	0,09
Renk (ADMI)	2000	1000	-	325	400	600	600
pH	8	7	10	10	8	8	11
Sıcaklık (° C)	28	62	21	37	39	20	38
Su Kullanımı (l/kg)	36	33	13	113	150	69	150

1-Ham yün yıkama , 2- İplik ve kumaş üretimi, 3- Yün işleme, 4- Dokuma kumaş işleme 5- Kumaş örgü bitirme, 6- Halı üretimi, 7- İplik boyama bitirme işlemi

Tekstil atıksularının rengi prosesde kullanılan boyanın rengine göre saat başı yada günlük değişiklik gösterebilir. Bu renkteki değişim aynı zamanda atıksuyun KOİ içerğinde de dalgalanmalara yol açabilir. Bununla birlikte boyarmaddeler atıksuyun bileşiminde büyük yer kaplamazlar. Örneğin bu atıksular yüksek miktarda inorganik tuzlarda içerirler. İngilterede yapılan bir çalışmada KOİ yükünün %90 ının haşıl sökme, yıkama ve ağartmadan kaynaklandığını ortaya koymuştur. Tekstil atıksuları oldukça yüksek miktarda nişasta, karboksi metil selüloz ve az miktarda polivinil alkol içerir. Bunlar atıksu sistemine girer ve atıksuyun KOİ'sini artırır. Çizelge 3.2 tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükünü göstermektedir (Başbüyük vd.,1998).

Çizelge 3.2. Tipik Bir Tekstil Fabrikasının Yıllık Kirlilik Yüğü (Başbüyük vd.,1998)

Atık Kaynağı	KOİ (ton/yıl)	%
Haşıl sökme ve yıkama	164	86,6
İndirgeyici maddeler	8	4,2
Deterjanlar ve ıslatıcılar	7	3,7
Son işlemler	5	2,6
Organik asitler	3	1,6
Boyalar ve parlaticılar	2,5	1,3

Bir tekstil fabrikasının proseslerinde kullandığı ortalama pratik su miktarı Çizelge 3.3’de gösterilmiştir.

Tekstil endüstrisinden alıcı ortama verilen boyama atıkları alıcı suyun renginin değişmesine, boyalı hale gelmesine neden olur. Kullanılan boyaya göre bitki ve hayvan yaşamı üzerinde toksik etki yaparlar, nehrin kendi kendini arıtma kapasitesini (özümleme kapasitesi) engellerler (Yavuz, 1998).

Tekstil atıksularındaki büyük pH dalgalanmaları diğer önemli dezavantajlarından birisidir. pH değişimi, öncelikle boyama sürecinde farklı tiplerde boyar madde kullanımından kaynaklanır. Atıksuyun pH’ı 2’den 12’yi aşan değerlere kadar değişebilir. Böylesine büyük pH değişimi, özellikle aktif çamur ve kimyasal arıtım süreçlerinin oldukça kısıtlı pH değerleri nedeniyle önemli bir sorundur. Bu nedenle uygun pH ayarlaması tekstil atıksuları arıtım süreçlerinde gerekli bir parça haline gelmiştir (Lin and Peng 1994).

Çizelge 3.3. Bir tekstil fabrikasının proseslerinde kullandığı ortalama pratik su miktarı (Arık, 2005)

PROSES	SU KULLANIMI (m³/ton ürün)
Haşılama	0,5-8
Haşıl Sökme	2,5-20
Yıkama (Pişirme)	23-42
Merserizasyon	17-300
Ağartma	2,5-125
Hidrojen Peroksit (dokunmuş mamul)	17
Sodyum Hipoklorit (dokunmuş mamul)	80
Boyama	17
Direkt (dokunmuş mamul)	40-250
Direkt (örgü mamul)	250
İnkişaf (dokunmuş mamul)	40
İnkişaf (örgü mamul)	250
Küp (dokunmuş mamul)	40
Küp (örgü mamul)	250
Kükürtlü (dokunmuş mamul)	40
Kükürtlü (örgü mamul)	250
Naftol (örgü mamul)	40
Naftol (örgü mamul)	250
Reaktif (dokunmuş mamul)	40
Reaktif (örgü mamul)	250
Baskı	1,25-30
Pigment (dokunmuş mamul)	12,5
Pigment (örgü mamul)	12,5
Küp boya (dokunmuş mamul)	30
Küp boya (örgü mamul)	30
Apresaj	12,5

Endüstriyel atıksuların bir çoğuna kıyasla tekstil atıksularının sıcaklığı yüksektir. Boyama sürecinde, değişik basamaklarda sıcaklığı 90C'ye kadar varan yıkama suları kullanılır. Tekstil atıksularının ~ 40°C'ye kadar varan sıcaklığı, bu yıkama sularının bir sonucudur. Yüksek sıcaklık, direkt boyama sürecinden gelen tekstil atıksularının arıtımını gerçekleştirilemez hale getirir ve bu nedenle 30°C veya daha düşük sıcaklıkta ön ısı giderimi gerekir.

pH, BOİ, toplam katılar ve üretilen atıksu miktarı bir süreçten diğerine büyük farklılık göstermesine karşın, bu atıksuların dengeleme tankında karıştırılması ile

fiziksel ve kimyasal özellikler açısından daha kararlı atıksu elde edilebilir. Genel olarak tekstil atıksuları, KOİ içeriği ve renk yoğunluklarına göre 3 sınıfa ayrılabilir: yüksek, orta ve düşük şiddette atıksular. Yüksek şiddetli atıksular 1600 mg/L'nin üzerinde KOİ derişimi ve çok düşük ışık geçirgenliğine sahip, koyu renkli sulardır. Orta şiddetli atıksular 800-1600 mg/L KOİ içerirken, düşük şiddetli atıksuyun KOİ içeriği <800 mg/L'dir. Çizelge 3.4'de bu üç tekstil atıksuyunun ortalama özellikleri gösterilmiştir. Atıksuyun rengi, yoğunluk açısından, bu üç sınıflandırmayla doğru orantılı olarak değişir. Ancak, bazı durumlarda düşük ya da orta şiddetli kirli atıksu çok koyu renge sahip olabilir. Bu atıksuların arıtımındaki zorluk derecesi, bağıl kirlilik derecesiyle yakından ilgilidir. Genel olarak tekstil atıksularının pek çoğunun orta ve düşük şiddette kirli atıksu sınıfına girdiği söylenebilir (Lin and Peng 1994).

Çizelge 3.4. Üç Tekstil Atıksuyunun Ortalama Özellikleri (Lin and Peng 1994)

Tip	BOİ (mg/L)	KOİ (mg/L)	pH	Askıda Katı Madde (mg/L)	Sıcaklık (° C)	Yağ (mg/L)	İletkenlik (µS)
Yüksek Şiddetli	500	1500	10	250	28	50	2900
Orta Şiddetli	270	970	9	137	28	21	2500
Düşük Şiddetli	100	460	10	91	31	10	2100

Tekstil atıksularında bulunan ve kükürtlü maddelerin kullanımından oluşan sülfür bileşikleri özellikle beton borular üzerinde zararlı etki yapar. 300 mg/L'nin üzerindeki sülfat derişimleri, beton kanalizasyon borularında korozyona yol açarlar. Ayrıca, yünlü tekstil atıklarında bulunan yağların ve sabunların bozunmasından oluşan yağ asitlerinin de kanalizasyon kanallarında korozyon etkisi vardır (Şengül, 1991).

Ülkemizde atıksu rengi hakkında yasal düzenleme henüz yapılmamıştır. TS 11825 standardı pamuklu tekstil endüstrisi, TS 11826 standardı yünlü tekstil atıksu sınır değerlerini belirler ancak renk için bir sınırlama henüz bulunmamaktadır. Pek çok gelişmiş ülkede sınırlamalar vardır; örneğin Almanya'da renk için sarı-kırmızı ve mavi renk bölgeleri olarak 436-525-620 nm'de sırasıyla 7-5-3 m⁻¹ spektral absorpsiyon

limitleri getirilmiştir. İngiltere’de ise 400-700 nm arasında 50 nm aralıklarla limit değerler konulmuştur ve değerler bölgelere göre değişmektedir (Eren vd., 2007)

3.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Türkiye son yirmi yıl içinde tekstil boyama ve apreleme endüstrisinde önemli bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boyalarla yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılmayan atıksular ortaya çıkmıştır (Correia et. al ,1994, Easton 1995).

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 3.2.1.’de listelenmiştir. Çizelge 3.2.1, boyama prosesi çıkış sularında boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin de bulunacağını göstermektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Çizelge 3.5 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 Nonyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside Edici Maddeler	Hidrojen Peroksit Sodyum Nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici Maddeler	Sodyum Hidro Sülfid Sodyum Sülfid	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil Fenoller Klorlu Benzenler	Adsorpsiyonun artırılması

Üretim süreci içinde oluşan kirliliğin azaltılması üretim prosesinin en iyi şekilde kullanılması ile sağlanır. Çok kirli sularla, az kirli suların birbirinden ayrılması gerekir. Az kirli sular doğrudan kanala ya da ortama deşarj edilebilir. Çok kirli sular ise ayrı arıtmaya alınır. Bu işlem atık su hacmini azaltmaya yarar. Atık sudaki kirlilik konsantrasyonunu azaltmak için üretim sırasında, işlev açısından birbirinin yerini tutabilen ancak daha az kirlilik oluşturacak maddeler kullanılabilir. Bazik ve asidik atık

sular birbirleri karıştırılarak nötralizasyon sağlanabilir. Bu nötralizasyon aynı zamanda kısmi bir floklaşmada oluşturabilir. Renkli boyahane atıkları, ağartma işlemi atıkları ile karıştırılarak belirli ölçüde renk giderimi sağlanabilir.

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

3.2.1. Fiziksel yöntemler

3.2.1.1. Membran sistemleri

Membran sistemlerinin hali hazırda atıksudan boyayı uzaklaştırmada, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi çok iyi avantajları vardır. Hali hazırda bir takım membran firmalarının özellikle boyar maddelerin giderilmesi üzerine yoğunlaştıkları görülmektedir. Böyle bir sistemin kendisini kısa sürede amorti edebileceği belirtilmektedir. Halen Avrupa'da bu tarz çalışan sistemlerin olduğu belirtilmektedir.

Şu anda ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri olarak ultrafiltrasyon, ters ozmoz , gaz ayırma ve elektrodializ sayılabilir. Bu teknolojiler 1980 lerde vat, indigo boyar maddelerin geri kazanımı amacıyla ABD 'de kullanılmaya başlanmıştır.

Membran sistemleri kullanıldığı zaman ortaya çıkan oldukça önemli bir konu ise membranlarda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılmasıdır. Bu sistemin sanayide kullanılabilmesi için membran sisteminin ve membranda yoğunlaşan maddenin arıtımının beraber sunulması gerekmektedir.(Başbüyük vd., 1998)

3.2.1.3. İyon değişim sistemleri

Boyama işlemleri sırasında özellikle boyalar, liflere kovalent bağlarla tutundukları için bunlar, adsorpsiyon gibi basit yöntemlerle uzaklaştırılmamaktadırlar. Ayrıca selüloz gibi adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbanlar için rejenerasyon gerçekleştirilememektedir. Bu boya 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 yöntemi dezavantajlarıdır. Yöntemin avantajları ise, rejenerasyondan dolayı adsorban kaybının olmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin bir şekilde giderilebilmesidir (Erdem, 2004).

3.2.1.4. 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. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için uygun olduğu ancak direk boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirtilmiştir. Aktif karbon granül veya toz olarak kullanılabilir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atıksu bu kolonlardan geçirilir. Doğal olarak bir süre sonra aktif karbonun yüzeyi dolacağı için verimi düşer. Bu durumda aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir.

Tekstil atıksularının renginin giderilmesi amacıyla aktif karbona ek olarak değişik adsorban maddeler denenmektedir. Silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi,

pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi birtakım diğer ucuz adsorbanlar bunlara örnek verilebilir (Başbüyük vd., 1998).

3.2.2. Kimyasal yöntemler

3.2.2.1. 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 çökeltme 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).

3.2.2.2. 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. H₂O₂ ve Fenton ayırıcı ile yükseltgenme, ozon ile

yükseltgenme, fotokatalitik yükseltgenme, NaOCI ile yükseltgenme ve elektrokimyasal yöntemler başlıca yükseltgenme yöntemleri olmaktadır (Gogate and Pandit, 2003).

a. H₂O₂-Fe (II) tuzları (Fenton ayıracı) ile yükseltgenme

Toksik ve biyolojik olarak giderilmesi zorlu olan bileşikler için biyolojik arıtma yetersiz kalmakta ve Fenton ayıracı ile yükseltgenme işlemi tercih edilmektedir. Asidik ortamda H₂O₂ ile birleşmiş Fe⁻³ tuzlarının



reaksiyonu ile oluşmakta olan Fenton ayıracı ile yükseltgenme reaksiyonu sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Fenton ayıracı, 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 et al., 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.

Ozon tekstil atıksularının arıtılmasında uygun bir arıtım yöntemi gibi görünmekle birlikte oldukça pahalı bir yöntemdir. Özellikle tekstil endüstrisinin fazla miktarda su kullandığı göz önüne alındığında sistemin gerek ilk maliyetinin gerekse işletme maliyetinin oldukça fazla olduğu görülmektedir (Robinson et al., 2001).

c. Fotokatalitik yükseltgenme

H₂O₂ varlığında UV ışını ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürülmektedir. Bu yöntemde boyarmadde molekülleri, parçalanma UV ışınının H₂O₂'i aktive ederek yüksek derişimlerde iki hidroksil radikali oluşturmasıyla gerçekleşmektedir. H₂O₂'i aktive ederek iki hirdoksil radikaline 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 e al., 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 and 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 çözümleri, NaOCI ile arıttıktan sonra kısmen renkli kalırken, dispers boya çözümlerinde 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 teknoloji yaygın olarak ağır metallerin gideriminde kullanılmaktadır. Sistem genel olarak alüminyum yada demir bileşiklerinin floklayıcı bileşiklerini oluşturmada bir demir yada alüminyum elektrot kullanılması temeline dayanır. Bu oluşan floklar kendi başına çökebileceği gibi ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle de çökme sağlanabilir (Başbüyük vd.,1998) .

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 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).

3.2.3. Biyokimyasal yöntemler

Genellikle biyolojik temel süreçler doğadaki oksidasyonun bir benzeri olmaktadır. Ancak yapay oksidasyon süreçlerinde oluşan reaksiyonlar kontrollü olup doğadaki süreçlerden daha hızlı oluşturulabilmektedir. Aerobik, anaerobik ve aerobik-anaerobik olarak çeşitlenirler:

a. Aerobik süreçler

En yaygın kullanımı olan aerobik arıtma yöntemleri damlatmalı filtreler, aerobik stabilizasyon havuzları, aktif çamur sistemleri, lagünler, oksidasyon hendekleri olarak sınıflandırılırlar. Sistem seçimi atık su miktarı, kirlilik yükü ve arıtma amacına göre değişiklikler gösterebilmektedir.

b. Anaerobik süreçler

Bu süreçte organik maddeler serbest oksijen olmaksızın ayrıştırılır. Anaerobik süreçlerin atık su arıtmasında en önemli uygulama alanları aerobik arıtma ünitelerinden çıkan çamurların stabilizasyonu ve atık suların anaerobik olarak doğrudan arıtılmasıdır.

Anaerobik ayrışma iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada organik maddeler organik asitlere dönüştürülür. İkinci aşamada ise organik asitler metan ve karbondioksit gazlarına dönüşürler. Ancak ikinci aşamanın hızı çok yavaş olduğundan uzun süre beklenmesi gerekmektedir. Anaerobik süreçler sonunda oluşan çamur santrifüj,

filtrasyon, filtre presler, kullanılarak veya arazide kurutularak içerdiği sudan kurtarılır. Son yıllarda atık suların doğrudan anaerobik arıtılması gitgide önem kazanmaktadır. Bunun nedeni anaerobik süreçlerin aerobik süreçler kıyasla çok daha düşük olan enerji gereksinimidir.

3.2.4. 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 et al., 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 et al., 1999).

BÖLÜM 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 renksiz durumunu alamaz. Bu amaçla ilk kullanılan boyalar metal-oksit karışımı, kil ve bazı bitki özsularıdır (Özcan ve Ulusoy, 1978)

Boyar madde, kendiliğinden veya uygun reaksiyonların ardından birlikte işleme girdiği ürünün rengini değiştiren kimyasal bileşiklerdir. Bitkisel, hayvansal kaynaklardan elde edilen boyarmaddeler olmakla birlikte tekstil kullanımında önem kazanmış pek çok boyarmaddenin sentetik boyarmaddelerden elde edildiği bilinmektedir. Boyarmaddeler elyafa fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanırlar. Hidrojen bağlar, vander Waals bağları, elektrostatik veya koordinatif bağlar fiziksel bağlardır, kovalent bağlar ise kimyasal bağlardır.

Doğal kaynaklardan elde edilen boyarmaddelerin büyük bir çoğunluğu bitkisel kökenlidir. İndigo, alizarin, safran, kına, hinthelvası otu, sumak, kök boyalar vb. pek çok boya bitkisel kaynaklıdır. Hayvansal kökenli boyalar ise çok az sayıda olmakla birlikte, kırmızı böceği, mürekkep balığı, laka, iskerlet gibi balıklar ve küçük böcek türlerinden veya minerallerden elde edilebilir. Mineral boyarmaddeler, çözünürlüğü olmayan anorganik pigmentlerin, doğal şeklide oluşumu ile elde edilen renklerdir: Prusya mavisi, krom sarısı ve demir kahverengisi gibi boyarmaddelerdir. Sentetik boyarmaddeler ise doğal bir kaynaktan elde edilmeyen, kimyasallardan elde edilmiş boyarmaddelerdir.

Doğal boyarmaddelerin haslık değerlerinin yüksek olmasına rağmen, uygulama zorluğu nedeniyle, tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanılan çoğu boya sentetik boyarmaddedir. Sentetik boyarmaddeler, boyarmaddenin kimyasal bileşenlerinin tipine ve/veya uygulama metoduna dayanılarak sınıflandırılırlar (Gürçüm, 2005)

4.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

4.1.1 Anyonik Fonksiyonel Grup İçeren Boyarmaddeler

a. Asit Boyarmaddeler

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 bileşeninin 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 and Vilensky ,1983).

Genellikle bir asitle, kuvvetli, orta, zayıf asidik ortama uygulanırlar. Asit boyarmaddeler zor boyanan yünü eşit bir şekilde boyayabilir. Özel bir parlaklığa sahiptirler. Bu boyama türünün haslık derecesi sentetiklerde de yüksektir. Asit boyar maddeleri az da olsa ipeklilerin boyanmasında da kullanılır. Kumaşların yün, nylon ve lycra kısmını boyar. Boyamaya 40 °C de başlanır ve maksimum 98 °C de boyanır (Gürcüm, 2005) .

b. Direk Boyarmaddeler

Direkt boyarmaddelerin en önemli özellikleri, suda çözünmeleri ve herhangi bir özel işlem yapılmadan elyaf tarafından alınabilmeleridir. Boyama sırasında ayrıca kimyasal kullanılması gerekmez. Bu yüzden direkt boyarmaddeler adını almışlardır. Elyafa karşı “substantivite” leri yüksektir. Direkt boyarmaddelerle pamuk ve rejenere selüloz elyaflarının boyanması ucuz ve basit bir şekilde yapılabilir. Direkt boyarmaddelerin selüloz asetat, sentetik elyaf, yün ve rejenere protein elyafına hiç veya çok az afiniteleri vardır. Bu nedenle (özel markalar hariç) bu tip elyafta uygulanmazlar. Orta derecede yaş (yıkama, ter ve su) haslıklara, düşük ışık haslıklarına sahiptirler. Metal tuzlarıyla yapılan bir son işlem ile yıkama ve tere dayanıklılıkları artırılabilir (Gürcüm, 2005).

c. Metal Kompleks Boyarmaddeler

Yün ve sentetik (özellikle poliamidler, akrilik lifler ve poliesterler) lifler için uygulanabilen bir çeşit asit boyarmaddesi türüdür . En fazla yün, ipek ve poliamide uygulanır. Metal kompleks boyarmaddeler, boyarmadde moleküllerinin dışında krom, nikel veya kobaltın bir veya birçok atomunu içeren büyük moleküllerden oluşur. Metal kompleks boyarmaddeler büyük oranda ışık haslığına sahiptir, çevre kirliliğine neden olur ve alerjik reaksiyon oluşturabilirler. Düzgün bir boyama güçtür (Gürcüm, 2005).

d. Kromlama Boyarmaddeleri

Tekstil lifi üzerinde, boyarmadde- krom kompleksi oluşturacak şekilde, krom atomu ile bir bileşim oluşturabilen mordan boyarmaddeleridir. Bunlar yün için, yaş işlemlere dayanıklı en has boyarmaddelerdir. Bu nedenle de özellikle maksimum haslıkların gerektiği yün boyamalarda kullanılırlar (Gürcüm, 2005).

e. Reaktif Boyarmaddeler

Pamuklu mamullerin yeterli haslıkta boyanmasında en yaygın kullanılan boyarmadde grubu olan reaktif boyarmaddeler, liflerin bir daha değiştirilemeyen bir kimyasal bileşim oluştururlar ve bu yüzden renk haslıkları, renklerin parlaklıkları, yıkama ve ter haslıkları çok iyidir. Türkiye’de en fazla tüketilen boyarmadde dir. Reaktif boyarmaddeler; pamuk rayon, viskon, keten ve yün üzerine parlak koyu tonlarda geniş bir renk spektrumuna sahiptir. Reaktif boyarmaddeler polyesteri ya hiç boyamadığı ya da çok az boyadığı için, Pes/Vis, Pes/Vis/Lycra, Pes/Pamuk gibi karışımli kumaşların pamuk veya viskon kısmını boyarlar. Reaktif boyarmaddeler, anyonik boyar madde olduklarından bazik ortamda boyarlar. Reaktif grupları sayesinde kovalent bağ yaparlar. Ancak reaktif boyarmaddeler pahalı olduklarından pek tercih edilmemektedir (Gürcüm, 2005).

f. Oksidasyon Boyarmaddeleri

Bunlar en eski sentetik boyalardan biridir. Oksidasyon sırasında tabii halinde tekstil mamülünü gayet iyi boyayabilen ara ürünlerdir. İki grubu vardır:

1. Anilin Siyahı : Anilin doğal oksidasyonu ile pamuk üzerinde elde edilen siyah renkte boyarmaddelerdir. Anilin siyahı en has siyahlardan biri olarak bu gruba bir örnektir. Baskıcılık için mükemmel kahverengi renk verir. Esasen pamuğa uygulanırlarsa da oksidasyon maddeleri ve dikkatli işlem ile yün, ipek ve asetati da boyarlar.

2. Difenil Siyahı : anilin siyahından daha pahalı olmasına rağmen renk tonunun zamanla yeşile dönmemesi ve liflere zarar verme tehlikesi daha az olması açısından avantajlıdır (Gürcüm, 2005).

4.1.2. Katyonik grup içeren boyarmaddeler

Sulu çözeltilerde artı yüklü renkli iyonlarına ayrışan katyonik boyarmadde grubudur. En yaygın olarak akrilik liflerde kullanılırlar. Sınıf olarak renklerinin parlaklığı ile kendini belli ederler. Bazik boyarmaddeleri canlı parlak tonlara sahiptir. Işık haslıkları çok düşüktür, bu yüzden ışık haslığına ihtiyaç duymayan ancak renk tonları parlak ve canlı olması gereken malzemelerin boyanmasında kullanılırlar (Gürcüm, 2005)..

4.1.3. Aplikasyon öncesi kimyasal reaksiyon gerektiren boyarmaddeler

a. Küp Boyarmaddeleri

İlk sentetik boyarmadde bir indigodur ve 1879'da üretilmiştir. İndigoyu tüp içerisinde ıslatan (demlendiren) ve fermente eden eski yöntem nedeni ile bu boyarmaddelere küp boyarmadde adı verilmiştir. Suda çözünmeyen küp boyarmadde önce oksijenden indirgenerek suda çözünebilir bir şekle sokulur. Boyarmaddeler ile nüfuz ettikten sonra oksidasyon yoluyla liflere yeniden oksijen katılır. Boyarmadde tekrar önceki şekline girer ve yine suda çözünmez olur. Onun için küp boyarmaddelerin renk haslıkları, yıkama haslıkları ve renklerin parlaklığı çok iyidir. Bunlar pamuk, keten ve rayon için en has boyarmaddelerdir. Aynı zamanda yün, naylon, polyester, akrilik ve modakriiklere mordan kullanılarak uygulanabilirler. Küp boyarmaddeler sınıfı olarak, özellikle de antrakinon tipleri ışığa ve tüm yaş işlemlere karşı yüksek haslıklar gösterirler. Küp boyarmaddeler sadece ışığa, asitlere ve alkalilere karşı değil, aynı derecede kuvvetli yükseltgen ağartıcılara karşı da dirençlidir. Küp boyarmaddeleri ile elyafın içine nüfuz etmiş düzgün boyamaların elde edilmesi zordur. Kendi maliyetleri

kadar, uygulama metotlarının da maliyet yüksekliği sebebiyle pahalıdırlar (Gürcüm, 2005).

b.İnkışaf (Naftol) Boyarmaddeleri

Tekstil maddesi üzerinde, çözünmeyen azo boyarmaddelerini oluşturmak için kullanılan boyarmaddelerdir. İnkışaf boyarmaddeleri, azoik boyarmaddelerin bir çeşididir. İki farklı kimyasal maddeden meydana gelirler . bunlar life ayrı ayrı nüfuz ettirilir ve lif üzerinde gerçek boya haline dönüşürler.

c. Kükürt Boyarmaddeleri

Yapılarında kükürt atomları bulunan ve normal olarak sodyum sülfürlü (zırnıklı) çözeltide boyama yapılan boyarmadde sınıfıdır. Kükürt boyarmaddeleri, pamuk ve sınırlı olarak rejenere selüloz için kullanılmaktadır. Bazen naylonun renklendirilmesinde de kullanılır. İş elbiseleri, muşamba, döşemecilik, pahalı olmayan elbiselik kumaşlar için özellikle uygundur. Kükürt boyarmaddelerinin yıkama, ışık ve ter haslıklarının yüksektir. Ucuzluğu önemli avantajlarıdır. Kükürt boyarmaddelerinin yaş haslıkları iyidir. Aşınma dayanımları birçok durumda kötüdür. Parlak renkleri yoktur. Eğer uzun zaman depolanırsa, kumaşlarda zayıflama görülür. Substantif boyarmaddeleri gibi parlak değildir, renkleri donuktur, kloro ve ışığa dayanıklı değildir, çok az renk tonları vardır, kırmızı renkleri yoktur. Kükürt boyarmaddeleri suda çözünmez. Liflere nüfuz edebilmeleri için alkali maddeler kullanılarak boyama eriyiğinde suda çözünebilir hale getirilir. Bazik (alkali) maddeler kullanıldığından, kükürt boyarmaddesi yün boyama için uygun değildir. Boyarmadde ve boya işleminin çok ucuza mal olur (Gürcüm, 2005).

4.1.4. Özel renklendirici sınıfları

a. Dispers Boyarmaddeler

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 çözünebilir, 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 (Gürçüm, 2005).

b. Fluoresan Boyarmaddeler

Fluoresan etkisi yapan boyarmadde pigmentleridir. Bu tip boyarmaddelerin ışık haslıkları iyi değildir. Değişik bir ışık kırılmasına neden olurlar. Hidrojen peroksit, potasyum permanganat gibi oksidasyon maddeleri birer beyazlatıcı maddesi olarak değil, bir boyarmadde gibi etki ederler. Yaş haslıklarına da dikkat edilmelidir. Lifin çekirdeğine kadar giren aşırı parlak fluoresan boyarmaddelerle boyanmış kumaşlar güneş batımından sonra geride kalan çok düşük derecedeki ışıklarda bile, yüksek parlama değerine sahiptirler ve özellikle karanlıkta da görülmesi gereken güvenlik kıyafetlerinde kullanılırlar. Fluoresan kumaşların diğer bir kullanım yeri, frapan, genç kuşak ve çocuk giysileridir (Gürçüm, 2005).

c. Pigment Boyarmaddeler

Pigment, karıştırıldığı kimyasal içinde çözünmeyen, ancak bu ortamda mekanik olarak dağıtılarak, çözeltinin rengini ve ışık dağıtma özelliklerini değiştiren özel

biçimdeki beyaz ya da renkli maddedir. Boyamada kullanımları ise nadirdir. Bazı özel durumlar dışında boyamada kullanılmazlar. Basit ve ekonomik uygulama nedeniyle, özellikle masa örtülük, perdelik, çarşaflık, triko penye giysiler, ucuz döşemelik ve giysilik tüm tekstil malzemeleri için yaygın olarak kullanılır hale gelmişlerdir. Bağlayıcı maddelerin (yapay reçine) yardımı ile boya maddesi lif yüzeyine bırakılır ve sağlamlaştırılır. Pigment boyarmaddeleri kumaş baskısı için uygundur. Sürtünme ve yıkama haslıkları azdır. Pigment boyarmaddeler için otomatik makine deterjanları zararlıdır, çünkü 60°C boyarmaddeyi zedeleyen oksijen üretirler(Gürçüm, 2005).

4.2. Boyar Maddelerin Uygulanması

İşletmede tekstil materyallerinin renklendirilmesi boyama veya baskı olmak üzere iki şekilde yapılabilir. Boyama işlemi ise, elyaf, top, çile, iplik, kumaş ve bitmiş ürün boyama şeklinde uygulanmaktadır. Kumaş boyama elyaf ve iplik boyamaya nazaran daha ekonomiktir. Düz renklerin boyanmasında en düşük maliyetli metot kumaş boyamadır. Kesiksiz, yarı kesikli ve kesikli tüm boyama yöntemleri için uygundur ve açık elyaf ve iplik boyamaya nazaran kumaşların makineye girdirilip çıkarılmaları daha kolay olduğu için tercih edilmektedir. Ayrıca en son işlem olarak yapıldığı için fabrikasyon haslıkları gerekmez. Örneğin ipliği boyalı bir kumaşın merserize, ağartma, kaynatma haslıklarının iyi olması istenir. Kumaş boyamada, son işlem olduğu için, boyarmadde seçiminde yalnızca kullanım haslıkları dikkate alınmaktadır. Kumaş boyama satış zamanına yakın bir zamanda yapılabildiği için daha az moda bağlı risklere maruz kalır. Düzgün boyama eldesi zordur. Boyama hataları daha kolay gözlenir ve rahatsız eder. Renkli ipliklerde değişik efektlerde kumaşlar üretilebilirken, kumaş boyama ile ürün tek renkte boyanabilir.

Kumaş boyamak için teknik olarak birçok yöntem mevcutsa da bunlardan en geniş uygulama alanı bulanlar, çektirme ve emdirme metotlarıdır. Kumaş boyamacılığında çektirme ve emdirme metotlarından hangisinin uygulanacağına kumaştan beklenen özellikler, üretim miktarı, lif cinsi, boyarmadde cinsi göz önüne alınarak karar verilir. Çektirme yönteminde; atık su, kullanılan boyarmadde, terbiye

maddesi ve yardımcı madde, kimyevi tüketimi, işlem süresi, ısıtma, soğutma, flotte sirkülasyonu nedeniyle enerji tüketimi açısından maliyet yüksektir. Boyama reçetelerinin hazırlanmasında da boyama metodu, lif ve boyarmadde cinsi, fiksaj koşulları gibi faktörler dikkate alınır.

Her boyarmadde her hammaddeye aynı oranda uygunluk göstermez. Eğer boyanmış bir kumaşın yüksek derecede haslık özelliklerine sahip olması isteniyorsa, boyarmadde hammaddeye ve kullanım amacına uygun olmalıdır. Boyar madde ve lif ilişkisini aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür:

1. Lifler boyarmadde banyosunda şişer ve eriyik içinde çözülmüş boyarmaddeyi emer. Boyar madde, liflerin içine nüfuz eder. Bu, en basit ve en ucuz boyama yöntemidir, haslık derecesi düşüktür.
2. Boyama eriyiğinde çözülmüş olan boyar madde, liflerin içine işler ve liflerle birlikte kimyasal bir birleşime girer. Haslık derecesi çok yüksektir.
3. Boyarmadde, boyama eriyiğinde çözülmez. Sadece ince (dispers) şekilde dağılır.

Ancak lif yüzeyine temas ettiğinde erir ve burada, suda çözülmeyen bir tabaka oluşturur. Boyarmaddenin bir kısmı, liflerin iç kısmına işleyerek burada kimyasal bir bileşime girer. Az şişme özelliğine sahip liflerde yüksek haslık dereceleri elde edilir.

4. Boyar madde suda çözülmez ise de kimyasal olarak suda çözülebilir bir hale getirilir ve boyama eriyiği ile liflerin içine nüfuz ettirilir. Haslık derecesi yüksektir.

BÖLÜM 5

ADSORPSİYON

5.1. Adsorpsiyon Tanımı ve Tarihçesi

Adsorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Abbe Fontane tarafından keşfedilmiştir. 1785 yılında Leutiz aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmalar 1814’de Saussure tarafından yapılmıştır. 1881 yılında ilk kez Kayser tarafından “adsorpsiyon” terimi önerilmiştir.

Sabit basınçta bir gaz veya buhar bir katı ile temasa getirildiğinde gazın veya buharın hacminin azaldığı, sabit hacimde tutulduğunda ise basıncın düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Gaz veya buhar molekülleri katının iç yapısına giriyorsa “absorpsiyon” (soğurma), katı yüzeyine tutunuyorsa “adsorpsiyon” (yüzeye tutunma) olayından söz edilir. Her iki olay birlikte meydana geliyorsa “sorpsiyon” terimi kullanılır. Gaz veya buharı tutan katıya adsorplayıcı (adsorbent), katının yüzeyine tutunan gaz veya buhara da “adsorplanan” adı verilir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin yüzeyden ayrılması olayına da “desorpsiyon” olayı denir.

En iyi adsorplayıcıların yapısı, deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri ve çeşitli metal filizleri verebiliriz. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler ise adsorplama gücü yüksek olan sentetik adsorplayıcılardır (Sarıkaya, 1993).

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).

Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbansın cinsine, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorbans arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır. Adsorpsiyonda, adsorplanan miktar adsorplananın temas ettiği yüzeyle orantılı olduğundan adsorplayıcının geniş bir temas yüzeyine sahip olması gerekir. Katı yüzeylerde adsorpsiyon çok karmaşık bir süreçtir ve henüz tam olarak anlaşılmamıştır. Buna rağmen katı yüzeylerde gerçekleşen tüm adsorpsiyon süreci fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

5.1.1. 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 değiştirerek 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 moleköl yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

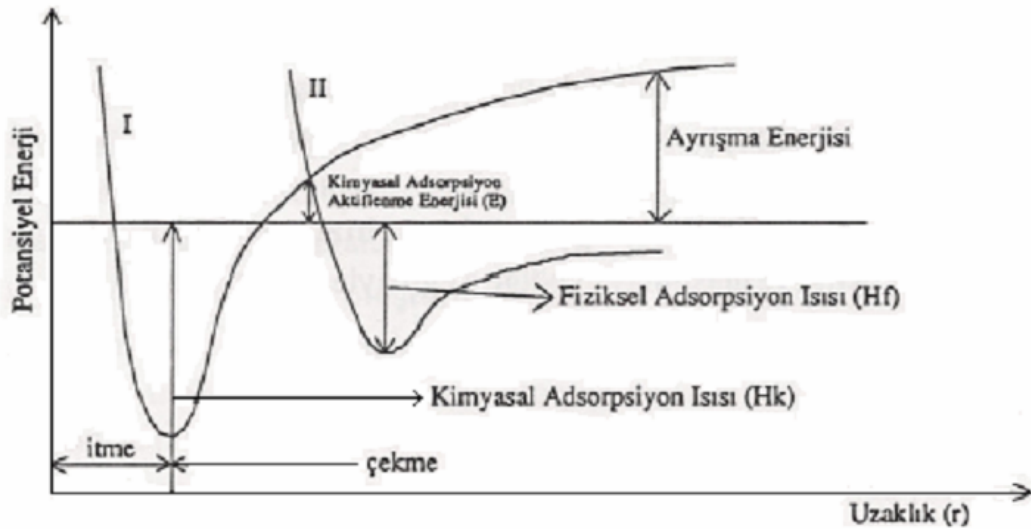
5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

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 aktif merkezlerle 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).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırması aşağıdaki şekilde yapılabilir:

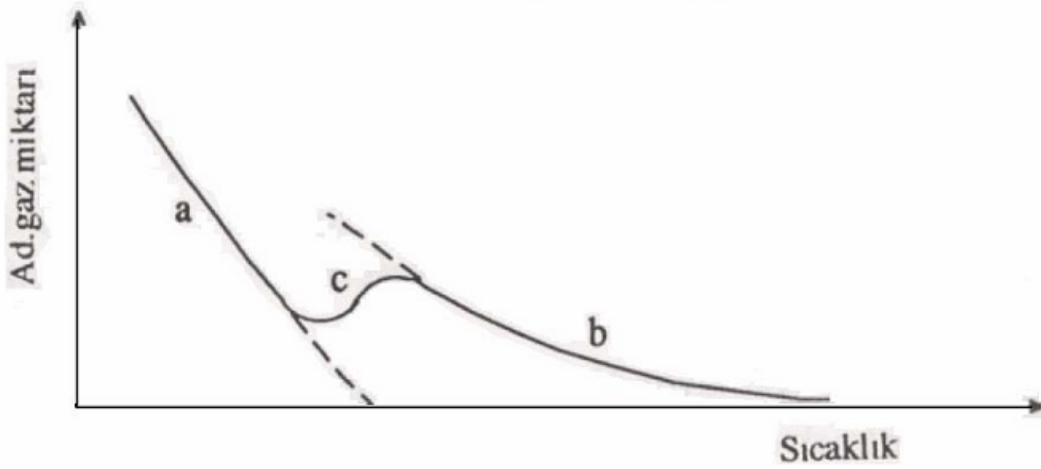
- a) Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak da adlandırılmaktadır.
- b) Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.
- c) Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgi gerektirir.
- d) Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.
- e) Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
- f) Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek molekül biçiminde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilir.

Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinir ve adsorplanmış faz sıcaklığın yükselip basıncının düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir(Kürekçi vd., 2005).



Şekil 5.1. Adsorban yüzey ile adsorplanan molekül arası uzaklık

Şekil 5.1'de adsorban yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I ve II eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktiflenme enerjisini belirler. Bu noktada molekül, bir tür adsorpsiyondan diğer adsorpsiyona enerjisinde bir değişim olmaksızın geçebilir. Aktivasyon enerjisi yüksek ise düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon iyice azalır. Bu nedenden dolayı pratikte sadece fiziksel adsorpsiyon oluşacaktır. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Şekilde fiziksel adsorpsiyonu a eğrisi, kimyasal adsorpsiyonu ise b eğrisi göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşılmayan bölge c eğrisi ile gösterilmiştir (Yörükoğulları, 1997).



Şekil 5.2. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arası ilişki

5.3. Adsorban çeşitleri

5.3.1. 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 hidrosilikatlardır. 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 çözünebilir 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 (Özcan, 2005).

5.3.2. Zeolitler

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. 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 özelliğin temelinde kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik 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).

5.3.3. Kitosan

Kitosan, selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan biyopolimer kitinin alkali ortamda deasetilasyonu ile elde edilen önemli bir aminopolisakkarittir. 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.

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 hidrofilikliği vardır.
- Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.

Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönelmelere 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 artırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği savunulmuştur (Özcan, 2002).

5.3.4. Aktif karbon

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbanlar arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler.

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 Lewis 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).

5.4. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda, dengeyi belirlemek amacıyla çeşitli matematiksel modeller verilmiştir. Bu modeller içinde en çok kullanılanlar aşağıda verilmiştir. Bu izotermi gerçekte dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir.

5.4.1. Langmuir izotermi

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemini her basınç ve konsantrasyon aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistiksel olarak türetilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları bu teorinin temelini oluşturur. Bu iki olayın hızlarının eşit olması durumunda sistemde denge kurulacaktır. Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri θ ise, yüzeyin adsorpsiyona açık kısmı $(1-\theta)$ şeklinde olacaktır. Kinetik kurama göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı, basıncı ile doğru orantılıdır. Moleküllerin adsorpsiyon hızı ise;

$$k_1(1-\theta)P \quad (5.1)$$

ve desorpsiyon hızı;

$$k_2\theta P \quad (5.2)$$

şeklinde dir. Burada P; gazın basıncı k_1 ve k_2 ; sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri olmak üzere denge durumunda;

$$k_1(1-\theta)P = k_2\theta P \quad (5.3)$$

olacaktır. Denklemden θ çekilerek $k_1/k_2=b$ olmak üzere,

$$\theta = bP / (1 + bP) \quad (5.4)$$

olur. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m \theta = (V_m bP) / (1 + bP) \quad (5.5)$$

elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi atılarak

$$V=(V_m \cdot b)P=k_1P \quad (5.6)$$

Henry Yasası'na indirgenir. Buradan da;

$$P/V = (1/bV_m) + (P/V_m) \quad (5.7)$$

elde edilir. P/V 'nin P 'ye göre grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi $1/V_m$ 'yi, ordinatı kestiği nokta ise $1/(bV_m)$ 'yi verir. E . (5.4) ile E .(5.6)'dan

$$V_m=a/b \quad (5.8)$$

olacaktır, buradan ise Langmuir sabitleri olan a ve b katsayıları bulunabilir.

Langmuir izoterminden elde edilen V_m ; molar hacim, N_A ; Avogadro sayısı, S_0 ; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere yüzey alanı,

$$\sigma = (N_A S_0 V_m) / 22400 \quad (5.9)$$

ifadesi ile bulunabilir (Sarıkaya 1993, Yörükoğulları 1997, Ünalı, 2002).

Langmuir modeli, seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyonda iyi sonuç vermektedir (Gerçel ve ark., 2007, Tatlı, 2003).

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

$$R_L = (1 / (1 + K_L C_0)) \quad (5.10)$$

R_L de erinin 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 et al., 2008).

5.3.2. Freundlich izotermi

Adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (K_L), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve Eşitlik 5.11 ile tanımlanır:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5.11)$$

Burada,

K_F : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan boyarmaddeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n} \text{ mg}^{1-1/n} / \text{g}$),

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 5.11.'in doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 5.12 ile verilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (5.12)$$

$\ln q_e$ '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).

5.4.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için,

$$P / V(P_0 - P) = (1/ V_m C) + ((C-1)P/ V_m C P_0) \quad (5.13)$$

şeklinde verilmiş olup, C sabiti;

$$C \approx \exp(E_1 - E_L) / RT \quad (5.14)$$

olarak verilir. Burada E_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi, E_L ; adsorplanan P maddenin yoğunlaşma enerjisi ve T; mutlak sıcaklıktır. P/P_0 değerlerine karşı $P/V(P_0 - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. $(C-1)/V_m C$ doğrunun eğimi, $1/ V_m C$ doğrunun kaymasıdır.

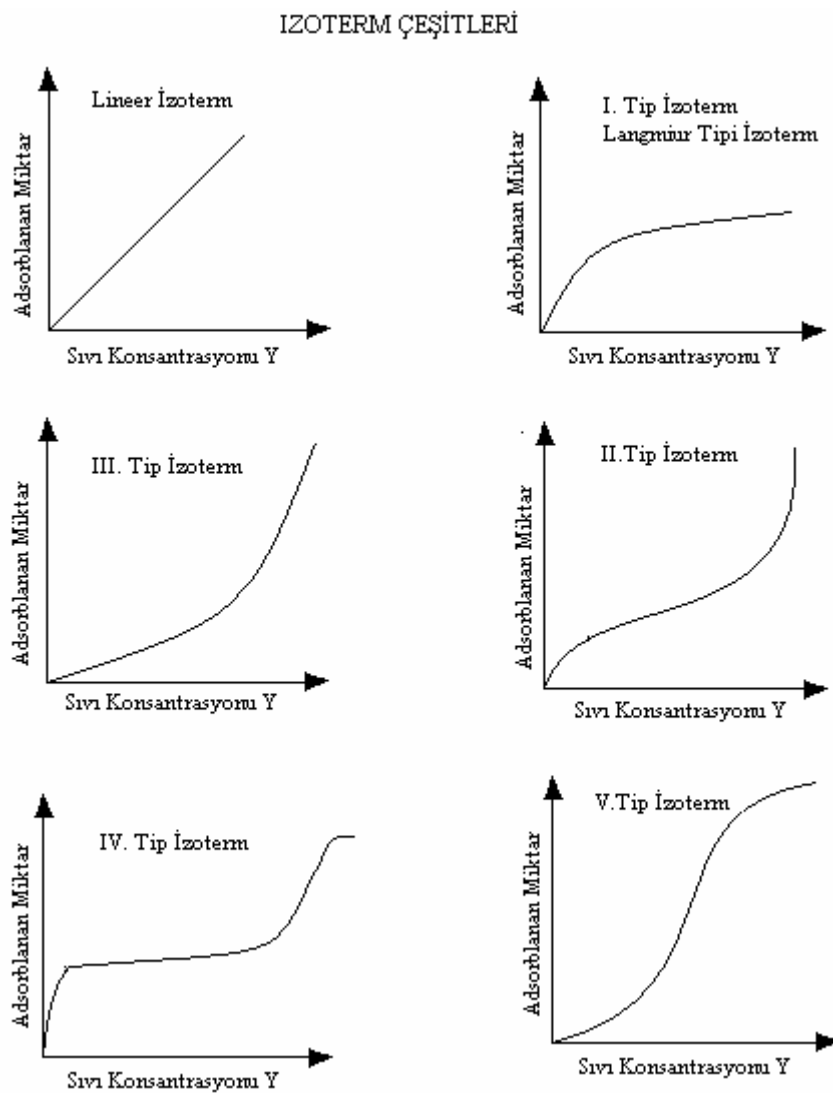
BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir denkleminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanmasıdır. Brunauer, bilinen örneklere göre bu tür izotermi ileri sürmüştür (Şekil 5.3) (Yörükoğulları, 1997).

5.5. 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.



Şekil 5.3. Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri

5.5.1. I. Tip İzoterm

Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermiler çoklu tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

5.5.2. II. Tip izoterm

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı E_1 'dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısısına eşittir ($E_1=E_2=.....E_L$). Bükülme noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izoterminden hesaplanabilir.

5.5.3. III. Tip izoterm

Adsorpsiyon ısısına eşit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon II. Tip ve III. Tip izotermini verir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0.05-0.35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz.

5.5.4. IV. Tip izoterm

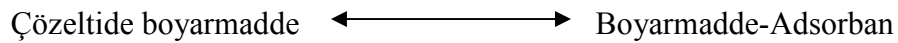
Mikro (20 Å dan küçük) ve mezo gözenekli (20-50 Å) endüstriyel adsorbanlarla elde edilen adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Birincil tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olup kılcal yoğunlaşma daha fazladır.

5.5.5. V. Tip izoterm

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Yörükoğulları,1997).

5.6. Adsorpsiyon Termodinamik Sabitlerinin Bulunması

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



Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), adsorpsiyonun kendiliğinden olup 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 yardımıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak elde edilebilmektedir:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \quad (5.15)$$

K : Adsorpsiyon sisteminin izoterminden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti

ΔG° : Serbest enerji değişimi

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

T : Mutlak sıcaklık (K)

Sıcaklığın denge sabiti üzerindeki etkisi aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$d(\ln K)/dt = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (5.16)$$

Eşitlik 5.15. integre edildikten sonra aşağıdaki gibi dñzenlenebilmektedir:

$$\ln K = (\Delta H^\circ / RT) + (\Delta S^\circ/R) \quad (5.17)$$

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

BÖLÜM 6

AKTİF KARBON

6.1. Aktif Karbonun Tanımı Ve Tarihçesi

Aktif karbonlar, yüksek gözenekliliği ve iyi bir adsorban olması özellikleri ile endüstride ve günlük hayatımızda, çevre kirliliğini kontrol, ağartma, koku giderme gibi çeşitli amaçlarla sıklıkla kullanılırlar. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler.

Eski çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil, farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır (MÖ 1500). Hipokrates zamanında odun "char"ları çeşitli hastalıklar için kullanılmıştır. Eski Hintliler içme sularını kok kömüründen geçirip filtre etmişlerdir. Japonya'da MS 13. yüzyılda Kashiwara Jingu, Nara'da inşaa edilmiş eski bir türbenin içerisinde kok kömürü filtresi kullanılan bir kuyu bulunmuştur. 1773 'te, Scheele tarafından aktif karbonun gaz adsorpsiyon özelliği keşfedilmiştir. 1785'te Lowitz, odun kömürünün bir çok sıvıları renk giderme özelliği olduğunu gözlemlemiştir. 1808' de, şeker pancarı ve şeker kamışı endüstrilerinde hammaddesi kemik olan aktif karbon kullanılarak ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk uygulamalarda, toz halindeki kemik charları, bir kullanımdan sonra atılmaktaydı, fakat daha sonra bu kullanılan karbonların rejenere edilerek tekrar kullanılabilceği saptanmıştır. 1828 yılında granül halindeki kemik charları geliştirilmiş ve o zamana kadar kullanılan proseslere adapte edilmiştir. Sonraki yıllarda bu prosesler geliştirilmiştir. Günümüzde şeker kamışı endüstrisinde renk giderme işleminde halen aktif karbon kullanılmaktadır(http 3).

1900'lü yılların başında, şu anki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. Bu patentler, bugün bile hala geçerli olan aktif karbon üretiminin iki temel prensibini açıklamaktadır. Bunlar kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonudur. 1920 yılından sonra, ilk olarak, aktif kömür su arıtılmasında kullanılmaya başlanmış, fakat yaygın bir kullanım sağlanamamıştır. Ancak, 1927 yılında Almanya'da içme suyundaki klorofenol kokusu büyük problem yarattığından, şehir suyunun hazırlanması sırasında aktif karbon kullanımını da büyük önem kazanmıştır. Aktif karbon, 1929 yılında Hamm Water Works'da granüler formda, bundan bağımsız olarak 1930'da Harrison tarafından Michigan Bay City'de, yine 1929 yılında Spalding tarafından içme suyundaki kokuların uzaklaştırılması amacıyla toz halinde kullanılmıştır. 1932 yılına gelindiğinde Amerika'da 400 fabrika, 1943 yılında ise yaklaşık 1200 fabrika istenmeyen kokuların kontrolünde aktif karbonu kullanmıştır (Uyanık, 2005).

İlk ticari toz aktif karbon, Eponit, 1909'da Ostrejko'un patenti kullanılarak odun ile hazırlanmıştır. Norit, 1911 yılında şeker endüstrisinde kullanılan aktif karbonu Hollanda'da üretmiştir. Amerika'da ilk aktif karbon üretimi soda hamuru (pulp) üretiminde açığa çıkan atık ürün olan siyah külün değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarla gerçekleştirilmiştir. Siyah kül fabrikalarda pigment olarak kullanılmaktaydı. Fabrikadaki bir çalışan tesadüfen siyah külün ağartma özelliğini fark etmiştir. Günümüzde bu ürün "Filtchar" olarak bilinmektedir. Bu ürünün özelliklerinin her parti üretimi esnasında değişiklik göstermesi, istikrarlı bir ürün kalitesi göstermemesi nedeniyle bu ürünün pazarlanmasında güçlüklerle karşılaşmıştır. Geliştirilen Sudan III metodu ile filtchar'ın özellikleri eskiye göre daha iyi karakterize edilmeye ve tüketim için daha üniform özellikler gösteren aktif karbonlar üretilmeye başlanmıştır.

1915'te 1. Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktadır. Rüzgarla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktadır. Almanların bu gaza karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya

başlaması, aktif karbonun ilk olarak savunma amaçlı kullanımını gündeme getirmiştir. Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Birçok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir (Hassler, 1967). Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir (Lussier vd., 1994).

6.2. Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözültideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar.

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, rejenere 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 üretilebilmektedir.

6.2.1. Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun iç yüzeyi(aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının en az $1000 m^2/g$ olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür.

Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler çizelge 6.1' de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ilgili sayısal değerler

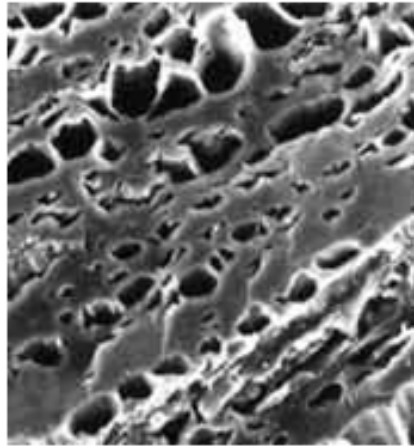
Yüzey alanı:	400-1600 m^2/g (BET N_2)
Gözenek hacmi:	>30 $cm^3/100g$
Gözenek genişliği:	0,3 nm-1000 nm

Karbon taneciğinin yüzeyi gaz, sıvı ve katı maddeleri çeker ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur, yani adsorbe eder. Aktif karbonun adsorban olarak tercih edilmesinin başlıca iki nedeni vardır. Bunlar;

1. Belirli maddeleri çekebilmesi için çekici bir yüzeye,
2. Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır.

6.2.2. Gözenek yapısı

Aktif karbonun uygulama alanlarında tercih edilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikrokanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez. Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala modellenememiştir. Aktif karbonun gözenek yapısını gösteren ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile çekilen fotoğraf Şekil 6.1. 'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Aktif karbonun TEM görüntüsü

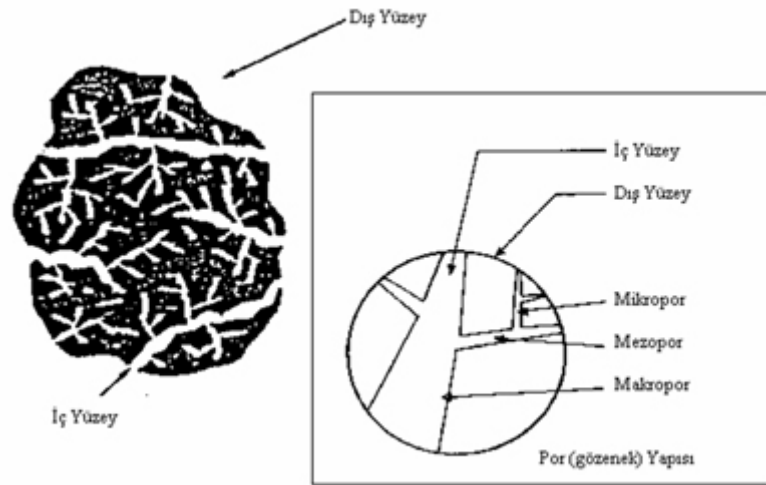
Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik

çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır;

1. Makro gözenekler ($r > 50$ nm)
2. Mezo gözenekler ($1 < r < 50$ nm)
3. Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)
4. Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm) olarak sınıflandırılabilirler.

Aktif karbonun gözenek sistemi Şekil 6.2.'de gösterilmektedir.



Şekil 6.2. Aktif karbonun gözenek yapısı

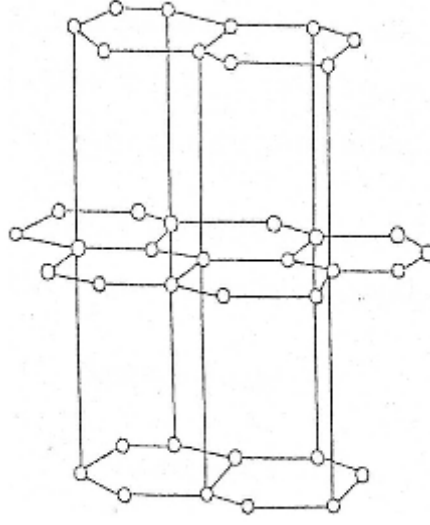
Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen, aktivasyon sürecinde iki aşama gözlenmektedir. Birincisi makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır. Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir. Mezo gözenekler ise orta büyüklükteki moleküllerin

adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Mikro gözenekler ise genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturmaktadır. Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu kurala göre; makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır (http 3).

Aktif karbonlarla ilgili olarak yapılan pek çok sınıflandırmada yarı çapı 2 Å'dan daha küçük olan gözeneklerin submikro gözenek olarak adlandırılması söz konusudur. Bu gözeneklerde adsorpsiyon, tamamı ile dönüşümsüz olarak kabul edilir. Aktif karbondaki mikro gözenek hacmi, 1 g adsorban için 0,15-0,5 cm³/g ve genellikle yüzey alanı, toplam yüzey alanının % 95'i kadardır. Mezogözenekler, renkli çözeltiler gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Dubinin'in sınıflandırmasına göre, aktif karbondaki mezogözenek hacmi 1 g adsorban için 0,02-0,10 cm³/g'dır ve mezogözenekler toplam yüzey alanının % 5'ini oluşturur. Ancak mezogözenek hacmi 1 g adsorban için 0,3- 0,85 cm³/g arasında olan aktif karbonlar da üretilmektedir.

6.2.3. Molekül ve kristal yapısı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 6.3) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3,354 Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 6.3. Grafit kristallerinin yapısı

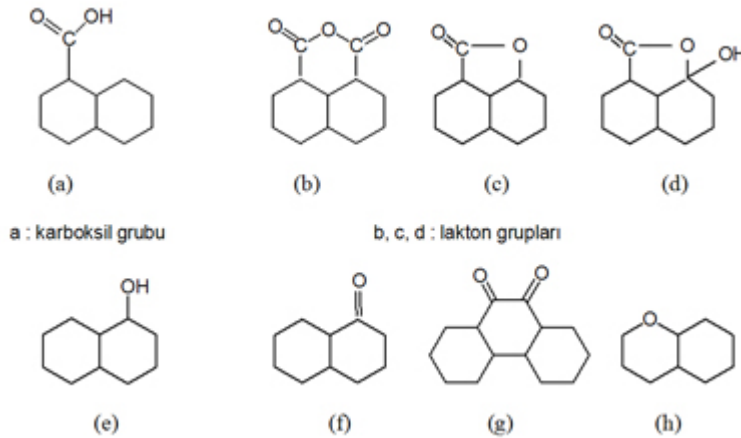
Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık $1,415 \text{ \AA}$ 'dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafittekine benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak, bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu, göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 \AA 'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık $20-50 \text{ \AA}$ 'dır. Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir (http 3).

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rast gele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir. Aktif

karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların. Köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır .

6.2.4. Kimyasal yapısı

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir. Aktif karbondaki bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 6.4’de gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Aktif karbonun yapısındaki fonksiyonel gruplar (Avcı)

Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak aktif karbonlar % 1-20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbondaki mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır

ve vanadyum gibi inorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve elektrolit olmayan bileşenlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatlarının, dar ve uzun şekilli mikrogözeneklerin oluşumunu arttırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezogözenek oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir (Gündüzoğlu, 2008).

6.3. Aktif Karbon Çeşitleri

6.3.1. Toz aktif karbon

100 µm'den daha küçük tane boyutuna sahip aktif karbonlardır. Ortalama yarı çap 15–25 µm aralığındadır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltiliye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5-30 dak.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılmaktadır.

6.3.2. Granül aktif karbon

Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Difüzyon hızı yüksektir. Karbon granüllerinin boyutu önemlidir. Adsorplanacak gaz aktif karbon yatağından geçirilir. Parçacık boyutu küçükse, yatak boyunca basınç düşüşü görülür ve gaz, karbon parçacıklarını sürükler. Parçacıkların boyutu, kullanılan yatağın yüksekliğine bağlı olarak seçilir. Yüksekliğin fazla olması, granüllerin de boyutunu

artırır. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılmaktadır.

6.3.3. Küresel aktif karbon

Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler Nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir (http 3).

6.4. Aktif Karbon Aktivasyon Teknikleri

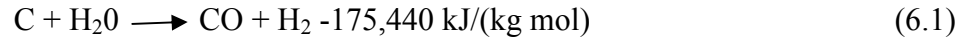
Aktif karbon üretimi için, karbonca fakir olmayan tüm maddeler, çeşitli aktifleştirme yöntemleriyle aktifleştirilerek kullanılabilirler. Bu aktifleştirme yöntemleri kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonu olmak üzere ikiye ayrılır.

6.4.1. Kimyasal aktivasyon

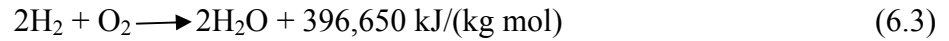
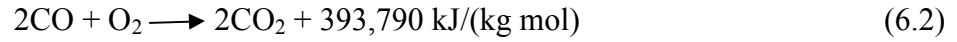
Bu teknik genellikle turba ve odun temel kaynaklı çığ materyallerin aktivasyonu için kullanılır. Çığ materyal çinko klorür, fosforik asit veya potasyum hidroksit ile doyurulur. Daha sonra karbonu aktive etmek için 500-800 °C sıcaklığa kadar ısıtılır. Aktive edilen karbon yıkanır, kurutulur ve öğütülerek toz haline getirilir. Kimyasal aktivasyon sonucu oluşturulan aktif karbonlar, genellikle büyük moleküllerin adsorpsiyonu için kullanılırlar ve oldukça geniş gözenek yapısı sergilerler.

6.4.2. Gaz aktivasyonu

Bu aktivasyon tekniği genellikle kömür ve meyve kabuklarının aktivasyonunda kullanılır. Çiğ materyal öncelikle karbonizasyon olarak adlandırılan ısıl bir işleme tabi tutulur. Bu işlem gözenekleri küçük olan karbonlu bir ürün oluşmasına yardımcı olur. Daha sonra bir inert gaz atmosferinde ve 800-1100°C sıcaklık aralığında aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Böylece, başlangıçta karbonizasyon ile oluşturulan ara materyal, aşağıda verilen su-gaz reaksiyonu ile gaz fazına dönüştürülerek mevcut gözenekler genişletilir ve sayıları artırılır.



Bu reaksiyon endotermiktir ve reaksiyon için gereken ısı, kısmen oluşan CO ve H₂'nin yanması ile korunur.



Elde edilen aktif karbon sınıflandırılır ve elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilir. Gaz aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar da kimyasal aktivasyondan elde edilenler gibi iyi bir gözenek yapısı sergilerler. Hem sıvı hem de gaz fazdan molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir Şekilde kullanılırlar.

BÖLÜM 7

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

7.1. Aktif Karbon İle Yapılan Boyar Madde Giderim Çalışmaları

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 absorbans 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.

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 gözlemlenmiştir.

Walker ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada reactive black, reactive red ve reactive yellow boyalarının Filtrasorb400 aktif karbonu üzerine olan 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.

Wang 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.

Tan ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada palmiye yağı fiberleri ile hazırlanan aktif karbon kullanmışlardır. metilen mavisinin adsorpsiyon izotermi kesikli testlerle belirlenmiştir. Temas zamanı metilen mavisinin 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 palmiye yağı fiberlerinden hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi sulu çözeltisinin gideriminde kullanılabilirliğini göstermiştir.

Singh ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada adsorban olarak hindistancevizi fiberlerinin H₂SO₄ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon kullanmışlardır. Kesikli sorpsiyon çalışmasında, farklı sıcaklıklar, parçacık boyutları ve adsorbanın yapılışının giderim üzerindeki etkilerine bakılmıştır. Sıcaklığın etkisini gözlemek için 30, 40, 50°C lerde giderim miktarlarına bakılmıştır. Sıcaklığı artışı ile birlikte giderim miktarının arttığı gözlemlenmiştir. pH' ın etkisini belirlemek için pH 2-10 aralığında çalışılmış ve en ideal pH' ın 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 denklemlerine uyarlanmıştır. Bu sonuca göre adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeline uyduğu gözlemlenmiştir.

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. 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 yapısına ve pH' a bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Asit boyanın adsorpsiyonu için en uygun pH 3 olarak belirlenmiştir.

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ticari aktif karbon kullanılarak tekstil boyaları olan Pigment Yeşil, Reaktif Siyah ve Asit Oranj için kesikli adsorpsiyon yöntemi ile giderilebilirliği incelenmiştir. Bu deneylerde çözelti pH'ı, zaman ve adsorban miktarı gibi faktörlerin adsorpsiyona olan etkileri araştırılmıştır.

8.1. Kullanılan Boyaların Yapısal Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan boyalardan Pigment Green ftalosiyanın- bakır kompleksi renklendirici maddedir. İçeriğinde %65- 75 C.I. Green 7 bulunmaktadır. Diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 8.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.1. Pigment Yeşil' in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Form	Sıvı
Renk	Yeşil
Koku	Hafif özel koku
Alevlenme Noktası	> 100° C
Yoğunluk	Yaklaşık 1,05 g/cm ³ (20 ° C) Metot DIN 51757
Suda Çözünürlük	Karışabilir
pH Değeri	Yaklaşık 6-9
Viskosite	80-500 mPa.s

Çalışmalarda kullanılan Reaktif Siyah Azo-krom-kompleksi renklendirici bir maddedir. İçeriğinde % 30- 40 C.I. Reactive Black 8 (Cr) ve %30- 40 C.I. Reactive Black 8 (Co) içermektedir. Diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 8.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.2. Reaktif Siyah' ın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Form	Toz
Renk	Siyah
Koku	Kokusuz
Erime – Yumuşama Sıcaklığı	> 300° C
Akım Yoğunluğu	400 – 800 kg/m ³
Suda Çözünürlük	Yaklaşık 60 g/ l (40 ° C)
pH Değeri	5-7 (20 ° C, 10 g/l)

Çalışmalarda kullanılan boyalardan Asit Oranj azo boya preperatıdır. İçeriğinde %65 – 75 C.I. Acid Orange 95 içermektedir. Diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 8.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.3. Asit Oranj' ın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Form	Toz
Renk	Turuncu
Koku	Kokusuz
Alevlenme Noktası	Uygulanamaz
Tutuşma Sıcaklığı	560 ° C
Suda Çözünürlük	50 g/l (25 ° C)
pH Değeri	6-7 (100 g/l)
Akım Yoğunluğu	600 – 800 kg/m ³

8.2. Kullanılan Aktif Karbonun Yapısal Özellikleri

Deneyisel çalışmalarda kullanılan granül aktif karbon kömür esaslıdır. Aktif karbonun azot adsorpsiyonu yöntemine göre yüzey alanı 928 m²/g , mikro gözenek hacmi 0,318 cm³/g , toplam gözenek hacmi 0,502 cm³/g ve ortalama gözenek çapı 21,65 Å olarak belirlenmiştir.

8.3. Kullanılan Kimyasalların Özellikleri

Adsorpsiyon deneylerinde Pigment Yeşil, Reaktif Siyah ve Asit Oranjın 1 g/L stok çözeltisi distile suyla hazırlanmıştır. pH ayarlamaları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl ile yapılmıştır.

8.4. Analiz Yöntemi

Deneylerde boyar maddelerin derişimi spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Bu amaçla önce 100 mg/L 'lik çözeltiler için en yüksek absorbans gösteren dalga boyu belirlenmiş ve daha sonra bu değerde 0 – 100 mg/L aralığındaki boya çözeltileri için cihaz kalibre edilmiştir.

Derişimi 100 mg/L yi geçen çözeltiler için seyreltme yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

8.5. Kinetik Deneyler

Adsorpsiyon denge zamanının belirlendiği kinetik çalışmalarında 250 mL'lik çözelti hacmi ile 1000 mg/L' lik boya çözeltisinin orijinal pH değerinde çalışılmış ve 1 g adsorban ilave edildikten sonra çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında 1 mL numune alınarak ölçüm yapılmıştır. Boyar madde analizi spektrofotometrik olarak 538 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

8.6. pH etkisinin İncelendiği Deneysel Çalışmalar

Çözelti pH'ının incelendiği çalışmalarda 100 mg/L başlangıç derişimine (C_0) sahip çözeltilerden 50'şer mL'lik kısımlar 100 mL'lik erlenlere ayrılmış ve her bir erlendeki çözeltinin pH'ı seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak istenilen değerlere ayarlanmıştır. Çözeltilerin üzerine belirli miktarda (m) adsorban ilave edilerek erlenlerin ağzı kapatılmış ve çalkalamalı su banyosuna yerleştirilip 25 °C

sıcaklıkta denge süresine kadar adsorpsiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Ölçümler spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir.

8.7. Adsorban Miktarının Etkisinin İncelendiği Deneyler

Aktif karbon miktarının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkilerinin incelendiği deneylerde; 500 mg/L derişimine sahip 50'şer mL'lik boya çözeltilerine 1-4 g aralığında aktif karbon ilave edilmiş ve çalkalamalı su banyosunda 25°C sıcaklıkta her bir boya için belirlenen denge süresi boyunca adsorpsiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır.

8.8. İzoterm Deneyleri

Deneylerde farklı başlangıç derişimlerine sahip 50'şer mL'lik çözeltilerin pH değeri ayarlandıktan sonra 0,1 g aktif karbon ilave edilmiş ve çalkalamalı su banyosuna yerleştirilip 25 °C sıcaklıkta denge süresine kadar adsorpsiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır.

8.9. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

Adsorpsiyon verilerinden adsorplananın ortamdan uzaklaştırılma yüzdesi eşitlik (8.1) ile, adsorbanın birim kütlesi başına adsorpladığı miktar ise eşitlik (8.2) ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ giderim} = (C_0 - C_d) / C_0 * 100 \quad (8.1)$$

$$q_e = (C_0 - C_d) V / m \quad (8.2)$$

burada C_0 ve C_d sırasıyla çözeltilerin başlangıç ve denge derişimi (mg/L), V çözeltilerin hacmi (L), m adsorban kütlesi (g), q_e ise birim adsorban kütlesi tarafından adsorplanan miktardır (mg/g).

Adsorpsiyon izotermi için elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon denklemlerine göre analiz edilmiştir. Langmuir denkleminin doğrusal formu eşitlik (8.3) ile verilir:

$$C_d/q_d = 1/b Q_0 + C_d/Q_0 \quad (8.3)$$

Burada C_d çözeltilin denge derişimi (mg/L), b ve Q_0 ise Langmuir sabitleridir. Q_0 katının adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) belirtir. C_d değerlerine karşı C_d/q_d değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kesme noktasından Langmuir sabitleri bulunabilir. Ayrıca b sabiti kullanılarak eşitlik (7.4)'den denge parametresi olarak adlandırılan R_L boyutsuz sabiti hesaplanabilir.

$$R_L = 1/(1+bC_0) \quad (8.4)$$

Burada C_0 çözeltilin başlangıç derişimidir (mg/L). Eğer kullanılan farklı başlangıç derişimlerinin her birisi için bulunan R_L değerlerinin ortalaması 0 ve 1 arasında ise bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunun bir göstergesidir.

Adsorpsiyon izotermi verilerinin analiz edildiği diğer bir denklem olan Freundlich izoterm denkleminin doğrusal şekli eşitlik (8.5) ile verilmektedir:

$$\log q_d = \log k_f + (1/n) \log C_d \quad (8.5)$$

burada C_d ve q_d sırasıyla dengedeki çözeltilin derişimi (mg/L) ve adsorplanan miktarı (mg/g), k_f ve $1/n$ ise Freundlich sabitleridir. $\log C_d$ değerlerine karşı $\log q_d$ değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların eğim ve kesme noktalarından Freundlich sabitleri hesaplanabilir.

BÖLÜM 9

DENEY SONUÇLARI

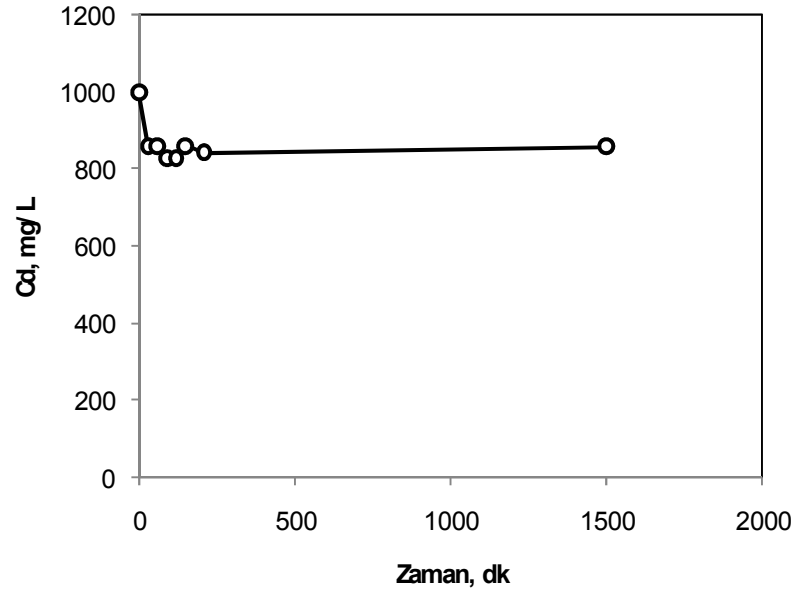
Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

9.1. Kinetik Çalışmalardan Elde Edilen Deney Sonuçları

Çizelge 9.1, 9.2, 9.3 ve Şekil 9.1, 9.2, 9.3' de granül aktif karbon için kinetik çalışmalardan elde edilen deney sonuçları verilmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde pH ayarlaması yapılmaksızın çalışılmıştır.

Çizelge 9.1. Pigment Yeşil kinetik deneylerin sonuçları ($C_0= 1000$ mg/L, $m= 1$ g)

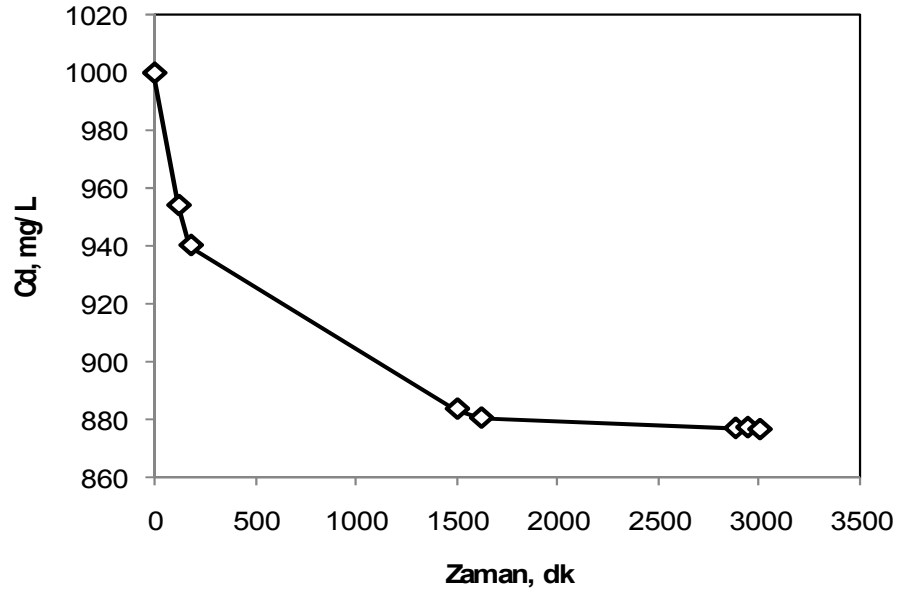
Süre (dk)	C_d (mg/g)
0	1000
30	859,3
60	858,7
90	828,0
120	830,1
150	861,1
210	844,8
1500	859,3



Şekil 9.1. Pigment Yeşil adsorpsiyon kinetiği ($C_0=1000$ mg/L; $V=250$ mL; $m_{GAC}=1$ g; $pH=6,7$; $T=25$ °C)

Çizelge 9.2. Reaktif Siyah Kinetik deneylerin sonuçları ($C_0=1000$ mg/L; $m=1$ g)

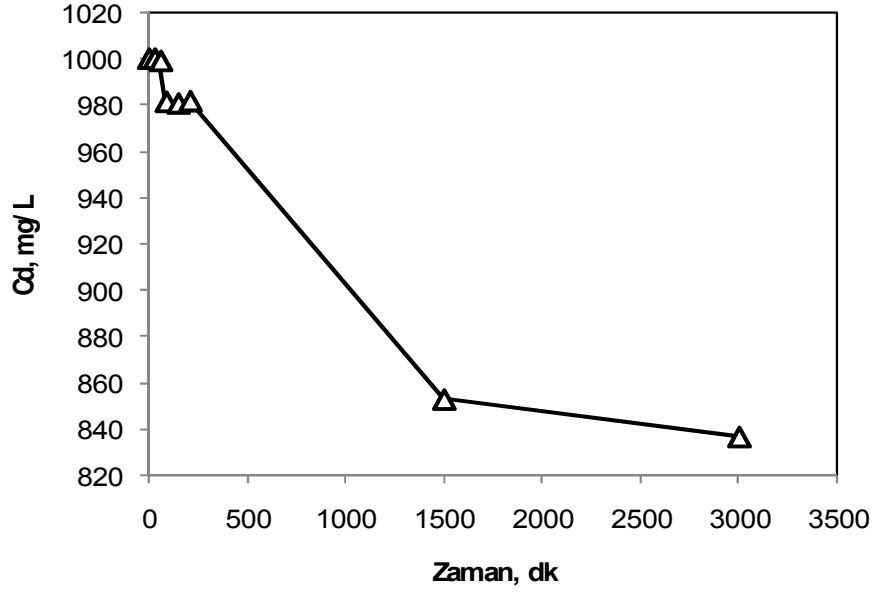
Süre (dk)	C_d (mg/L)
0	1000
120	954,10
180	940,27
1500	888,50
1620	886,4
2880	876,8
2940	877,1
3000	876,4



Şekil 9.2. Reaktif Siyah adsorpsiyon kinetiği ($C_0=1000$ mg/L; $V=200$ mL; $m_{GAC}=1$ g; pH= 6,8; $T=25$ °C)

Çizelge 9.3. Asit Oranj Kinetik deneylerin sonuçları ($C_0= 1000$ mg/L;; $m=1$ g)

Süre (dk)	Cd (mg/L)
0	1000
30	1000
60	999,03
90	981,34
150	980,68
210	981,66
1500	852,74
3000	836,58



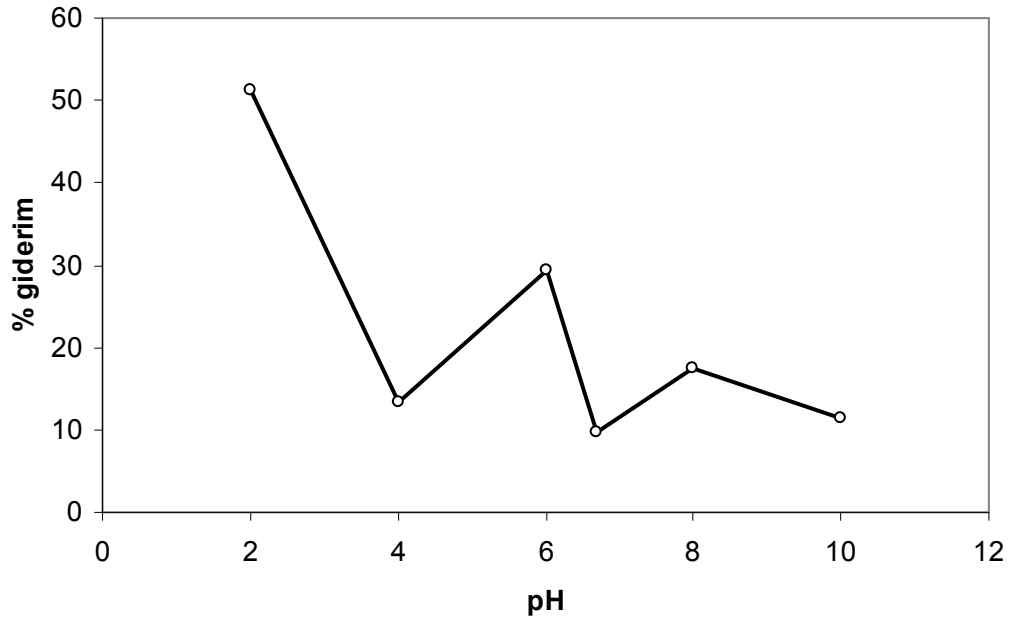
Şekil 9.3. Asit Oranj adsorpsiyon kinetiği ($C_0=1000$ mg/L; $V=200$ mL; $m_{GAC}= 1$ g; pH= 7,2; $T=25$ °C)

9.2. Çözelti pH Değerinin Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları

Çizelge 9.4, 9.5 ve 9.6' da granül aktif karbon için farklı pH değerlerinde yapılan deney sonuçları verilmiştir.

Çizelge 9.4 Pigment Yeşil Adsorpsiyonuna pH Etkisi ($C_0= 100$ mg/L, $V=50$ mL, $m=0,1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=30$ dk)

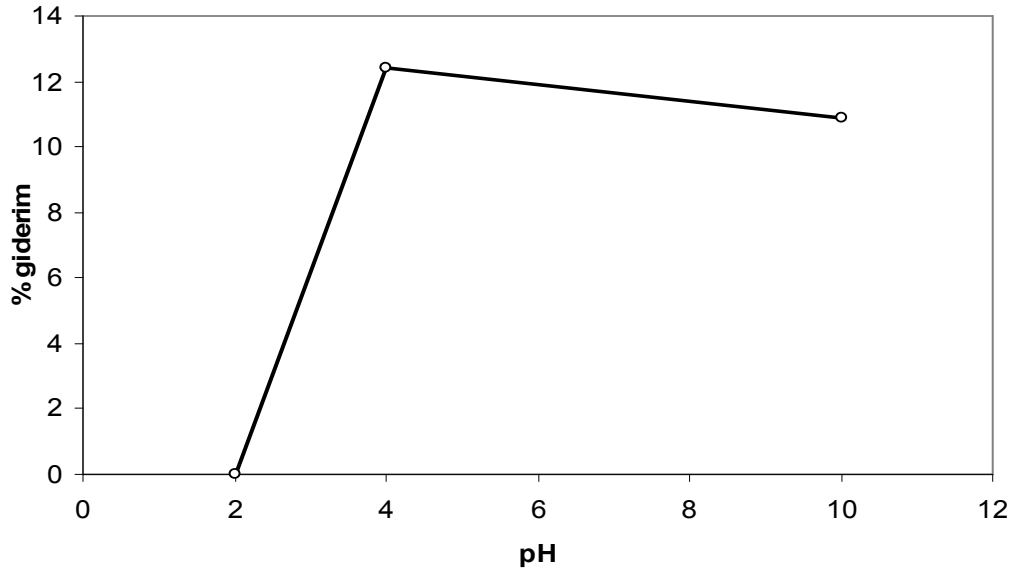
pH	C_d (mg/L)
2	48,8
4	86,7
6	70,7
6,7	90,3
8	82,5
10	88,6



Şekil 9.4. Pigment Yeşil adsorpsiyonuna pH etkisi ($C_0= 100\text{mg/L}$, $V=50\text{ mL}$, $m=0,1\text{g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=30\text{ dk}$)

Çizelge 9.5. Reaktif Siyah Adsorpsiyonuna pH Etkisi ($C_0= 100\text{mg/L}$, $V=50\text{ mL}$, $m=0,1\text{ g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=1500\text{ dk}$)

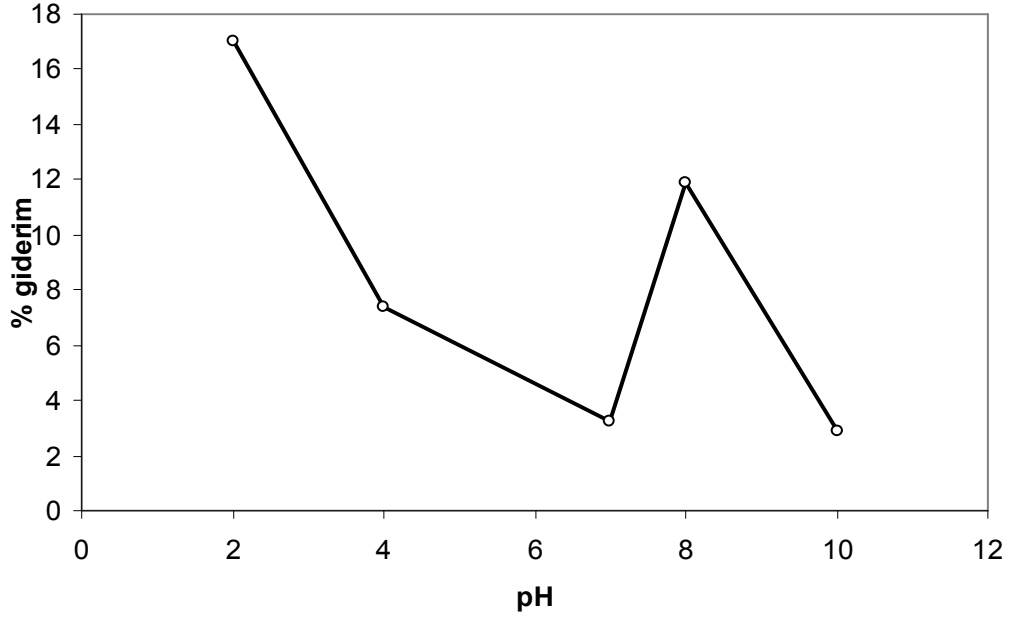
pH	C_d (mg/L)
2	100
4	87,6
10	89,1



Şekil 9.5. Reaktif Siyah adsorpsiyonuna pH etkisi ($C_0= 100\text{mg/L}$, $V=50 \text{ mL}$, $m=0,1\text{g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=1500 \text{ dk}$)

Çizelge 9.6. Asit Orange Adsorpsiyonuna pH Etkisi ($C_0= 100\text{mg/L}$, $V=50 \text{ mL}$, $m=0,1\text{g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=1440 \text{ dk}$)

pH	C_d (mg/L)
2	83,0
4	92,6
7	96,8
8	88,1
10	97,1



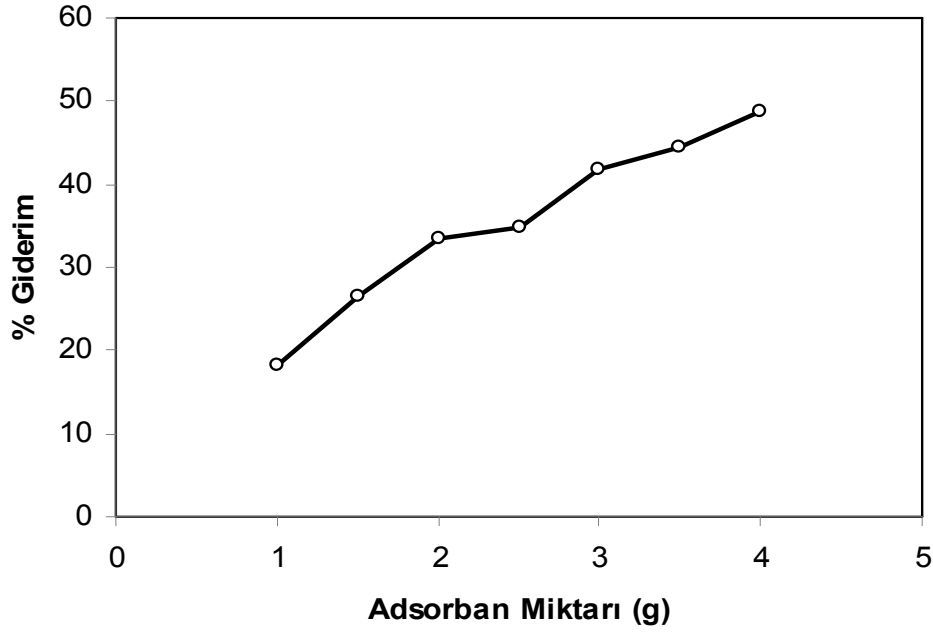
Şekil 9.6. Asit Oranj adsorpsiyonuna pH etkisi ($C_0= 100\text{mg/L}$, $V=50 \text{ mL}$, $m=0,1\text{g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=1440 \text{ dk}$)

9.3. Adsorban Miktarının İncelendiği Deney Sonuçları

Çizelge 9.7, 9.8 ve 9.9' da farklı adsorban miktarları ile yapılan deney sonuçları verilmiştir.

Çizelge 9.7. Pigment Yeşil adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi ($C_0=500\text{mg/L}$, $V=50\text{ mL}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=30\text{ dk}$)

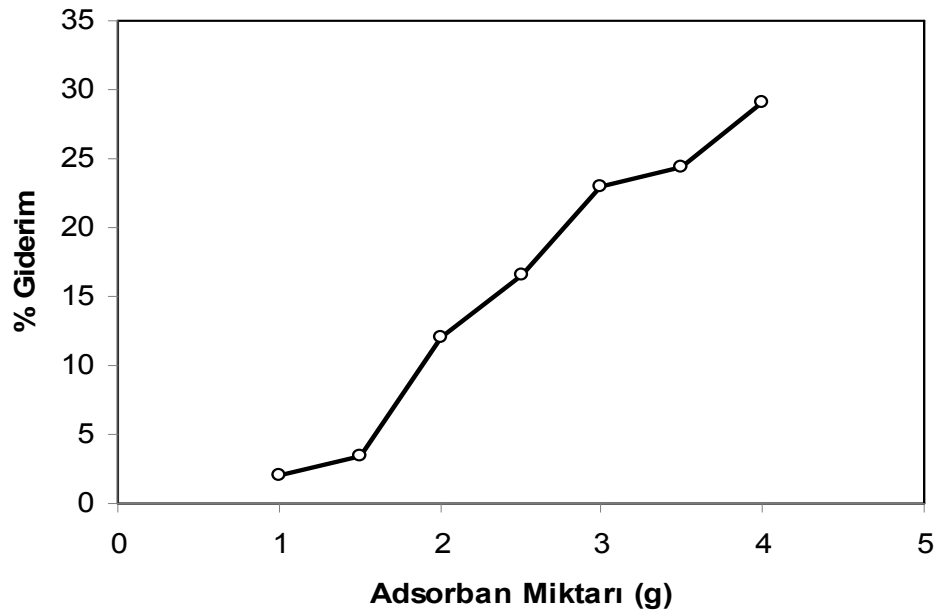
Adsorban Miktarı (g)	C_d (mg/L)
1	409,32
1,5	367,04
2	332,40
2,5	325,98
3	290,52
3,5	277,77
4	255,97



Şekil 9.7. Pigment Yeşil adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi ($C_0= 500\text{mg/L}$, $V=50\text{ mL}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=30\text{ dk}$)

Çizelge 9.8. Reaktif Siyah adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi ($C_0=500\text{mg/L}$, $V=50\text{ mL}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=1500\text{ dk}$)

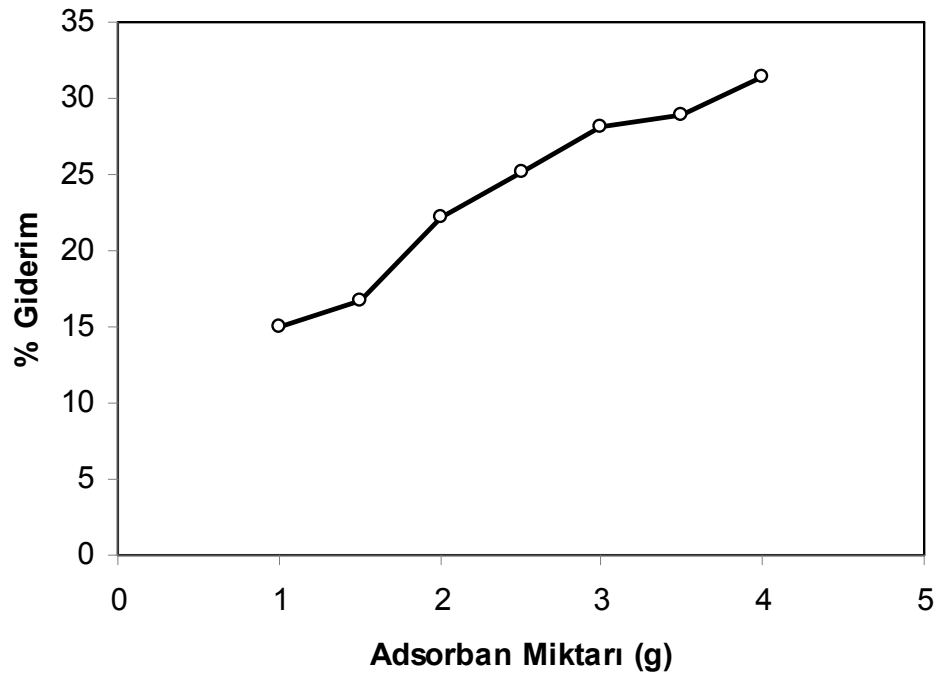
Adsorban Miktarı (g)	C_d (mg/L)
1	489.6
1,5	482.5
2	439.7
2,5	417.3
3	385.4
3,5	377.9
4	354.8



Şekil 9.8. Reaktif Siyah adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi ($C_0= 500\text{mg/L}$, $V=50\text{ mL}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=1500\text{ dk}$)

Çizelge 9.9. Asit Oranj adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi ($C_0=500\text{mg/L}$, $V=50\text{ mL}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=1440\text{ dk}$)

Adsorban Miktarı (g)	C_d (mg/L)
1	425.1
1,5	416.4
2	388.7
2,5	374.2
3	359.7
3,5	355.4
4	342.8



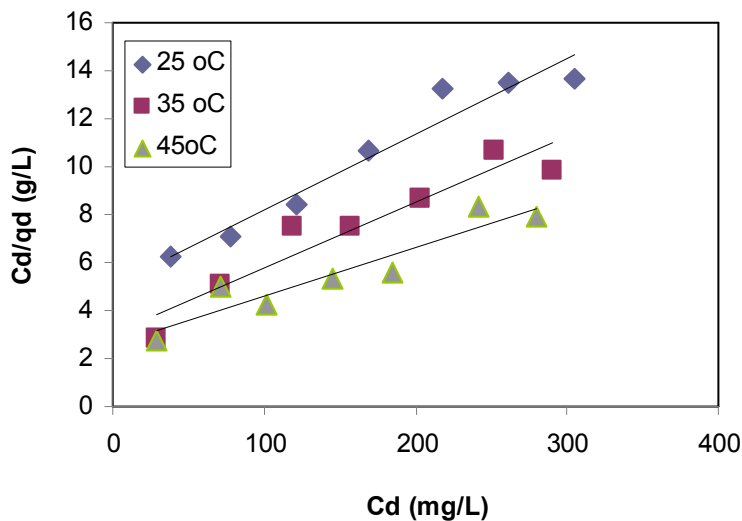
Şekil 9.9. Asit Oranj adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi ($C_0= 500\text{mg/L}$, $V=50\text{ mL}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=1440\text{ dk}$)

9.4. Aktif Karbon için İzoterm Deneylerinin Sonuçları

Çizelge 9.10, 9.11 ve 9.12' de boyar maddeler için yapılan izoterm deney çalışmalarının sonuçları verilmiştir. Bu verilere göre çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi vermiştir.

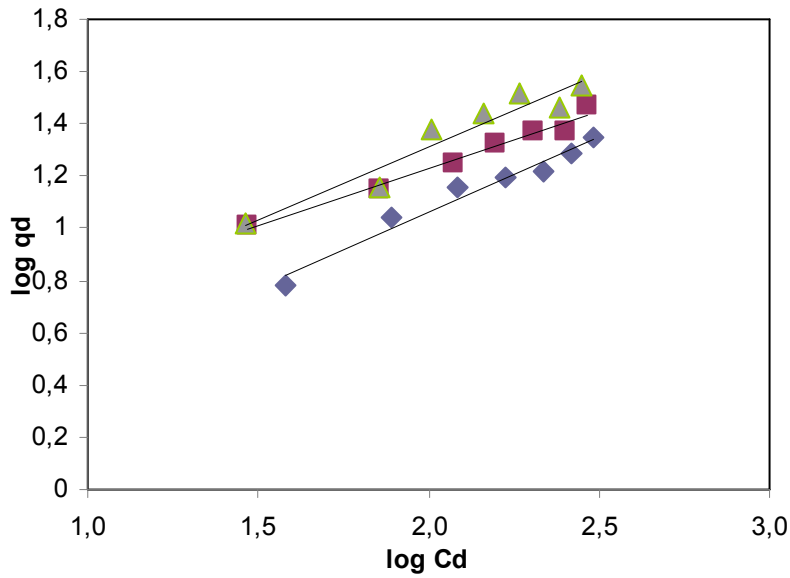
Çizelge 9.10. Pigment Yeşil için izoterm çalışmaları deney sonuçları (m=0,1 g; V=50 mL; pH=2)

	25°C	35°C	45°C
Co (mg/L)	C _d (mg/L)	C _d (mg/L)	C _d (mg/L)
50	37,90	29,42	29,125
100	77,90	71,72	74,471
150	121,25	118,38	102,22
200	168,50	157,75	145,35
250	217,25	203,05	184,38
300	261,25	252,65	241,87
350	305,25	291,01	279,53



Şekil 9.10. Pigment Yeşil için Langmuir izotermi

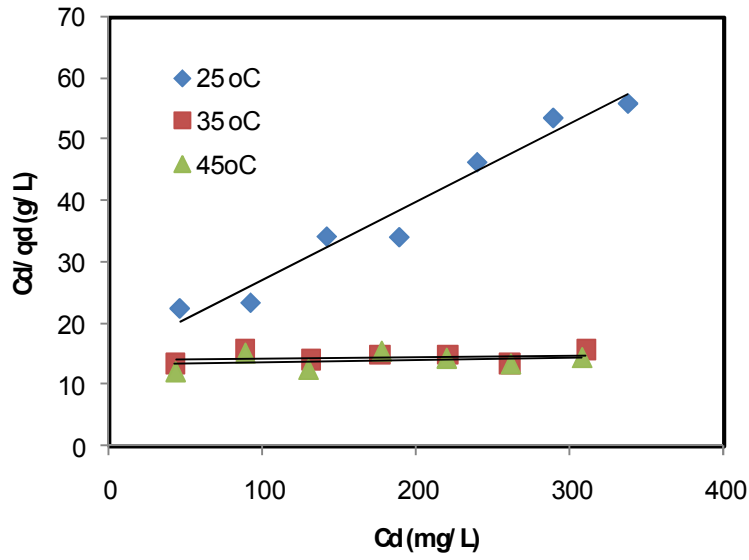
(m=0,1 g; C_o=50-350 mg/L; V=50 mL; pH=2; T=25-35 -45 °C)



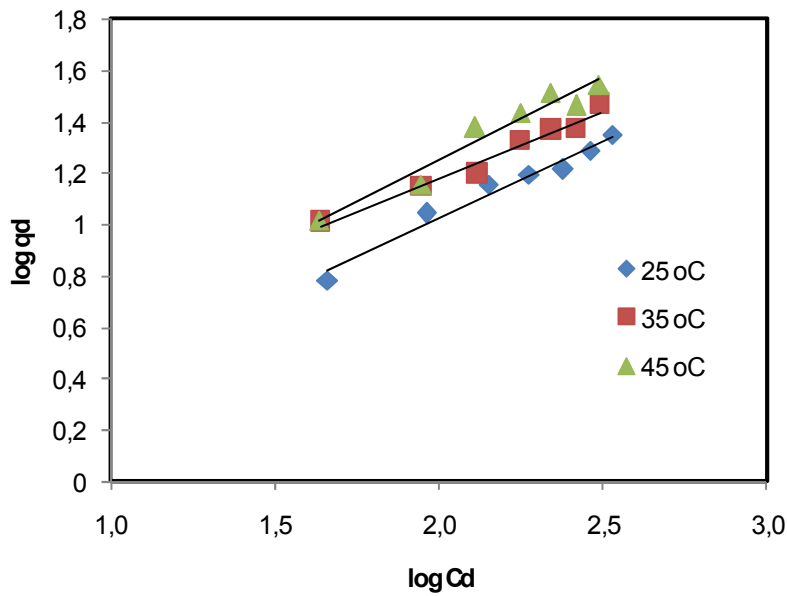
Şekil 9.11. Pigment Yeşil için Freundlich izotermi
($m=0,1$ g; $C_o=50-350$ mg/L; $V=50$ mL; $pH=2$)

Çizelge 9.11. Reaktif Siyah için İzoterm çalışmaları deney sonuçları ($m=0,1$ g; $V=50$ mL; $pH=4$)

	25 °C	35 °C	45 °C
C_o (mg/L)	C_d (mg/L)	C_d (mg/L)	C_d (mg/L)
50	45,90	43,55	42,94
100	92,10	88,67	88,32
150	141,70	131,30	129,40
200	188,90	176,30	177,05
250	239,65	220,41	219,33
300	289,20	262,80	261,11
350	337,91	310,50	307,40



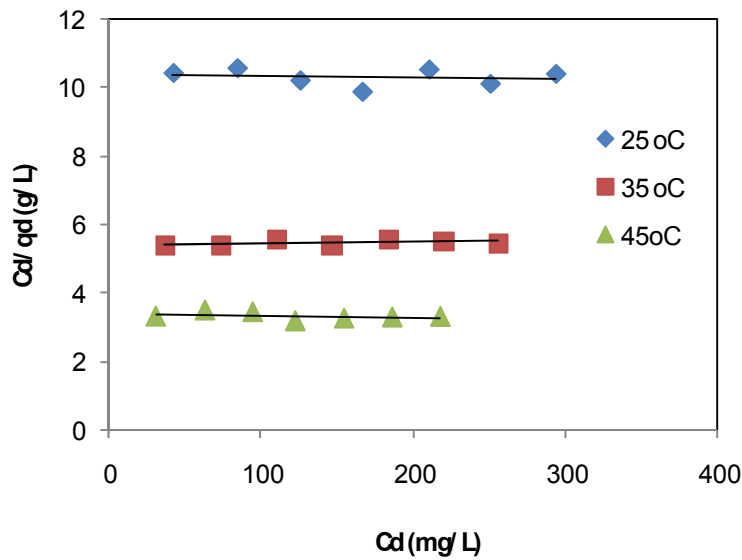
Şekil 9.12. Reaktif Siyah için Langmuir izotermi
($m=0,1$ g; $C_0=50-350$ mg/L; $V=50$ mL; $pH=2$)



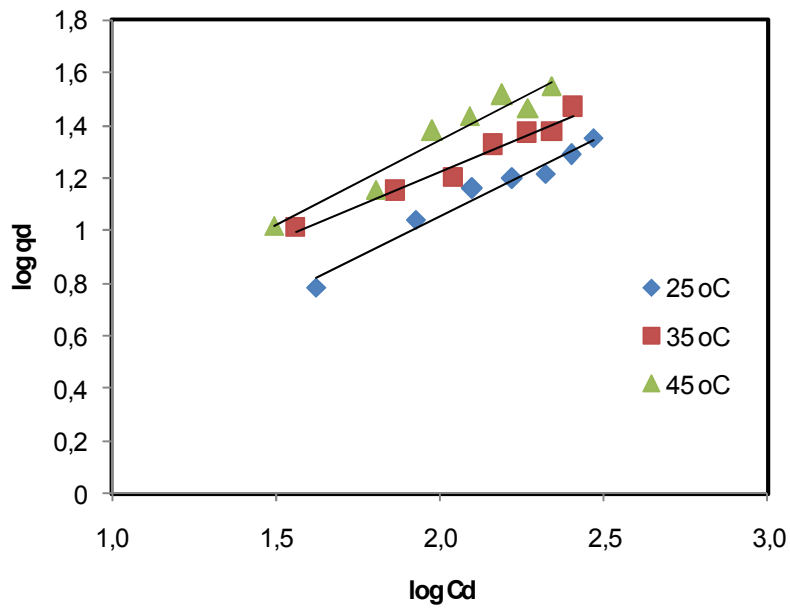
Şekil 9.13. Reaktif Siyah için Freundlich izotermi
($m=0,1$ g; $C_0=50-350$ mg/L; $V=50$ mL; $pH=2$)

Çizelge 9.12. Asit Orange için İzoterm çalışmaları deney sonuçları ($m=0,1$ g; $V=50$ mL; $pH=2$)

	25°C	35°C	45°C
C_o (mg/L)	C_d (mg/L)	C_d (mg/L)	C_d (mg/L)
50	41,96	36,50	31,15
100	84,11	72,94	63,54
150	125,44	110,35	94,77
200	166,32	146,05	122,69
250	210,14	183,90	154,78
300	250,48	220,07	186,41
350	293,60	255,98	217,98



Şekil 9.14 . Asit Orange için Langmuir izotermi
($m=0,1$ g; $C_o=50-350$ mg/L; $V=50$ mL; $pH=2$)



Şekil 9.15. Asit Orange için Freundlich izotermi
($m=0,1$ g; $C_o=50-350$ mg/L; $V=50$ mL; $pH=2$)

BÖLÜM 10

DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

10.1. Kinetik Çalışmalar

Adsorpsiyon denge zamanının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda Pigment Yeşil için ilk 30 dk. içinde adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleştiği ve bu süreden sonra çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Bu nedenle tüm adsorpsiyon deneylerinde işlem süresi 30 dk. olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde Reaktif Siyah ve Asit Oranj için denge zamanı 24 saat olarak belirlenmiştir.

10.2. Başlangıç pH'mın etkisi

Boyar maddelerin adsorpsiyonunda çözelti pH değeri oldukça etkilidir. Düşük pH değerlerinde karbon yüzeyi ortamdaki hidrojen iyonları nedeniyle pozitif yüklenir. Buna göre negatif yüklü anyonik boya moleküllerinin adsorpsiyonunda adsorban ve boya molekülleri arasında yüksek elektrostatik çekim nedeniyle bir artış görülür. pH değerindeki artışla ortamdaki hidroksil derişimi ve dolayısıyla karbon yüzeyinin negatif yükü artar. Böylece negatif yüklü boyar madde moleküllerinin adsorpsiyonu azalır.

Pigment Yeşil için Çizelge 9.2' de görüldüğü gibi çözeltinin pH'ı artıkça boya giderimi azalmaktadır. Adsorpsiyon için en yüksek değer pH=2 için elde edildiğinden diğer deneyler bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

Reaktif Siyah için pH 2 de hiç giderim gözlenmemiştir. En iyi sonuç pH 4 de alınmıştır.

Asit Oranj için de Çizelge 9.4' de görüldüğü üzere çözeltinin pH'ı artıkça boya giderimi azalmaktadır. Asidik boyar maddeler çözeltiliye anyonik boya molekülleri verir. Dolayısıyla adsorban yüzeyinin pozitif olarak yüklendiği düşük pH değerleri bu tür boyar maddelerin adsorpsiyonunda daha iyi sonuçlar vermektedir. Adsorpsiyon için en

yüksek değer $pH=2$ için elde edildiğinden diğer deneyler bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

10.4 Adsorban Miktarı Deneyleri

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan aktif karbon miktarının verim üzerinde etkisi oldukça fazladır. Adsorbanın artışı adsorpsiyon için elverişli yüzey alanının da artmasına neden olur, ancak ekonomik adsorban kullanımı için en uygun adsorban dozajının belirlenmesi önemlidir.

Her üç boyar madde için de Şekil 9.7 ,9.8 ve 9.9'dan görüldüğü gibi adsorban miktarı arttıkça boya giderimi artmaktadır.

Pigment Yeşil için 1g adsorban kullanımında giderim % 18,136 iken 4 g adsorban kullanıldığında giderim %48,806 değerine çıkmaktadır. Reaktif siyah için 1g adsorban kullanımında giderim % 2,08 iken 4 g adsorban kullanıldığında giderim % 29,04 değerine; Asit Orange için ise 1g adsorban kullanımında giderim % 14,98 iken 4 g adsorban kullanıldığında giderim % 31,44 değerine ulaşmaktadır.

10.5. İzoterm Deneyleri

Adsorpsiyon izotermeleri için elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon denklemlerine göre analiz edilmiştir. C_d değerlerine karşı C_d/q_d değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kesme noktasından Langmuir sabitleri bulunmuş ve ayrıca b sabiti kullanılarak denge parametresi olarak adlandırılan R_L boyutsuz sabiti hesaplanmıştır.

Farklı sıcaklıklar için elde edilen Langmuir sabitleri Çizelge 10.1'de verilmiştir.

Çizelge 10.1. Boyar maddelerin adsorpsiyonu için Langmuir sabitleri

T (°C)	25			35			45		
	Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	R ²	Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	R ²	Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	R ²
Pigment Green	32,25	6,401	0,942	37,03	12,07	0,904	50	19,55	0,887
Reaktif Black	7,93	0,554	0,960	-	-	0,062	-	-	0,11
Asit Orange	-	-	0,04	-	-	0,129	-	-	0,174

Adsorpsiyon izotermi verilerinin analiz edildiği diğer bir denklem olan Freundlich izoterm denklemine göre log Ce değerlerine karşı log qe değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların eğim ve kesme noktalarından Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Çizelge 10.2’de ise Freundlich sabitleri verilmiştir.

Çizelge 10.2. Boyar maddelerin adsorpsiyonu için Freundlich sabitleri

T (°C)	25			35			45		
	k _f	1/n	R ²	k _f	1/n	R ²	k _f	1/n	R ²
Pigment Green	1,21	0,573	0,964	2,25	0,438	0,978	1,58	0,555	0,923
Reaktif Black	0,65	0,604	0,944	1,38	0,520	0,971	0,93	0,641	0,944
Asit Orange	0,64	0,623	0,969	1,51	0,521	0,968	1,1	0,650	0,943

Çizelge 10.1 ve 10.2 karşılaştırıldığında Freundlich izotermine göre bulunan regresyon katsayılarının tüm sıcaklıklarda Langmuir izotermine göre bulunanlardan daha büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle granül aktif karbon üzerine adsorpsiyonun çalışılan her üç boyar madde için de Freundlich denklemi ile ifade edilebileceği görülmektedir. Çizelge 10.2’de görüldüğü gibi Freundlich izoterminden elde edilen k_f’nin değerlerinin çok yüksek olmayışı adsorban tarafından adsorblanan maddenin çok kolay tutulmadığı anlamına gelir. 1/n’in değeri 0 ve 1 arasında olması ise adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 10.1’de Langmuir denkleminde elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri Pigment Green için tüm sıcaklıklarda, Reaktif Black için ise

yalnızca 25 °C' de hesaplanmıştır. Buna göre Pigment Green için en yüksek değer 50 mg/g olarak 45 °C'de elde edilmiştir.

Ayrıca çalışılan tüm boyar maddeler için artan sıcaklıkla giderimin arttığı görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun endotermik olduğunu belirtir. Bunun bir nedeni artan sıcaklığın karbonun iç yapısında şişme etkisi yaratarak boya moleküllerinin karbon içine difüzyonunu artırması olabilir. Diğer taraftan artan sıcaklıkla çözeltideki boya iyonlarının hareketliliğinin artması adsorpsiyonun artmasına yol açabilir.

Daha yüksek giderim değerleri için granül aktif karbona yüzey modifikasyonu işlemi uygulanabilir. Aynı boyar maddeler için toz aktif karbon kullanılması daha iyi sonuçlar verebilir.

BÖLÜM 11

KAYNAKLAR

- Ağca , N., “ Atıksuların Toprak Ekosistemine Etkileri ” , Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri , 5-9, 1998.
- Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee J.,F., “Adsorption of Reaktive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis”, 152, 337–346 , 2008.
- Arık, P., “ Pamuklu Tekstil Endüstrisinde Uygun Atıksu Arıtma Teknolojisi Seçimi” , Arbiogaz Çevre Teknolojileri İnşaat San. Ve Tic A.Ş. Yayınları, 2005.
- 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.
- Birgül, A. , Akal Solmaz, S.K.,“Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOI ve Renk Gideriminin Araştırılması” Araştırma notu ,Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü , 2007.
- Correia, M. F. , Stephonson, T. and Judd, S. J. Characterization Of Textile Wastewater – A Review, Environmental Technology, 15, 917 – 329, 1994.

- Doğan, A., “ Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi” 1989.
- Erdem, E., Karapınar, N. ,Donat, R., , “ The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites, Journal of Colloid and Interface Science”, 280, 309-319, 2004.
- Eren, H.A., Anış,P., Kurcan,P., “ Reaktif Boyama Atıksularının Ozonlama İle Dekolorizasyonu ” Uludağ Üniversitesi, Teksil Mühendisliği Bölümü, 2007.
- Erkut, E. “ Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi” Anadolu Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2008.
- Gerçel, Ö., Özcan, A.S., Gercel H. F., “Preparation of activated carbonfrom renewable bio-plant of Euphorbia by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions”, Applied Surface Science, 253, 4843-4852, 2007.
- Gohl, E.P.G. and Vilensky, L.D., Textile Science An Explanation of Fibre Properties, 2nd Edition, Longman, Cheshire, 1983.
- Gogate, P. R. and Pandit, A. B. ,” A Review Of Imperative Technologies For Wastewater Treatment II Hybrid Methods”, Adv. Environ. Res. , 2003.
- Gürcüm, B.H., “ Tekstil Malzeme Bilgisi ” 1. Basım Grafiker Yayınları , Ankara, 321-328, 2005.
- Karcher, S. Kornmüller, A. and Jekel, M. Removal of Reaktive Dyes By Sorption / Complexation with Cucurbituril, Water Science and Technology, 40 (4 – 5), 425 – 433, 1999.
- Kocaer, F. O. , ve Alkan, U. , “Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 2002.

- Lin, C. and Liu, H., “Adsorption in a centrifugal field: basic dye adsorption by activated carbon”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 161-167, 2000.
- Lin, S. H. , Peng, C.F. , “Treatment Of Textile Waste Water By Electrochemical Method”, *Wat. Res.*, 28, No:2, Pp.277-282, 1994.
- Malık, 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.
- Muslu, Y., “Su ve Atıksu Mühendisliği Çevre Kirlenmesi Kontrolü” 2. Cilt, Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 23-33, 2001.
- Özcan , Y., Ulusoy, E., “Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği”, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı :2557, No:39, 371-376, 1978.
- Robinson, T. McMullon, G. Marchant, R. And Nigam, P. “Remediation of dyes in textile effluent: A Critical review on Current Treatment Technologies with a Proposed, Alternative” *Bio- resource Technology*, 77, 247–255, 2001.
- Sarıkaya, Y., *Fizikokimya 2*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye, 1993.
- 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. and Ahmad, A.L., “Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, 127, 111-119, 2007.
- 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.
- Ünalı, T., Bazı Doğal Klinoptilolitlerin Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Proje No:199819018, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2002.
- Wang, Y., Zhou, H., Yu, F., Shi, B. and 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.
- Yavuz, Y. , “Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektro Adsorpsiyonla Giderimi”, Yüksek Lisans tezi, 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.
- Yörükoğulları, E., Taşal, E. ve Orhun, Ö., “Hemodiyaliz Sıvısının Doğal ve Modifiye Zeolitlerle Rejenerasyonu”, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, (Ed: Muhsin Zor) Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1991.
- Yörükoğulları, E. (1997), Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 1-58.

Yörükoğulları, E., Bazı yerli doğal zeolitlerin karayollarında buz/kar çözücü olarak kullanılması, Proje No:031052, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2006.

Yörükoğulları, E., Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonu ve bazı uygulamaları, Proje No:041040, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2006.

http 1 www.cevreonline.com/dykp/dykp_main.htm, 2009.

http 2 w3.gazi.edu.tr/web/alperal/cevre1.htm, 2009.

http 3 www.turchemonline.com, 2009.