

Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 Boyarmaddelerinin Bazı Kil Mineralleri Üzerine
Adsorpsiyonu

Özlem Avcı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2010

Adsorption Of Acid Blue 193 And Acid Orange 95 Dyestuffs Onto Some Clay Minerals

Özlem Avcı

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January 2010

Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 Boyarmaddelerinin Bazı Kil Mineralleri Üzerine
Adsorpsiyonu

Özlem Avcı

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatma Tımsek

Ocak 2010

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Özlem Avcı'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 Boyarmaddelerinin Bazı Kil Mineralleri Üzerine Adsorpsiyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd.Doç.Dr.Fatma Tümsek

Üye : Prof.Dr.Hürriyet Erşahan

Üye : Prof.Dr.A.Savaş Koparal

Üye : Y.Doç.Dr.Belgin Karabacakoğlu

Üye : Y.Doç.Dr.Hakan Demiral

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Boyarmaddeler tekstil, gıda, plastik ve kâğıt gibi pek çok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, bu tür endüstrilerin atık sularında çeşitli sentetik boyarmaddeler yer almaktadır. Pek çok sentetik boya zehirlidir ve sulardan uzaklaştırılması gerekir. Adsorpsiyon boyarmaddelerin atık sulardan giderimi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir.

Bu çalışmada üç farklı doğal kil minerali ile Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 boyarmaddelerinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Kil minerali olarak, Eskişehir bölgesinden sepiyolit, Balıkesir bölgesinden zeolit ve Uşak bölgesinden bentonit kullanılmıştır. Adsorpsiyon için uygun çözelti pH değeri ve denge süresi belirlenmiş, ayrıca sıcaklığın etkisi incelenmiştir. İzoterm verileri Langmuir ve Freundlich izotermine göre, kinetik veriler Yalancı Birinci Derece ve Yalancı İkinci Derece modellerine göre analiz edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 2 civarında olduğu ve denge süresinin 1 saat olduğu belirlenmiştir. İzoterm verileri Freundlich izotermine uymaktadır. Kinetik veriler ise en iyi Yalancı İkinci Derece modeli ile temsil edilmektedir.

Bentonit çalışılan her iki boyarmadde için sepiyolit ve zeolitten daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Asit Mavi 193, Asit Oranj 95, Sepiyolit, Zeolit, Bentonit, Adsorpsiyon

SUMMARY

Dyestuffs are widely used in many industries such as textile, food, plastics and paper. Therefore, various kind of synthetic dyestuffs appear in the effluents of wastewater in these industries. Many synthetic dyes are toxic and must be removed from wastewater. The adsorption is one of the methods that has been widely used for removal of dyestuffs from wastewater.

In this study, adsorption of Acid Blue 193 and Acid Orange 95 from aqueous solution by three different natural clay minerals was investigated. Sepiolite from Eskişehir, zeolite from Balıkesir and bentonite from Uşak were used as clay minerals. The pH value of solution and equilibrium time of adsorption was determined; in addition, the effect of temperature onto adsorption was investigated. The isotherm data were analysed using Langmuir and Freundlich isotherms. The kinetic data were analysed using Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models.

Results show that a pH value of around 2 and equilibrium time of 1 hour are favourable for the adsorption of Acid Blue 193 and Acid Orange 95. The isotherm data fit well with the Freundlich equation. The kinetic data could be well described by Pseudo-second-order kinetic model.

The bentonite has higher adsorption capacity for both dyestuffs then sepiolite and zeolite.

Keywords: Acid Blue 193, Acid Orange 95, Sepiolite, Zeolite, Bentonite, Adsorption

TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans tezi öğrenimimde, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarımda, bana danışmanlık ederek her aşamasını dikkatle yöneten, beni yönlendiren, her türlü olanağı sağlayan, sürekli anlayış ve yardımlarını gördüğüm değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerde kullanılan boyar maddeleri elde ettiğim Yrd. Doç. Dr. Ceyda Bilgiç ve Yrd. Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu'na ve Bölümümüzün tüm öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Çalışmalarım sürecinde anlayış ve sabırlarından dolayı işverenlerim Maden Yüksek Mühendisi Abdülislam Oğuz ve Maden Yüksek Mühendisi Şükrü Bahadır Madenüs'e teşekkür ederim.

Bana güvenen, maddi manevi desteklerini esirgemeyen hep yanımda olan sevgili aileme ve çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1.GİRİŞ.....	1
2.ADSORPSİYON	5
2.1. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler	5
2.2. Adsorpsiyon Kuvvetleri	6
2.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	8
2.4. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri	9
2.4.1. Freundlich izotermi	10
2.4.2. Langmuir izotermi	10
2.4.3. B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) izotermi.....	13
2.4.4. Temkin (Slygin-Frumkin) denklemi.....	14
2.5. Sıvı Çözeltilerden Adsorpsiyon	15
2.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler	16
2.7. Adsorpsiyon Kinetiği	18
3.KİLLER VE KİL MİNERALLERİ	21
3.1. Kil Tabakalarının Düzenlenmesi.....	24
3.2. Killerin Sınıflandırılması	26
3.2.1. Kaolinit grubu.....	30
3.2.2. Montmorillonit grubu	31

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.3. İllit grubu	32
3.2.4. Klorit grubu	32
3.2.5. Atapulgit	32
3.3. Bentonit	33
3.3.1. Bentonitin kullanım alanları	35
3.4. Sepiyolit	36
3.4.1. Sepiyolit kullanım alanları	38
3.5. Zeolitler	40
3.5.1. Zeolit kullanım alanları	42
4. BOYARMADELER VE ÖZELLİKLERİ	47
4.1. Asit Boyalar	47
4.1.1. Trifenilmetan boyarmaddeleri	49
4.1.2. Ksanten boyarmaddeleri	49
4.1.3. Nitro boyarmaddeleri	50
4.1.4. Azo boyarmaddeleri	50
4.1.5. Pirazon-azo boyarmaddeleri	51
4.1.6. Antrakinin boyarmaddeleri	52
4.2. Reaktif boyalar	53
4.3. Metal kompleks boyalar	53
4.4. Direkt boyalar	54
4.5. Bazik boyalar	54
4.6. Mordant boyalar	54
4.7. Dispers boyalar	55
4.8. Pigment boyalar	55
4.9. Vat boyalar	55
4.10. Anyonik ve ingrain boyalar	55
4.11. Sülfür boyalar	56

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.12. Solvent boyalar.....	56
4.13. Florasan renklendiriciler	56
4.14. Diğer sınıflar	56
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	57
5.1. Kullanılan Materyaller	57
5.1.1. Doğal killer	57
5.1.2. Boyarmaddeler	58
5.2. Numune Hazırlanması.....	59
5.3. Azot Adsorpsiyonu.....	59
5.4. Adsorpsiyon Deneyleri.....	60
5.4.1. pH etkisinin incelenmesi	60
5.4.2 Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi	60
5.4.3. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi	61
5.5. Hesaplamalar	61
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	62
6.1. Azot Adsorpsiyonu Sonuçları	62
6.2. Boyarmadde Adsorpsiyonu Sonuçları.....	64
6.2.1. Çözelti pH değerinin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	64
6.2.2. Denge süresinin belirlenmesi ve adsorpsiyon kinetiği	70
6.2.3. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi	74
6.2.4. Adsorpsiyon izotermi	80
6.3. Killerin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	84
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	86
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Brunauer İzotermi.....	8
2.2. Çözültiden katı adsorpsiyonu için izotermilerin sınıflandırılması (Montgomery, 1985).....	16
3.1. (a) Tek bir silika tetrahedral yapı, (b) Tetrahedral tabakadaki yapı	25
3.2. (a) Tek bir oktahedral yapı, (b) Oktahedral tabakadaki yapı.....	25
3.3. Birim hücreler (Caine, et al., 1999)	26
3.4. (a)Montmorillonitin birim hücresinin yapısı, (b) Montmorillonitin katmanları.....	31
3.5. Sepiyolitinin birim hücre yapısı (Brauner ve Preisinger, 1956)	38
4.1. Asit Meganta.....	48
4.2. Turuncu II	48
4.3. Ksilen Mavisi VS.....	49
4.4. Lissamine Phodamine B	50
4.5. Naftalin Sarısı	50
4.6. Azogeranine 2G	51
4.7. Cloth Kırmızısı 2B.....	51
4.8. Tartrazin.....	52
4.9. Solway Mavisi B.....	52
5.1. Asit Mavi 193 boyarmaddesinin molekül yapısı	58
6.1. Sepiyolitinin 77 K'de N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	62
6.2. Zeolitinin 77 K'de N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	62
6.3. Bentonitinin 77 K'de N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	63
6.4. Sepiyolit- Asit Mavi 193 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi.....	64
6.5. Sepiyolit- Asit Oranj 95 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi.....	65
6.6. Zeolit- Asit Mavi 193 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi.....	66
6.7. Zeolit- Asit Oranj 95 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi.....	67
6.8. Bentonit- Asit Mavi 193 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.9. Bentonit- Asit Oranj 95 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi.....	69
6.10. Adsorpsiyon kapasitesinin süre ile değişimi (AM: Asit Mavi 193, AO: Asit Oranj 95).....	72
6.11. Farklı kil-adsorban sistemleri için yalancı 2.derece kinetik model grafiği (AM: Asit Mavi 193, AO: Asit Oranj 95)	73
6.12. Sepiyolit-Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi.....	74
6.13. Sepiyolit-Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi.....	75
6.14. Zeolit-Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi	76
6.15. Zeolit-Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi.....	77
6.16. Bentonit –Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi.....	78
6.17. Bentonit -Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi.....	79
6.18. Sepiyolit-Asit Mavi 193 için Freundlich doğruları.....	81
6.19. Sepiyolit-Asit Oranj 95 için Freundlich doğruları	81
6.20. Zeolit-Asit Mavi 193 için Freundlich doğruları	82
6.21. Zeolit -Asit Oranj 95 için Freundlich doğruları.....	82
6.22. Bentonit-Asit Mavi 193 için Freundlich doğruları	83
6.23. Bentonit-Asit Oranj 95 için Freundlich doğruları.....	83
6.24. Asit Mavi 193 boyarmaddesinin 25°C’deki adsorpsiyon izotermlerinin adsorbanlarla değişimi	85
6.25. Asit Oranj 95 boyarmaddesinin 25°C’deki adsorpsiyon izotermlerinin adsorbanlarla değişimi	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi	29
3.2. Degens'e göre killerin kristalografik olarak sınıflandırılması	30
5.1. Kullanılan killerin kimyasal analiz sonuçları	57
5.2. Asit Oranj 95'in fiziksel ve kimyasal özellikleri	59
6.1. Killerin BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri	63
6.2. Sepiyolit-Asit Mavi 193 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st).....	64
6.3. Sepiyolit- Asit Oranj 95 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st).....	65
6.4. Zeolit- Asit Mavi 193 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st).....	66
6.5. Zeolit- Asit Oranj 95 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st).....	67
6.6. Bentonit- Asit Mavi 193 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st).....	68
6.7. Bentonit- Asit Oranj 95 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st).....	69
6.8. Sepiyolit-Asit Mavi 193 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,8$)	70
6.9. Sepiyolit-Asit Oranj 95 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,7$)	70
6.10. Zeolit-Asit Mavi 193 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,85$)	71
6.11. Zeolit-Asit Oranj 95 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,8$)	71
6.12. Bentonit-Asit Mavi 193 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,83$)	72

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)ÇizelgeSayfa

6.13. Bentonit-Asit Oranj 95 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,76$)	72
6.14. Kinetik parametreler	73
6.15.Sepiyolit-Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $t=1$ st, $\text{pH}=2$).....	74
6.16. Sepiyolit-Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $t=1$ st, $\text{pH}=2$).....	75
6.17. Zeolit-Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $t=1$ st, $\text{pH}=1,8-2$)	76
6.18. Zeolit-Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $t=1$ st, $\text{pH}=1,8$).....	77
6.19.Bentonit-Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $t=1$ st, $\text{pH}=1,8$).....	78
6.20. Bentonit–Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $t=1$ st, $\text{pH}=1,7-1,8$)	79
6.21. Kil-boyarmadde sistemleri için Langmuir sabitleri	80
6.22. Kil-boyarmadde sistemleri için Freundlich Sabitleri.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
b	Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg).
C _o	Çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L)
C _d	Çözeltinin denge derişimi (mg/L)
k _F , n	Freundlich sabitleri
k ₁	Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (min ⁻¹)
k ₂	Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti (g/min.mg)
m	Adsorban miktarı (g)
q	Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarı (mg/L)
q _e	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q _t	Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R ²	Regresyon katsayısı
V	Çözeltinin hacmi (L)
ΔG	Serbest entalpi değişimi
ΔH	Adsorpsiyon entalpisi
ΔS	Adsorpsiyon entropisi
S	Adsorbanın toplam yüzeyi
T	Sıcaklık
t	Zaman
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
et al.	Ve diğerleri
L	Litre
vd.	Ve diğerleri
GAC	Granüler Aktif Karbon
KDK	Katyon Değiştirme Kapasitesi
PAC	Toz Aktif Karbon
C.I.	Color Indeks
A.M.	Asit Mavi 193
A.O.	Asit Oranj 95

1. GİRİŞ

Endüstrileşmenin artış göstermesiyle birlikte artan üretimin çevre üzerindeki olumsuz baskıları temiz bir çevreyi tehdit eder duruma gelmiştir. Bunun yanı sıra günümüzde kuraklığın ortaya çıkardığı su sıkıntısının yaşandığı ülkemizde, temiz su kaynaklarının optimum şekilde kullanılması gerekliliği, endüstrilerde alternatif su kullanım yollarının aranmasına neden olmuştur. Bu nedenle endüstriyel üretim sonucunda oluşan atıksuların çevreye zararsız hale getirilecek düzeyde arıtılması ve geri kazanılarak endüstride tekrar kullanılması konuları araştırmaların ana konusu olmuştur.

Nüfus ve gelişen teknoloji ile birlikte ülkemizde tekstil endüstrisi hızlı bir şekilde gelişmeye başlamış ve mevcut olanlar ise kapasitelerini artırmışlardır. Bu durum, doğal kaynaklardan en önemlisi olan suyun kullanımını artırmaktadır. Çeşitli proseslerde kullanılan ve atıksu olarak nitelenen bu sular tekrar alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Deşarj edilen endüstriyel atıksular deşarj edildikleri alıcı ortamlardaki ekolojik dengeyi bozmakta yada büyük tahribatlara neden olabilmektedir. Bu nedenle bu suların alıcı su ortamlarına verilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Özellikle tekstil endüstrisinde yüksek su tüketimi dolayısıyla atıksu üretimi fazladır. Bu atıksuların kirlilik kaynağı liflerde mevcut olan safsızlıklar, kullanılan kimyasal maddeler ve boyamada kullanılan boyar maddelerdir. Boyar maddeler diğer maddelerle az veya çok renk verebilen kendisi de renkli olan maddelerdir. Boyar maddelerin tekstil boyama endüstrisinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Renkli tekstil atıksuları alıcı su ortamlarında birikerek suyun hem estetik görünümü bozmakta hem de suyun ışık geçirgenliğini azaltmaktadır. Işık geçirgenliğinin azalması ve çözülmüş oksijen miktarının düşmesi canlıların yok olmasına sebep olmakta ve beraberinde suyun yeniden kullanım imkânlarını da kısıtlamaktadır. Aynı zamanda tekstil endüstrisindeki bazı boyar maddelerin toksik özellik göstermesinden dolayı da bu atıksular alıcı ortamlara verilmeden arıtılması gerekmektedir (Tünay, 1996; Malkoç, Karagözoğlu ve Özyonar'dan (2008)). Tekstil endüstrisi atıksuları miktar ve karakteristik yönünden değişkenlik göstermektedir.

Tekstil endüstrisinde ortaya çıkan atıksuların çoğunluğu yıkama ve boyama işlemleri sonucu oluşmaktadır. Bu işlemler sonucunda açığa çıkan atıksular yüksek renk ve pH değerine sahipken, biyolojik olarak arıtılabilirliği düşüktür (Malkoç vd., 2008).

Endüstriyel üretim sonucunda açığa çıkan atıksuların deşarj edildiği kanalizasyon sisteminde ya da alıcı ortamda çevresel problemleri oluşturmaması açısından, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde verilen deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtılmaları gerekmektedir. Atıksuların içeriğindeki organik madde, askıda katı madde, nutrient madde ve toksik maddelerin çeşitli arıtma yöntemleriyle istenen düzeye indirgenme gerekliliği son derece önemlidir.

Günümüzde kuraklıkla bağlantılı olarak ortaya çıkan su sıkıntısının yaşandığı ülkemizde, atıksuların deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtıldıktan sonra geri kazanılması ve endüstrilerde tekrar kullanımının sağlanması, gerek işletmelere gerekse ülkemize büyük yararlar sağlayacaktır.

Endüstriyel atıksuyun geri dönüşümü ile elde edilen geri kazanılmış suyun endüstride tekrar kullanımı endüstriye, ilave ve güvenilir su kaynaklarının temin edilmesi veya var olan temiz su kaynaklarının çoğaltılması, net su tüketimi ile atıksu oluşumunun ve atıksu arıtma maliyetlerinin azaltılması açısından önemli faydalar sağlamaktadır. Dünya çapında geri kazanılan atıksuyun yaklaşık %25'i endüstride tekrar kullanılmaktadır (Metcalf&Eddy 1991; Lens, et al., 2002; Yalılı Kılıç ve Kestioğlu'ndan (2008).

Kumaş boyama işlemleri tekstil endüstrisi atıksularının ana kaynağını oluşturmaktadır. Bu atıksular yüksek renk, askıda katı madde ve çözünmüş organikler içermektedir. Boya dışındaki kirleticilerin çoğu kimyasal ve fiziksel metotlarla giderilebilmektedir (Chern and Huang, 1998; Al-Degs, et al., 2000; Yoo, et al., 2001;Armağan vd'ten (2002). Son birkaç yıldan bu yana tekstil atıksularının arıtılmasına sadece toksik özelliğinden dolayı değil aynı zamanda bulanıklık gibi

özelliklerden dolayı büyük önem verilmektedir (ICI Watercare, 1991; Armağan vd'den(2003).

Tekstil endüstrisi atıksuları genellikle sonlandırma ve boyama prosesinden kaynaklanan yüksek derişimde boyar madde ihtiva etmektedir. Renklendirmede kullanılan toplam boyaların %20-40'ını en çok bilinen sentetik bileşik olan azo boyalar oluşturmaktadır (William and Leonard, 1997; Wu, et al., 1998). Bu boyalar bir veya daha fazla azo halkasına (-N=N-) sahiptirler (Beydilli, et al., 2000). Bu yüksek renkli bileşikler atıksuyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını da azaltırlar. Birçok boyalar bazı mikroorganizmalar için toksik etkiye sahip olup inhibisyona sebep olabilirler (Asfour, et al., 1985). Tekstil atıksularının arıtılmasında kimyasal ve biyolojik arıtım metotları uygulanmaktadır. Biyolojik arıtmadan önce atıksudaki boya derişimini azaltmak gereklidir. Kimyasal arıtımda ise kullanılan kimyasal madde arıtma maliyetini artırmaktadır. Ayrıca renk gidermede adsorpsiyonun kullanılması, klasik fizikokimyasal koagülasyon/flokülasyon metodunun uygulanmasındaki yetersizliği gidermektedir. Potansiyel adsorbanların kullanılarak endüstriyel atıksulardan renkli ve renksiz organik kirleticilerin giderilmesi, adsorpsiyon proseslerin önemli bir uygulaması olarak gösterilebilir.

Aktif karbon tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyon yoluyla renk gideriminde yaygın olarak kullanılan adsorbanlardandır (McKay, 1984; Gupta, et al., 1997). Ayrıca birçok araştırmacı, boyar maddelerin adsorpsiyonunda daha ekonomik malzemelerin kullanılması üzerinde çalışmışlardır. Bunlardan, şeker pancarı küspesi (Bousher, et al., 1997), nano ölçekli modifiye silika, uçucu kül (Gupta, et al., 1998), turba (McKay, et al., 1984), fenolik reçine (Kasaoka, et al., 1984), tahta talaşı (Gupta and Bhattacharya, 1985; Wang, et al., 1995), meyve artıkları (Nassar and Majdy, 1997) ve diyatoma silikası (Al-Qodah, 1998) renk giderme çalışmalarında adsorban olarak kullanılmıştır. Ayrıca ülkemizde de bol miktarda bulunan sepiyolit, bentonit ve zeolit gibi doğal killerin adsorplama kapasitesi, aktif karbona alternatif olarak araştırılmıştır (El-Guendi, 1991; Armağan vd., 2001, 2002; Turan ve Çelik, 2003; El Mouzdahir, et

al., 2010; Eren ve Afsin, 2008; Roulia, et al., 2008; Tahir ve Rauf, 2006; Unuabonah, et al., 2008; Doğan, et al., 2007; Futaisi, et al., 2007; Gürses vd., 2006).

Bu çalışmada, doğal kil minerallerinden Eskişehir yöresinden sepiyolit, Uşak yöresinden bentonit ve Balıkesir-Bıgadi yöresinden klinoptilonite zengin doğal zeolit kullanılarak Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 boyarmaddelerinin sulu çözeltiden adsorpsiyonları incelendi. Adsorpsiyon zerine çözelti pH değeri, temas süresi ve sıcaklığın etkileri belirlendi.

2. ADSORPSİYON

2.1. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki yüzeyde bir gaz veya çözünenin tutunmasıdır. Bir başka deyişle ara yüzeyde derişim değişmesidir. Burada gaz veya çözünen madde ‘‘adsorplanan’’, bunları adsorplayan katı veya sıvı da ‘‘adsorban’’ olarak isimlendirilir.

Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise ‘‘adsorpsiyon sistemi’’ adı verilir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir. Çözünen madde veya gaz molekülleri katının içine doğru yayılıyorsa olay ‘‘absorbsiyon’’ dur. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa süreç ‘‘sorpsiyon’’ olarak adlandırılır(Güzel, 2005).

Kömür üzerinde gazların adsorpsiyonu 18.yy’ın başlarında C.Scheele tarafından ileri sürülmüştür. Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785’te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır. 19.yy’ın ikinci yarısından sonra, Amerikada su arıtım sistemlerinde aktifleştirilmemiş odun kömürü (charcoal) filtreler kullanılmıştır. I.Dünya savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granüler aktif karbon (GAC) üretilmiştir. 1920’lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenollerle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır (Montgomery, 1985: Yavuz’dan (1998).

1970’lerin ortalarında, insanların, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle içme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır.

Şu anda, su arıtımında adsorpsiyon özellikle koku ve tat giderimi için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, sentetik organik kimyasal maddelerin, renkli organik maddelerin, dezenfeksiyon sonucu oluşan kimyasal maddelerin giderilmesinde kullanımı da düşünülmektedir (Montgomery, 1985; Yavuz'dan (1998).

Ağır metal gibi, sağlık riski taşıyan bazı inorganik bileşenler de adsorpsiyon ile giderilmektedir. Su fazla klorlandığında, adsorpsiyon ürünün deklorasyonunda kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon teknikleri geleneksel yöntemler içinde, fazla renk bırakan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı, son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon süreci, boya-sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır (Karaca, 2006).

2.2. Adsorpsiyon Kuvvetleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeyine nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşmeler neticesinde "kapiler kondenzasyon" adı verilen iç yüzeylerde yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşme Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona "fiziksel adsorpsiyon" veya "Van der Waals adsorpsiyonu" denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona "kimyasal adsorpsiyon" veya "aktiflenmiş adsorpsiyon" adı verilir.

Apolar katılar üzerinde bir gazın adsorplanması, gaz molekülleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkan Van der Waals (dispersiyon, dağılım, London) kuvvetleriyle açıklanır. Bu tür etkileşimler, maddenin her fazında görülmekte olup, atom veya moleküller arasında sürekli çekici bir karakterdedir. Adsorplanan-adsorplayıcı potansiyelinin önemli bir kısmını bu kuvvetler oluşturmaktadır. Dispersiyon kuvvetlerinin doğası, ilk kez 1930 yılında London tarafından belirtilmiştir. London, kuantum mekaniğini kullanarak atomda veya molekülde elektronun salınım hareketi yapan bir geçici dipol momente sahip olduğunu varsaymıştır. Bu geçici dipol moment, herhangi bir anda çekirdek etrafında bulunan elektronların dağılımındaki simetrisinin bozulması sonucu oluşmaktadır. Geçici dipol momentin geniş bir zaman aralığında ortalama değeri ise sıfır olmaktadır. Katının yüzeyine yaklaşan bir molekülün geçici dipolü, katı yüzeyindeki bir atomu uyarır ve geçici dipoller oluşur. Bunlar birbirini çekecek şekilde etkileşirler.

Bir gazın adsorplanmasında olduğu gibi adsorplanan maddenin molekülleri birbirini zayıf bir kuvvetle çekerlerse, yüzey bir molekül kalınlığında bir tabaka ile kaplanınca adsorpsiyon duracaktır. Moleküller arası kuvvetler, moleküller arası uzaklıkla ters orantılıdır. Bu nedenle ilk adsorplanan tek moleküllü tabaka, altındaki katı yüzeyin, diğer gaz molekülleri üzerindeki çekme kuvvetlerinin etkisini azaltır.

Kaynama sıcaklığı yüksek olan moleküller, kaynama sıcaklığı düşük olan moleküllerden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetine sahiptir. O halde adsorplanan maddenin kaynama sıcaklığı yükseldikçe adsorpsiyonu da artar.

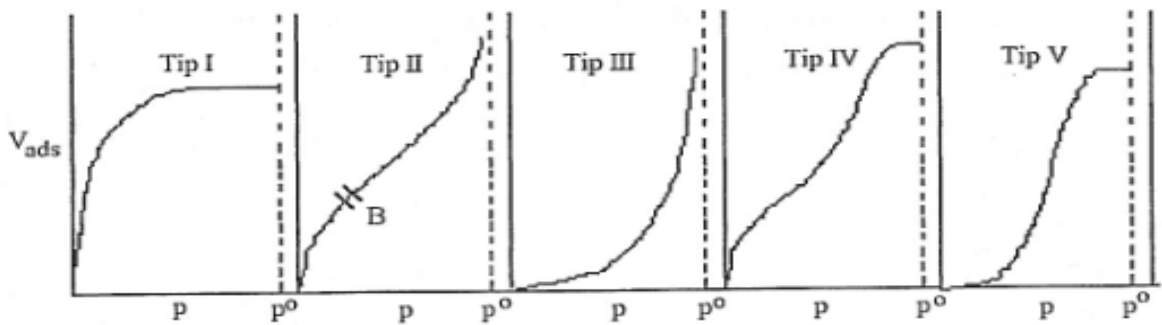
Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik adsorpsiyonun derecesini etkiler. Örneğin, silikajel suyu, aktif kömür ise benzeni daha çok adsorplar (Tetik, 2001).

2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki bağıntıya "adsorpsiyon izotermi" denir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermiyle anlaşılr.

Genellikle adsorplanan miktar, 1 g adsorban tarafından adsorplanan gazın kütlesi, mol sayısı veya normal şartlardaki hacim cinsinden verilebilir. Adsorpsiyon dengesi verileri izotermi, izobarlar ve izosterler cinsinden çizilebilir. Bir adsorpsiyon süreci, en iyi şekilde sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafiğı olan izotermiyle anlaşılabılır. Adsorplanan bir maddenin izotermi genel olarak bir eğridir. (Dean, 1956; Greig and Sing, 1982; Tetik'den(2001).

Brunauer, beş çeşit adsorpsiyon izotermi ileri sürmüştür. Brunauer izotermiğinde; p^0 , adsorplanan maddenin doymuş buhar basıncını; V_{ads} , adsorplananın hacmini göstermektedir.



Şekil 2.1. Brunauer İzotermi

Tip – I, Langmuir izotermi olarak bilinir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Diğerleri çok tabaka izotermidir.

Tip – II, S-biçiminde izotermidir ve çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu gösterir. İlk tabakanın adsorpsiyon ısı E_1 olsun. Diğer tabakalardaki adsorpsiyon ısıları iyi bir

yaklaşım ile E_L yoğunlaşma ısısına eşittirler. Brunauer, Emmett ve Teller, tek tabaka için verilen Langmuir denklemini çok tabaka adsorpsiyonu için genişletmişlerdir. BET izotermi, Tip-II biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka, biraz dolmaktadır. Fakat tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir.

Tip – III, Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan izoterm türüdür. Çok tabakalı adsorpsiyon, diferansiyel adsorpsiyon ısısının pozitif veya negatif oluşuna bağlı olarak sırasıyla Tip – II ve Tip – III izotermelerini verir.

Tip – IV, Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler boyunca dolmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip – V, Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Zeytinbaş, 2003).

2.4. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

Genel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.

2.4.1. Freundlich izotermi

Belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gazın miktarı basınç arttıkça hızla artar ve bu artış katı yüzeyin gaz molekülleri ile doymasıyla yavaşlar. Bu değişimi göstermek için, Freundlich'in 1907 yılında önermiş olduğu bağıntı aşağıda verilmiştir. Freundlich eşitliğine göre, düşük basınçlarda adsorplanmış hacim, basıncın birinci kuvvetiyle orantılı olup Henry yasası ile özdeşleşir.

$$q = k.p^{1/n} \quad (2.1)$$

veya

$$q = k.C^{1/n} \quad (2.2)$$

Burada; q, birim adsorban kütesinin adsorpladığı gaz miktarını
 C, Adsorplanan sıvının derişimini
 p, Gaz basıncını
 k ve n, Freundlich sabitlerini göstermektedir.

Eşitlik 2.2'nin logaritması alınır;

$$\log q = \log k + (1/n). \log C \quad (2.3)$$

elde edilir. Bu eşitlikteki log C'e karşı log q grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden 1/n'i, y eksenini kestiği noktadan da k bulunabilir (Dean, 1956; Greeg and Sing, 1982; Tetik'den(2001)).

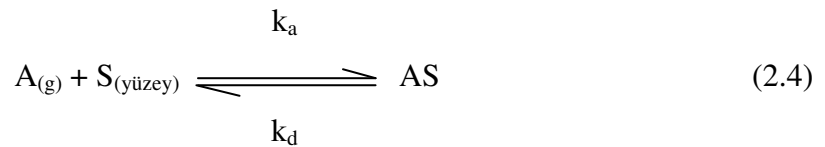
2.4.2. Langmuir izotermi

Langmuir'in 1915-1918 yıllarında yayınladığı makale, yüzey biliminde köklü değişikliklere öncülük etti. Langmuir eğer herhangi bir molekül yüzeye çarptığında

yoğunlaşıyorsa, buharlaşmadan önce belli bir süre geçmesi gerektiğini ileri sürdü. Bu zaman gecikmesi moleküllerin yüzey katmanında yoğunlaşmasına sebep olur. Bu da adsorpsiyonun sebebi olarak düşünülebilir. Ayrıca, Langmuir, moleküller arasındaki ikinci katta bulunan kuvvetlerin kristal yüzeyinde ve moleküllerin ilk katında bulunan kuvvetlerden daha az olduğunu öne sürmüştür (Fraissard and Conner, 1997: Özkırım'dan (2002).

Langmuir tarafından 1915 yılında verilen kuramsal bağıntı her basınç aralığında kullanılabilir. Bu izoterm denklemi, Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından ise istatistiksel olarak türetilmiştir.

Gaz adsorpsiyonunun en başarılı kuramsal yorumunu yapan Langmuir, adsorpsiyonda moleküllerin adsorplayıcı yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon yaptığını ve adsorplanan moleküller ile serbest kalan moleküller arasında bir dinamik dengenin kurulduğunu kabul etmiştir. Buradaki adsorpsiyon hızı gazın basıncına ve adsorbanın örtünmemiş yüzeyine bağlıdır. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzeye orantılı olarak değişir.



Burada, k_a , adsorpsiyon hız sabitini; k_d , desorpsiyon hız sabitini göstermektedir. Adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğundan,

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_a \cdot p \cdot S \cdot (1-Q) \quad (2.5)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_d \cdot S \cdot Q \quad (2.6)$$

$$k_a \cdot p \cdot S \cdot (1-Q) = k_d \cdot S \cdot Q \quad (2.7)$$

Burada; S, adsorbanın toplam yüzeyini

Q, yüzeyin kaplanan kesrini

S.Q, kaplanan yüzeyi

S-S.Q, serbest yüzeyi göstermektedir.

Eşitlik 2.7'nin düzenlenmesiyle;

$$Q = \frac{k_a \cdot p}{k_d + k_a \cdot p} \quad (2.8)$$

elde edilir. Her iki taraf da k_d 'ye bölünüp, k_a/k_d 'ye b denildiğinde,

$$Q = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.9)$$

elde edilir.

$$y = x/m = k \cdot Q = \frac{k \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.10)$$

Burada; $k \cdot b = a$ denilmesiyle, Eşitlik 2.11 elde edilir.

$$y = x/m = \frac{a \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11'in tersi alınıp, yeniden düzenlendiğinde;

$$(1/y = 1/a \cdot b + b/a) \cdot p \quad (2.12)$$

$$p/(x/m) = 1/a + (b/a) \cdot p \quad (2.13)$$

veya

$$C/(x/m) = 1/a + (b/a).C \quad (2.14)$$

Eşitlikleri elde edilir. Eşitlik 2.13 ve Eşitlik 2.14, Langmuir adsorpsiyon izotermini ifade eder. Buradan, C'e karşı C/(x/m) grafiğe geçirilirse Langmuir sabitleri (a ve b) bulunabilir.

Langmuir izotermi, adsorpsiyonun kesin olarak tek tabaka olduğu haller için geçerlidir. Yüksek basınç ve derişimlerde adsorpsiyon bir maksimuma ulaşmalıdır. Halbuki Freundlich izoterm denklemleri, adsorpsiyonun basınç ve derişim ile sürekli olarak artması gerektiğini belirtir.

Langmuir eşitliği, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı olarak verilirse doğru sonuçlar verir. Langmuir eşitliği çözümlenen adsorpsiyon olayında çok kullanılır. Çok tabakalı adsorpsiyon için ise en başarılı model, BET denklemdir (Dean, 1956; Greig and Sing, 1982; Tetik'den(2001)).

2.4.3. B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) izotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon, yalnızca adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda oluşur. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($p/p^0 = 0,05 - 0,03$ aralığında) güvenilirdir.

BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla, daha sonraları Hill tarafından düzenlenmiş ve aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

a) Katı adsorplayıcının yüzeyi üniform (tekdüze) olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbiriyle eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.

b) İlk tabakaya adsorplanmış moleküller yerleşmiş olup, yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.

c) Her bir tabakada adsorplanmış olan moleküller, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlarlar.

d) Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur.

e) İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyde doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjiye sahiptir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET izoterm denklemleri genellikle, çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon olup, yalnızca gazın yoğunlaşma sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. Örneğin; N₂ gazı ile çalışılırken sıvı azotun kaynama sıcaklığı olan -196 °C sıcaklık gerekir. Çok tabakalı adsorpsiyon için Eşitlik 2.15 sıklıkla kullanılmaktadır (Adamson and Gast, 1997; Shaw, 1980: Tetik'den(2001)).

$$\frac{p}{V(p^{\circ}-p)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot p}{V_m \cdot c \cdot p^{\circ}} \quad (2.15)$$

Burada; p^o, adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncını; c, E₁-E_L = R.T.lnc bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan sabiti; V_m, yüzeyin tek tabaka ile kaplandığı hacmi göstermektedir.

p/p^o'a karşı p/V(p^o-p) grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta 1/V_m.c'i verir (Ramakrishna and Viraraghavan, 1997: Tetik'den(2001)).

2.4.4. Temkin (Slygin-Frumkin) denklemi

Temkin izotermi, Langmuir izoterminden, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsüyle doğrusal olarak değiştiği kabul edilerek türetilmiştir. Buna göre adsorpsiyon ısısı;

$$q_{ads} = q_{ads, o}(1-\alpha\theta) \quad (2.16)$$

Şeklinde ifade edilir. Burada $q_{ads, o}$ boş yüzeydeki adsorpsiyon ısısı ve α ise sabittir. θ ise;

$$\theta = \frac{RT}{q_o\alpha} \ln A_oP \quad (2.17)$$

ile ifade edilir. A_o ise şu denklemlerle verilir;

$$A_o = a_o \exp(-q_{ads}/RT) \quad (2.18)$$

2.5. Sıvı Çözeltilerden Adsorpsiyon

Atıksulardan organik bileşiklerin ve diğer safsızlıkların giderilmesi için adsorpsiyon yöntemi sık sık kullanılır.

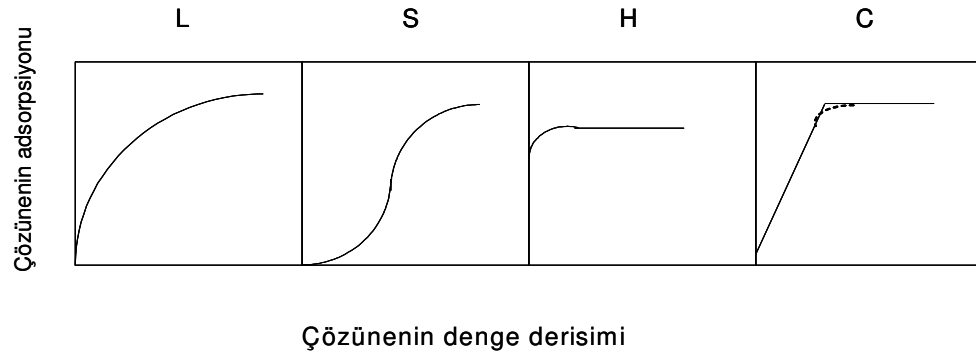
Bu konuyla ilgili ilk çalışmalar Freundlich tarafından yapılmıştır. İlk deneylerde genellikle sulu çözeltiler ve adsorban olarak da çeşitli tipte odun kömürü kullanılmıştır.

Çözeltilerden adsorpsiyonda moleküller arası etkileşimler:

- Çözünmüş haldeki organik bileşiklerle adsorban yüzeyi arasındaki etkileşim,
- Çözücü molekülleri ile adsorban yüzeyi arasındaki etkileşim,
- Çözeltideki bileşenlerin arasındaki etkileşim

şeklinde (Özdemir ve Atalay, 1996; Yavuz'dan(1998)).

Giles tarafından çözeltilerden katıların adsorpsiyonunda gözlenen izotermeler Şekil 2.2'de gösterildiği gibi başlıca dört tipe ayrılmıştır.



Şekil 2.2. Çözeltiden katı adsorpsiyonu için izoterm türleri
(Montgomery, 1985)

L (Langmuir) tipi izoterm türleri, yüzeydeki merkezlere çözücünden kuvvetli bir rekabet olmadığı hallerde rastlanır. Bu izoterme sahip sistemlerde adsorplanan moleküller doğrusal veya düzlemsel yapıdadır.

S tipi izoterm türleri şu hallerde rastlanır: Çözücünün kuvvetle adsorplandığı haller, etkileşen tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu haller, adsorplanan moleküllerin basit yapıda olduğu haller.

H tipi izoterm türleri, adsorplanan ile adsorban arasındaki kuvvetli bir çekimin olduğu hallerde rastlanır. Bu tip izoterme sahip sistemlerde, çözeltinin çok seyreltik olduğu hallerde bile kimyasal adsorpsiyon söz konusudur.

C tipi izoterm türleri, çözelti ile adsorban arasında adsorplananın sabit paylaşımını gösterir ve özellikle tekstil elyafında gözlenir (Giles et al., 1960)

2.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler

Adsorpsiyon büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Adsorbanın yapısı, adsorplanacak maddenin büyüklüğünü ve konumunu belirler. Genellikle moleküler büyüklük arttıkça

adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü düşer ve bu durumda adsorplanacak madde suya göre katı yüzeye daha fazla yakınlık göstereceğinden katı yüzey üzerine adsorpsiyon eğilimi artar. Ancak molekül çok büyük olursa adsorpsiyon olayı engellenir, çünkü büyük moleküller adsorbanın gözeneklerinden geçemez ve adsorpsiyon verimi düşer. Ayrıca büyük moleküller çözeltide çok yavaş difüze olacağından denge konumuna ulaşmak oldukça zaman alır.

Adsorbanın adsorpsiyon sırasında göstereceği etkileşim türleri, çoğunlukla yüzey alanının yapısal özelliklerine bağlıdır. Bu açıdan gözenek büyüklüğü önemlidir. Ayrıca adsorban ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o derecede artar, dolayısıyla adsorpsiyon yeteneği de artar. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon verimi için genellikle toz haline getirilmiş katı adsorbanlar kullanılır. Bununla birlikte adsorplanan molekülünün iyonik veya nötr yapıda olması, düz ya da dallanmış zincir yapısında olması da adsorpsiyon verimini etkiler. Moleküler yapı; adsorplananın çözünürlüğünü, adsorpsiyon enerjisini, bir molekülün hangi kuvvetlerle adsorban üzerinde tutulacağını belirler ve molekülün sıvı içerisindeki difüzyon hızını etkiler. Adsorban yüzeyinde iyonize veya aktif fonksiyonel grupların bulunması kimyasal adsorpsiyon reaksiyonlarına neden olur (Pekin, 1985; Laidler and Meiser, 1995).

Kaynama noktası büyüdükçe adsorpsiyon da artar. Bunun nedeni de kaynama noktası yüksek olan bir sıvı molekülünün, kaynama noktası daha düşük bir sıvı molekülünden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetine sahip olmasıdır.

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal bezerlik de adsorpsiyonun derecesini etkilemektedir. Örneğin; birçok -OH grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar ve nişasta, selüloz gibi organik maddeler; su ve polar buharları tercihen adsorladıkları halde aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorplarlar.

Çözeltiden adsorpsiyon büyük ölçüde çözünen ve çözücünün türü ile çözeltilinin derişimine bağlıdır. Çözeltilerin adsorpsiyonu sürekli bir yer değıştirme ile birlikte

gerçekleştiği ve ayrıca çözücünün de adsorplanma durumu olduğu için karmaşıktır. Örneğin; çözücü, çözünen maddeden daha kuvvetli adsorplanıyorsa, çözeltinin geriye kalan kısmı daha derişik olacaktır. Bu durumda çözünen maddenin adsorpsiyonu negatiftir. Çözeltide ve adsorplayıcının üzerinde iyonlar varsa bu durumda iyonik adsorpsiyon gerçekleşir (Dean, 1956). İyon değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma yarışdır (Sawyer and McCarty, 1978).

Adsorpsiyon; adsorplayıcı ve adsorbanın özelliklerinin yanı sıra, çözeltinin ilk pH'sına, adsorplanan maddenin derişimine, karıştırma hızına, etkileşim zamanına, sıcaklığa, basınca ve hacme de bağlıdır (Sarıkaya, 1987).

Çözeltiden adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi, düşük derişimlerde izoterm, sıcaklığın artmasıyla azalarak kendini gösterir. Yüksek derişimlerde ise izotermeler aynı sınır değere yaklaşır. Bunun nedeni, sıcaklık arttıkça çözünen ile yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin zayıflamasıdır. Ayrıca sıcaklık arttıkça çözünen maddenin çözücüdeki çözünürlüğü de artmaktadır.

2.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için etkin adsorplanan-adsorban etkileşim süresi yani alıkonma süresinden yararlanılır. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması önemlidir. Bir çözeltide bulunan adsorplananın adsorban tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır:

- 1) *Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorbani kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport):* Bu basamak, adsorpsiyon

düzeninde belirli bir hareketlilik (karıştırma) oluşturduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

- 2) *Kütle transferi*: Film tabakasına gelen adsorplanan buradaki hareketsiz fazdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion)
- 3) *Intraparticle (moleküller arası) difüzyon*: Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- 4) *Adsorpsiyon*: En son olarak da adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1.basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicisidir. 2. Basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

Adsorpsiyon hızını belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemleri kullanılabilir (Gürses vd., 2006).

Yalancı birinci derece (Lagergren) eşitliği:

$$\log \frac{(q_e - q)}{q_e} = -\frac{k_1 t}{2,303} \quad (2.19)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \frac{1}{q_e} t \quad (2.20)$$

Burada;

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q)$ ve t/q değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmeleriyle k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır.

3. KİLLER VE KİL MİNERALLERİ

İlk insanlardan bu yana kullanıldığı sanılan killer bilinen en eski hammaddelerdir. Su ile hamur haline getirilen bazı killerin şekillendirilip pişirilmesi ile yapılan kaplar, süs eşyaları, sanat eserleri ve yapı malzemeleri geçmiş uygarlıkların günümüzdeki haberleridir. İlk yazının kil levhalar üzerine yazıldığı ve sabun yerine kullanılan ilk temizlik malzemesinin kil olduğu sanılmaktadır (Sarıkaya, 1987).

Kil, taşların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle en ileri aşamada parçalanmasıyla oluşan 4 µ veya daha küçük boyutlu taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşan bir tortul kayaç türüdür.

Ufak boyutlara ayrılan taş madenlerin büyük kısmı su veya diğer çözücüler tarafından kimyasal işlemlerden geçirildiğinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna karşın, sadece küçülen ama taneli yapılarını koruyan bileşenler ise kili oluşturmaktadır. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere, magnezyum, demir ve titanyum gibi dayanıklı elementleri içerirler. Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözülmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler. Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda bir araya gelmesiyle de killer oluşur. Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanabilirler. Killerin basit formülleri $H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $HAISi_2O_6$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Ancak bunlar pratik olarak minerallerin davranışı hakkında hiçbir şey ifade etmezler. Gerçek bileşimleri asla bu kadar basit değildir. Bununla birlikte, bu formüller Si/Al oranının ve su miktarının değişimini ve genellikle magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metallerin bağıl miktarlarını gösterirler. Bileşim ile özellikler arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, sorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilirken, diğer taraftan çok farklı bileşimlerdeki killer çarpıcı şekilde benzer

özellikler gösterebilirler. Sadece kimyasal analizler killerin tanınmasında çok az yardımcıdır ve bu yüzden ayrıntılı yapı analizi gereklidir (Öncü, 2006).

Killer gerçekte bir mineralin veya maddenin son derece küçük mineral grubunun üyelerinden meydana gelirler. Bir kil kümesinin bir kristal maddeye benzememesine rağmen, yine de X-Ray difraksiyon ve elektron mikroskobu onun basitçe mineral olduğunu ortaya koyar. Muhtemelen birkaç nadir kil minerali dışında olanların tümü monoklinik veya triklinik kristal sistemlerine aittirler. Onların büyümesi ise ya saç örgüsü gibi yada çubuğumsudur. Kil mineralleri atomların katları veya tabakalarından meydana gelmiştir ve bir yumurta sandığındaki yumurtalar gibi paketlenmiştir (Kuşçu, 2001: Güzel'den ,2005).

Killer belirli oranda su ile karıştırıldıklarında plastikleşebilen maddelerdir. Plastisite özelliği adsorplanan suyun kilden uzaklaşması ile kaybolur. Kilin tane boyutu; adsorbe edilen iyonlar, kilin türü, içerdiği organik maddeler, kil yatağının oluşumu kilin bu özelliğini etkileyen faktörlerdir.

Killerin çok farklı türleri vardır. Kil formasyonu içerisinde gerçekleşen farklı jeolojik koşullar değişik kimyasal bileşimde ve fiziksel karakterde killerin ortaya çıkmasına neden olurlar. Bu değişik kil türleri tabakadan tabakaya farklı özellikler sunarlar.

Güçlü hava akımlarının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde ya da rüzgâr ve su gücü ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır (Çetintaş, 1999: Güzel'den (2005).

Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek alüminyum silikat bileşikleri olduğunu göstermiştir. Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak doğal killerin rengi beyaz, gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir. Partiküllerinin çok küçük olması ve su içinde

uzun süre kalıcı süspansiyonlar vermesi özelliklerinden yararlanılarak killer kaba safsızlıklarından kolaylıkla ayrılabilir (Sarıkaya, 1987).

Son zamanda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil mineralleri olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından müteşekkil olduğu anlaşılmıştır.

Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı minerallerde alüminyumun yerinin tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleri olarak bulunurlar. Bazı killer tek bir kil minerallinden ibarettir. Fakat çoğu birkaç mineralin karışımıdır.

Killer içinde kil minerallerine ilaveten kuars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller ‘kil olmayan malzeme’ olarak bulunurlar. Birçok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içerirler.

Killerin teşekkül tarzını ve hangi şartlar altında meydana geldiklerini öğrenmek için bazı sentezler yapılmıştır. Bu sentezlerden bazıları şunlardır:

- a) Yüksek ısı ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler,
- b) Kristalin mineraller ve kimyasal ayıraçlarla yapılan sentezler,
- c) Normal sıcaklık ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler,

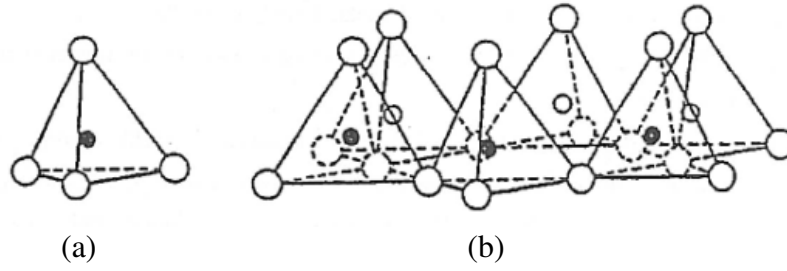
Düşük ısı ve basınç altında ve asidik ortamda kaolinit tipi mineral içermekte, halbuki halkalı iyonu olarak potasyum mevcutsa ve bunun konsantrasyonu muayyen bir miktarın üzerinde ise montmorillonit veya mika meydana gelmektedir. Mg'nin varlığı montmorillonitin teşekkülüne yol açar. 350 °C'nin üstündeki sıcaklıkta ve orta dereceli basınç altında kaolinit yerine pirofillit teşekkül eder. AlO oranı biraz artarsa, böhmit

meydana gelir. Daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda diğer alüminyum fazları gelişir. Metalik cevherlerin civarında hidrotermal faaliyet sonucu kilimsi ayrışma ürünleri de teşekkül eder. Böyle ayrışma mahsulleri aynı zamanda sıcak kaynaklar ve gayzerlerle ilgili olarak da bulunabilir.

Killer kimyasal bileşim bakımından çok değişkendir. Saf kaolinit ile fazla miktarda yabancı maddeleri içerenler arasında değişik bir sıralama gösterirler. Killerin kimyevi analizleri nadiren kil minerali tiplerini birbirinden ayırt etmede kullanılırlar, fakat X ışını difraksiyonu ve diferansiyel termik analizler gibi tanıma metotları için iyi bir yardımcı usuldür (Güzel, 2005).

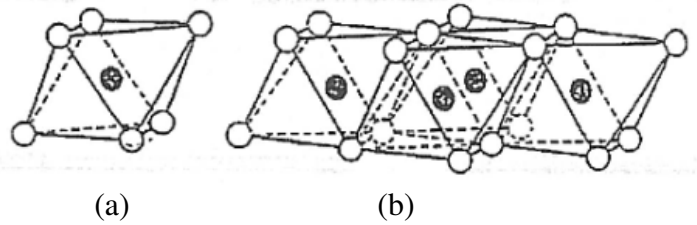
3.1. Kil Tabakalarının Düzenlenmesi

Kil mineralleri iki yapısal birimden oluşurlar. Bu birimlerden ilki, silika tetrahedrallerdir. Silisyum atomu, köşelerdeki dört oksijenden (ya da yapının dengelenmesine gerek varsa hidroksitten) eşit uzaklıkta ve tetrahedralin ortasında yer alır. Silika tetrahedralleri, hegzagonal bir kristal kafes oluşturacak biçimde dizilirler (Şekil 3.1). Tekrarlanan tabakaların bileşimi $Si_4O_6(OH)_4$ şeklindedir. Bu hegzagonalı oluşturan tetrahedrallerin tabanları aynı düzlem üzerindedir. Böylece en alta bir oksijen katmanı, onun üzerinde bir silisyum katmanı, onun üzerinde de her bir silisyum atomunun tam üzerinde bir hidroksit katmanı oluşmaktadır. İkinci birim ise birbirine yakın sıralanmış iki oksijen ya da hidroksit tabakasından oluşan ve bu iki tabakanın arasında oktahedral koordinasyonlu bir alüminyum, demir ya da magnezyum içeren yapıdır. Tek bir oktahedral yapıda 6 oksijen veya hidroksit grubu bulunmaktadır (Şekil 3.2). Yapıda alüminyum bulunduğunda, olası boşlukların yalnızca 2/3'si doldurulmakta, böylece gibsit $[Al(OH)_6]$ yapısı oluşmaktadır. Magnezyum varlığında ise yapıdaki pozisyonların tümü dengelenmekte ve daha sağlam brusit $[Mg_3(OH)_6]$ yapısı oluşmaktadır. Ayrıca, kil minerallerinin amfibol yapısına benzer tipte olanlarında, bu silika tetrahedrallerinin çift zincir sistemi oluşturması da sözkonusu olabilmektedir (Grim, 1968: Öncü'den(2006)).



Şekil 3.1. (a) Tek bir silika tetrahedral yapı, (b) Tetrahedral tabakadaki yapı

O = Oksijen, ● = Silisyum

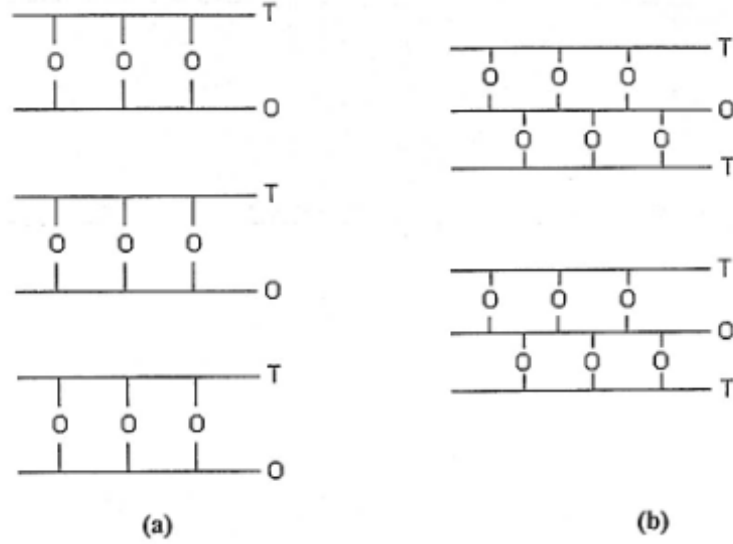


Şekil 3.2. (a) Tek bir oktahedral yapı, (b) Oktahedral tabakadaki yapı

O = Hidroksil, ● = Alüminyum, magnezyum

Yukarıda değinilen dörtyüzlü ve sekizyüzlülerin oluşturduğu düzlemler farklı şekillerde üst üste gelerek kil minerallerini oluştururlar. Düzgün dörtyüzlülerin aynı düzlemde olmayan dördüncü oksijeni, sekizyüzlü tabaka tarafından ortaklanmıştır. Yani bu dördüncü oksijen atomu aynı zamanda sekizyüzlü tabakasına da aittir. Bunun sonucunda da bir veya iki düzgün dörtyüzlü tabaka bir sekizyüzlü tabakaya bağlanır. Böylece bir sekizyüzlü tabaka ile bir veya iki düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşan yapıya birim tabaka denir. Kil minerallerinin çoğu bu birim tabakaların birbirleriyle paralel istiflenmesi sonucu oluşur. Her birim tabakanın yana doğru tekrarlanmasıyla tam bir birim oluşur. Referans kabul edeceğimiz bu birime, birim hücre denir.

Birim hücreler başlıca iki türdür. Bunlardan birincisi, bir sekizyüzlü tabaka ile iki düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşmuş iki tabakalı birim hücredir. Diğeri ise bir sekizyüzlü tabaka ile bir düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşmuş iki tabakalı birim hücredir. Şekil 3.3'de birim hücreler görülmektedir.



Şekil 3.3. Birim hücreler (Caine, et al., 1999)

1:1 olarak bilinen; Tetrahedral : Oktahedral (T:O)

2:1 olarak bilinen; Tetrahedral : Oktahedral : Tetrahedral (T:O:T)

3.2. Killerin Sınıflandırılması

Sınıflama konusunda adı geçecek olan bazı kil mineralleri hakkında kısaca bir bilgi verilecektir. Allofan-amorf, çok değişebilir biçimde alümino silikat jeli hidratıdır. Genellikle halloyistle beraber bulunur ve camsı görünüştedir. Saf malzeme temiz ve renksiz olmakla beraber, mineral mavi-soluk yeşil kahverengi veya sarı olabilir. X ışınları bilgilerine göre tamamen amorf değildir, camdan daha düzenli bir yapısı vardır.

Kaolin grubu mineralleri sulu alüminyum silikatlardır. Yaklaşık olarak $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ şeklinde ifade edilebilir. Kaolinit en çok rastlanan kaolin mineralidir. Dikit ve nakrit bazı hidrotermal çökeltiler hariç, nadiren bulunur.

Halloyisit kimyasal bileşimi $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Halloyisit 60°C de suyunu kaybetmekle metahalloysite dönüşür. Kaolinit 1000°C civarında ısıtılırsa, mullit kristalleri oluşur.

Montmorillonit, teorik olarak $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$ dur. Fakat teorik formülden, şebeke yapısına giren ilavelerle değişebilir. Alüminyum, çinko ile yer değiştirdiği zaman sosonit, demir ile yer değiştirdiği zaman nontronit, Mg ile yer değiştirdiği zaman hektorit meydana gelir. Hektorit aynı zamanda lityum da içerir.

Vermikülit, eş boyutlu, genişleyebilen bir mineraldir. Montmorillonitten, onun kadar genişlememesi ve tabakaların istifinde daha az düzenlilik görülmesi bakımından ayrılır.

İllit, mikaya benzer kil minerallerine verilen genel bir isimdir. Potasyum iyonlarının birim tabaka arasında köprü görevi görmesi ve bunları bağlamalarından dolayı genişlemezler. Kloritlerin yapısını münavebeli mika ve brusit tabakaları sağlar.

Sepiyolit bir sulu magnezyum silikatıdır. Yapı bakımından atapuljitten ayrılır. Poligorskit, sepiyolitteki Mg iyonlarının kısmen Al iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda oluşan ve sepiyolit ile atapuljit arasındaki mineral grubuna verilen isimdir.

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşenlerine, buldukları ortamlarına göre muhtelif yazarlar tarafından sınıflandırılmıştır.

R.E.Grim (1968) çeşitli kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapmıştır. Nispeten basit olan bu sınıflama aşağıda verilmiştir:

1) Amorf olanlar:

Allofon grubu

2) Kristalin Olanlar:

A. İki tabakalı tipler (Levhavi yapılar bir adet silis tetrahedral tabakası ile bir adet alüminyum oktahedral tabakasından ibarettir.)

1. Eş boyutlu olanlar:

Kaolin Grubu: Kaolinit, dikit, nakrit.

2. Uzamış olanlar:

Halloysit Grubu

B. Üç Tabakalı Tipler (levhavi yapılar 2 silis tetra ederi tabakası ile 1 adet merkezi di oktahedral veya tri oktahedral tabakadan ibarettir.)

1. Genişleyen şebeke yapılı olanlar:

a) Eş boyutlu olanlar:

Montmorillonit Grubu: Montmorillonit, sasonit, vb.

b) Uzamış olanlar:

Montmorillonit Grubu: Montronit, saponit, hektorit.

2. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar:

İllit grubu

C. Düzenli karışık tabakalı tipler (farklı tiplerin münavebeli tabakalarının düzenli istifleri)

Klorit Grubu:

D. Zincir yapılı tipler (Hornblende benzer silis tetra ederi zincirleri birbiriyle Al ve Mg atomlarını içeren hidroksiler ve oktahedral oksijen grupları ile bağlanır.)

Atapulgit, sepiyolit, paligorsikit

Th.F.Bates, killeri dört grupta toplamıştır (Akıncı, 1968).

Kaolinit grubu : kaolinit, halloysit, allofan, dikit.

Serpantin grubu : krizotil, antigorit, piklorit, Yu Yem stone

İllit grubu : illit, glokonit

Montmorillonit grubu : montmorillonit, hektorit, atapulgit, sepiyolit

H.Ries, killeri aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır (Akıncı, 1968):

A. Kalıntı Killeri:

1. Kolinler:

a) Damarlar, damarların ayrışması ile;

b) Battaniye şeklinde damarlar, magmatik veya metamorfik sahalardaki ayrışma sonucu;

c) Replasman (ornatma) yatakları;

d) Tabakalı yataklar, feldspatik kumtaşlarından türerler.

2. Kırmızı pişen killer, çeşitli kayalardan türerler.

B. Kollaidal killer, heyelan kitleleridir.

C. Taşınma sonucu meydana gelen killer.

1. Sedimanter olanlar

a)Denizel,

b) Görsel,

c)Alüvyon ovaları,

d) Haliç,

e)Delta,

2. Buzul killeri

3. Rüzgâr sürüklenmesinin meydana getirdiği killer, lös killeri.

Yukarıda sayılanlardan A grubunda olanlar bulunduğu yerde teşekkül ettiği için primer killerdir. B ve C grubundaki killer sekonder killerdir. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi Çizelge 3.1’de verilmiştir (Akıncı, 1968).

Çizelge 3.1. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	Toplam
Kolinit	46,90	37,40	0,66	0,27	0,29	0,84	0,44	0,18	12,95	99,92
Nakrit	44,75	30,48	0,53	0,19	0,13	0,34	0,22	-	14,40	100,94
Dikit	46,86	37,12	1,43	0,09	0,22	0,60	0,07	0,51	12,99	99,89
Halloysit	44,75	36,94	0,31	-	0,11	0,60	-	-	17,42	100,01
Anauxit	54,32	29,96	2,00	0,14	0,32	-	0,37	-	12,64	99,75
Nontronit	40,54	5,19	31,63	0,06	1,92	0,24	0,14	-	20,75	100,47
Klorit	31,44	17,62	-	37,64	-	-	-	-	13,19	99,89
Atapulgit	57,85	7,89	2,82	13,44	0,30	0,08	0,53	-	16,95	99,86

Kil mineralleri mikalar ile çok yakın ilişkilidirler. Kil mineral yapılarının determinasyonu muskovit, biyovit ve vermiküitle yapılan karşılaştırmalar sonucunda başarılıdır. Kristal yapısı ve bileşim esasları üzerinde bir düzineden daha fazla kil

mineralleri tanımlanmıştır. Bu kil mineralleri dört grup altında toplanmıştır. Çizelge 3.2’de bu gruplar gösterilmektedir (Kuşçu, 2001)

Çizelge 3.2.Degens’e göre killerin kristalografik olarak sınıflandırılması

YAPI	GRUP	CİNS
2 tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu	Kaolinit
	a-Eş boyutlu olanlar	Dikit
	b-Bir yönde uzanmış olanlar	Halloysit
3 tabakalı olanlar	Smektit Grubu	Montmorillonit
	İllit Grubu	Beidelit
	Vermikülit Grubu	İllit
		Vermikülit
4 tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit
		Atapulgit
		Paligorskit

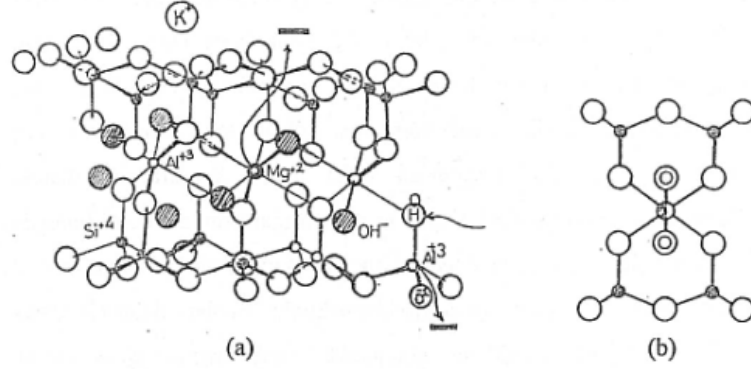
3.2.1. Kaolinit grubu

Bu grubun birkaç minerali içerisinde kaolinitin kendisi başlıca ekonomik öneme sahiptir. Onun temel yapısı, gibssit tabakasını ve silis tetrahedral tabakasını kapsayan, a ve b düzlemlerine paralel sayısız kafes şekilli iki tabakadan meydana gelir.

Kaolinit grubunun bir üyesi olarak halloysit tüpümsü uzanımlı olarak elektron mikroskopunda açığa çıkar. Bunlar gerçekte tüp olabileceği gibi, onların pul şekilli olduğu ve kıvrılıp yuvarlandığı konusunda da deliller vardır. Halloysit beyazlatıcı kil ve katalizör olarak kullanılır (Kuşçu, 2001).

3.2.2. Montmorillonit grubu

Montmorillonit, bir oktahedral tabaka iki tetrahedral tabaka arasında yer alır. Şekil 3.4’de montmorillonitin katmanları veyapısı görülmektedir.



Şekil 3.4. (a)Montmorillonitin birim hücresinin yapısı, (b) Montmorillonitin katmanları

Montmorillonitin genel formülü $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ olup, plastisitesi nedeni ile yapısında adsorplanmış su bulunur. Bundan dolayı daha doğru bir formül $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4.nH_2O$ şeklinde yazılabilir. Bu tip kil mineralleri, daha çok alkali ve toprak alkali tuzlardan oluşur. Montmorillonit; beyaz, sarı, açık yeşil, mavimsi ve siyah renklerde olabilir. Su emme özelliğinden dolayı montmorillonitin hacmi bazen 10-15 kata kadar artabilir. Montmorillonitin plastisitesi ve adsorpsiyon kapasitesi yüksektir (Grim, 1968; Rado, 1988).

Montmorillonit, yer değiştirme kapasitesinin yüksek olması nedeni ile hiçbir zaman ideal formülünde bulunmaz. Genel olarak yer değiştirme, montmorillonitin tetrahedral tabakalarındaki Si^{+4} yerine Al^{+3} geçmesiyle gerçekleşir. Yer değiştirme miktarı yüksek olup bazen %100’e kadar da olabilmektedir. En genel yer değiştirmeler Mg^{+2} ve Fe^{+3} kanyonları ile olup, Zn^{+2} , Ni^{+2} , Li^{+} ve Cr^{+3} v.b. kanyonlar ise daha az yer değiştirirler. Yer değiştirmeleri sonucu, Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Al^{+3} yerine de Mg^{+2} nin geçmesi, montmorillonit yapısında pozitif yük eksikliğine neden olur. Bu eksiklik, OH^- yerine O^{2-} geçmesi veya oktahedral katmanlar içine fazla sayıda kanyon girmesiyle dengelenebilir. Bu iyonlar kil yapısına zayıf olarak tutulmuşlardır ve iyonlarla hemen

yer değiştirebilirler. Bu yzden montmorillonit kilinin, iyon değişim kapasitesi oldukça yksektir (Grim, 1968; Rado, 1988).

3.2.3. İllit grubu

İllit, mika gibi olan kil mineralleri için genel bir terimdir. Elektron mikroskopunda küçük, zayıfça belirgin pullar, ince parçalar bazen de düzensiz gruplar halindeki agregatlar gibi görünürler. Onun temel yapısı montmorillonitinkine benzeyen ve silis tetrahedral tabakalarında silis yerine alüminyum geçmesi ile ve aradaki tabakalarda demir ve magnezyumun l tabaka paketidir. Birim sıklıca K atomları ile bağlanmıştır ve kafes yapısı genleşmez. İllitin genel formülü $(Al_4Fe_4Mg_4Mg_6)O_{20}(OH)_4Ky (Si_{8-y}Al_y)$. İllit killer içerisinde çok fazla bulunan bir mineraldir.

3.2.4. Klorit grubu

Yapı bakımından kloritler illite benzerler, fakat üç tabaka arasındaki bağlar magnezyum atomlarının levhaları ve hidroksitleri $[Mg(OH)_2]$ tarafından desteklenir. Killerin klorit bileşenini belirlemek çok güçtür ve diğer gruplar kadar da geniş biçimde araştırılmamıştır. Kil materyallerinde oldukça fazla bulunan bir mineral olduğu da açıktır (Kuşçu, 2001).

3.2.5. Atapulgit

Plakamsı yaygın kil minerallerine ek olarak atapulgit az kristalize iyi belirlenmiş lifli şekillerdedir. Killer içinde ekonomik öneme sahip olanlardan birisidir. Onun kristal yapısı tabakalı tipin yerine amfibol ve pirokseninkine benzeyen zincir tipidir.

Atapulgit bir sulu magnezyum silikatıdır ve onun başlıca bileşeni bazı adsorban killerdir (Kuşçu, 2001).

3.3. Bentonit

Bentonit, volkanik kül veya tuf gibi, camsı volkanik gercin kimyasal ayrışmasıyla ve bozuluşuyla ortaya çıkan ve son derece küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (başlıca montmorillonit grubu) oluşan ve büyük ölçüde kolloidal silisten ibaret, yumuşak, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli bir kayadır.

Bentonit, ticari, anlamda suyla temasa geçince şişebilen ve başlıca montmorillonit mineralinden oluşan, asitle aktiflendirilebilen, sondaj çamurlarını koyulaştıran ve geniş bir yüzey alanı gösteren çeşitli renklerdeki kil yataklarına denir.

Bentonitler, büyük ölçüde montmorillonit (~ %75) ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimleri ile türetilmiş olan beidebid, saponit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içerirler. Bentonitler, içerdikleri montmorillonit minerallerinin özelliğine göre su ile az veya çok şişerler. Örneğin; sodyum bentonitleri, kalsiyum bentonitlerine oranla daha fazla şişme özelliği gösterirler. Şişen bentonitlerin sulu süspansiyonlarının pH değeri 8,5-9,5 arasında olup, şişmeyen bentonitlerin pH değeri 4-7 arasında değişir.

Montmorillonit grubu minerallerinin diğer minerallerle karışımına ve bunların özelliklerini bozmadan yer değiştirmiş olanlarına "bentonit"; zamanla yatak değiştirerek başka yabancı maddelerle bir havzada tabakalar halinde çökelmiş olanlarına ise "bentonitik kil" denir. Ayrıca feldspatların asit çözeltileriyle kaolinleşmesi sırasında devamlı olarak bazik iyonların açığa çıkması, sonuçta kaolinitin yanında montmorillonitlerin de oluşmasına yol açmaktadır.

Bentonitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden çok farklıdır ve değişik türleri bulunmaktadır. Bunlar; beyaz, gri, yeşil, kahverengi veya pembe renkte olabilirler. Partikülleri tamamen veya kısmen koloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun süre süspansiyon halinde kalabilirler. Çözeltiden iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişiminde değişikliğe neden olurlar. Aynı zamanda küçük boyutların etkisi ile su ve organik maddeleri adsorplama yetenekleri sebebiyle plastisite özelliği gösterirler. Diğer bir deyişle ıslanmışta biçimlendirilebilirler.

Bentonitin suya karşı duyarlı olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce genleşmeleri, sürekli bazik süspansiyon oluşturmaları, süspansiyonların genellikle bazik reaksiyon (pH = 9-10) göstermesi, benzidin ile reaksiyon sonucu lacivert renk vermeleri gibi özellikleri, ayırt edici özellikleridir.

Bentonitler ve bentonitik killer montmorillonit mineralinden gelen değişken plastisite (thixotropie) özelliğine sahiptirler. Bu özelliği gösteren killer su içeriği sabit kaldığı halde, basınç ve sarsıntı gibi etkenlerle plastisitelerini değiştirirler ve hatta fazla basınç altında akıcı hale de gelebilirler.

Bentonitlerin alkali veya toprak alkali bentonit olup olmadıkları sülfürik asit ile verdikleri reaksiyonlardan anlaşılabilir. Bu reaksiyonlara göre bentonitler dört gruba ayrılırlar;

- a) Alkali bentonitler: Asit ile reaksiyona girdiklerinde özelliklerini koruyan ve kolayca yer değiştiren alkali gruplar içeren bentonitlerdir.
- b) Alkali yarı bentonitler: Yer değiştiren alkali gruplar içerirler, asitle reaksiyona girdiklerinde başlangıç özelliklerini kaybederler.
- c) Toprak alkali bentonitler: Yer değiştirebilen toprak alkali gruplar içerirler, alkali tuz reaksiyonu ile alkali bentonit özelliği kazanabilirler.
- d) Toprak alkali yarı bentonit: Asitle işleme sokulduktan sonra alkali bentonit özelliği kazanamazlar.

Ayrıca bentonitler suda hacimce büyüyen Na-bentonit ve bu özelliği daha az olan Ca-bentonit olmak üzere iki gruba da ayrılabilirler. Bentonitlerde aranan koşullar onların kullanım alanlarına göre değişir (Grim, 1968; Seyhan, 1972; Tetik'den (2001).

3.3.1. Bentonitin kullanım alanları

Bentonitler, çeşitli endüstri alanlarında kullanılan birçok ticari ürünün bileşiminde bulunurlar. Kil ve topraklarda, bentonit varlığı malzemenin özelliklerini önemli ölçüde etkilediğinden gıda, tarım, yapı mühendisliği, seramik, arıtma ve daha birçok alanda bentonit yaygın olarak kullanılmaktadır.

Suyun sertliğinin giderilmesinde, su geçirmez malzeme üretiminde, boya, emaye, ilaç ve kimya endüstrisinin çeşitli kollarında, çimento ve sıvalarda, yol, kanal ve baraj yapımında çeşitli tür ve kalitelerde bentonitler kullanılır.

Bentonitlerin eğer plastisiteleri az ise sondaj çamurlarında, dökümcülükte ve seramikte kullanılamazlar. Fakat bunlar aktif hale getirildiklerinde, madeni, sıvı ve katı yağların arıtılmasında kullanılabilir. Ayrıca bentonitlerin petrol sondaj borularında kullanılıp kullanılamayacağı belirli yöntemlerle belirlenen viskozite ve çamur verimi ile anlaşılabilir.

Şarap, likör, meyva suları ve sirke gibi içecek maddelerinde bulanıklığa neden olan yabancı maddeler, negatif yüklü bentonit partikülleri ile birleşerek çöker ve çözelti berraklaşır. İlaç endüstrisinde de vitaminlerin hazırlanması ve saflaştırılmasında, bazı antibiyotiklerin kararlılığının sağlanmasında bentonitler kullanılmaktadırlar.

Bentonitlerin su tutma özelliklerinin yüksek olmasından dolayı söndürücü etkileri oldukça fazladır ve bu nedenle de yangın söndürücülerde kullanılırlar. Dağılım ve süspansiyon özellikleri nedeniyle su arıtımında kullanılırlar. Atık sularda bulunan

yüksek biyolojik kirliliği olan radyoaktif maddeler, kil mineralleri ile adsorplanarak giderilebilir.

Bentonitler, yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir. Bitki gelişimini engelleyen ve geciktiren sodyum elementi, kalsiyum bentonitlerindeki kalsiyumlar ile yer değiştirerek bitki gelişimi için gerekli kalsiyum sağlar (Grim, 1968; Seyhan, 1972, Webb, 1996).

3.4. Sepiyolit

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikat $[\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 'dan oluşan doğal bir kil mineralidir. Sepiyolit, tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapıya sahip olup, ayrıca lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir.

Sepiyolit doğada iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, karmaşık, yoğun yumrular şeklinde, dış görünüşü denizköpüğünü andıran ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen α -sepiyolit, ikincisi ise; küçük yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf yığınlar halinde oluşan β -sepiyolittir.

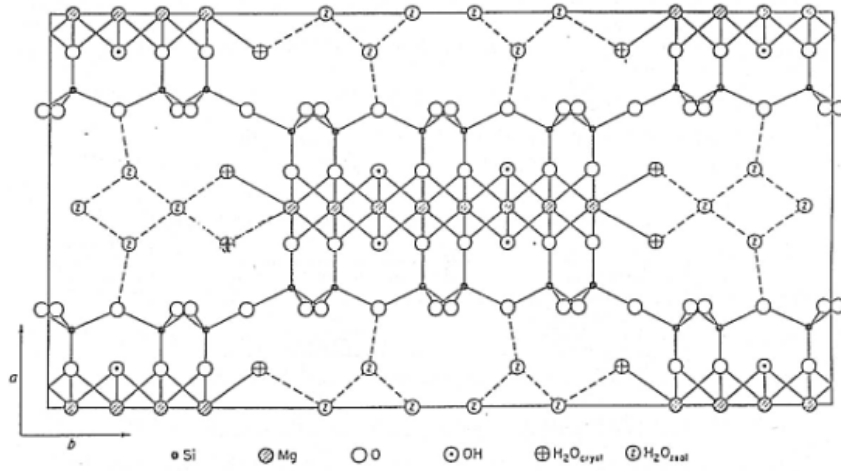
Günümüzde endüstri sepiyoliti olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olup, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları yönüyle α -sepiyolitten ayrılır.

Pratik ve ticari anlamda işlenmeye uygun, yumru biçimli α -sepiyolit türü olarak bilinen "lületaşı", ülkemizde özellikle Eskişehir yöresinde büyük bir rezerve sahiptir (Sabah ve Çelik, 1998).

Yüksek yüzey alanı ve iç yapıyı oluşturan mikro gözenek ve zeolitik kanallar, sepiyoliti adsorpsiyon veya absorpsiyona dayalı uygulamalarda son derece önemli bir

hale getirir. Sepiyolit partikülleri anizometrik ve iğne şekilli olup, lif kümeleri halinde bulunurlar. Bu kümeler, suda veya diğer polar çözücülerde dağıldığı zaman iğne şeklindeki lifler açılarak çözücüyü hapseden dağınık ağ şeklinde bir yapı oluştururlar. Bu durumda, düşük derişimlerde yüksek viskoziteli süspansiyonlar elde edilir.

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahiptir. Çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsi yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan diğer minerallerden ayrılır. Sepiyolit yapısındaki Si-O tetrahedralleri yardımıyla hem oktahedral hem de tetrahedral tabakaları birbirine bağlar. Doğada ortorombik yapıda kristallenen sepiyolit kil olarak ilk defa Fersman (1913) tarafından adlandırılmıştır. Sepiyolitin yapısını tanımlamak amacıyla yapılan ilk çalışmalar, Migeon (1936), Longchambon (1937), Caillere (1951) ve Nagy ve Bradley (1955) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan Nagy ve Bradley, iki zincirle bağlanan ekstra tetrahedral silisin her yüzeye düzenli aralıklarla eklenmesiyle oluşan ilk yapısal modeli öne sürmüşlerdir. Bu çalışmalardan yaklaşık bir yıl sonra Brauner ve Preisinger (1956), üç zincirle birleşerek iki amfibol zincirin olduğu modeli geliştirmişlerdir. Bu iki model, kristal suyu açısından aynı olmasına karşın, oktahedral katyon sayısı yönüyle farklılık gösterir. Buna göre katyon sayısı Brauner ve Preisinger modelinde sekiz, Nagy ve Bradley modelinde ise dokuzdur. Bunun yanında, Brauner ve Preisinger modelinde OH⁻ altıya karşılık dört, zeolitik su molekülü sayısı da sekize karşılık altıdır. Buna göre sepiyolitin lifli yapısı talk ve benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup, iki tabaka silika tetrahedral birimi, oksijen atomları aracılığıyla merkezi olarak bulunan bir magnezyumla oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Sepiyolitin birim hücre yüzeyinin paralel görünümü Brauner ve Preisinger modeline uygun olarak Şekil 3.5’de gösterilmiştir (Grim, 1968).



Şekil 3.5. Sepiyolit birim hücre yapısı (Brauner and Preisinger, 1956)

Her ne kadar Mg sepiyoliti en yaygın tür olsa da başka sepiyolit türleri de vardır. Çeşitli sepiyolitler için hesaplanmış kimyasal formüllerin birçoğu, tetrahedral tabakadaki Si^{+4} ,ün, Al^{+3} veya Fe^{+3} ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Bu durumda Si^{+4} ,ün bir kısmı Fe^{+3} ile yer değiştirdiğinde oluşan elektriksel yük kaybı Mg^{+2} 'nin bir kısmının tetrahedral tabakadaki Fe^{+3} ile yer değiştirmesiyle dengelenmekte ve diğer sepiyolit türleri oluşmaktadır.

Sepiyolit kristal bileşimindeki değişiklikler ile sepiyolit kation değiştirme kapasitesi (KDK) de değişir. Kation değişim kapasitesi, Si^{+4} ,ün üç değerlikli kationlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yüke ve lif kenarlarındaki kırılmış kimyasal bağların varlığına bağlıdır. Özellikle iyi kristalin form gösteren sepiyolitler, çok iyi KDK gösterirler.

3.4.1. Sepiyolit kullanım alanları

Sepiyolit sorpsiyon kapasitesinin diğer killerden daha yüksek olmasından ve mekanik direncinden dolayı, su ve yağ absorbanı olarak kullanılır. İstenmeyen kokuları absorbe etme konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolit en büyük tüketim

alanı hayvan atıklarının emilmesinde kullanılmasıdır. Bu amaçla yapılan arařtırmalarda, NH₃ gazının bulunduđu 1 m³ hacimli bir ortamda 40 gram sepiyolit kullanılarak, NH₃ gazı deriřimi 100 ppm'den 18 ppm'e kadar dūřtűđű belirlenmiřtir.

Yűksek renk giderme kapasitesine sahip olan bir kil, dođal olarak uygulama açısından dūřűk yađ tutma ve çok yűksek sűzebilme űzelliklerine sahiptir. Sepiyolitin, mineral yađların renginin giderilmesinde bitkisel yađlara gűre daha etkin olması, renk iřleminde gűzeneklerin űnemli rol oynadıđını gűstermektedir. Bitkisel yađlardaki molekűl çapı bűyűk olan renkli bileřiklerin, sepiyolitin yapısındaki kanallara ve gűzeneklere girmesi zordur. Diđer yandan, mineral yađlardaki renk verici bileřikler, genellikle naftalin tűrevleri gibi molekűller olup, sepiyolitin gűzeneklerine rahatlıkla girebilmektedirler.

Geniř aktif yűzey alanından dolayı sepiyolit, ilaç endűstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Sepiyolitin buradaki fonksiyonu ilaç aktif (etken) maddeyi tutma yűnűndedir. Deđiřik killerdeki aktif maddelerin ayrışması ya kil yűzeyinde adsorbe edilen ya da kil yűzeyindeki yűkseltgenme reaksiyonları sonucu ve katyon deđiřimi yoluyla aktif maddenin deriřik olduđu bir ortam hazırlanması řeklinde gerçekleřmektedir.

Sepiyolitin jel yapıcı űzelliđi, mide ve bağırsak duvarlarındaki mukoza zarının korunmasını sağlar. Sepiyolitin MgO, Al(OH)₃ ve magnezyum tri-silikatlar ile karışimleri, midenin pH'sının denetlenmesinde kullanılır.

Yűksek iyon deđiřtirme kapasitesine sahip olan sepiyolit, son yıllarda deterjan ve temizlik űrűlerinde, sert suların yumuřatılması iřlemlerinde kullanılmaktadır. Bu tűr iřlemlerde, sudaki sertliđi oluřturan Ca⁺² ve Mg⁺² iyonları kilin kendi deđiřebilir katyonları ile yer deđiřtirir. Dűřűk iyon deđiřtirme kapasitesine sahip olan killerden ise, iyonik olmayan yűzey aktif maddelerle yűzey űzellikleri deđiřtirilerek doku yumuřatıcı olarak yararlanılmaktadır.

Endüstride kullanılan katalizörlerin büyük bir kısmı, uygun mekanik, ısı duyarlılığı ve yüzey alanına sahip taşıyıcılara emdirilerek kullanılır. Taşıyıcıların sahip olduğu bu özellikler, ısı ve kimyasal işlemlerle değiştirilebilir. Sepiyolit de doğal haliyle bu tanımlamaya uymaktadır.

Son yıllarda yapılan araştırmalar; sepiyolitün süspansiyon gücü ve duyarlı süspansiyonlar oluşturabilme yeteneğinden dolayı, tarım alanlarında da kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Sepiyolit, özellikle tarım sektöründe; toprak düzenleyici, ekimden önce çimlendirilen tohumların taşınmasında akışkan taşıyıcı, tohum kaplama malzemesi ve gübre süspansiyonları olarak kullanılır. Sepiyolitün diğer kullanım alanları ise seramik, asbestsiz fren balatası, lif katkılı çimento, kaplanmış ark-kaynak elektrotları ve biyoreaktör üretimleri olarak sıralanabilir (Sabah ve Çelik, 1998).

3.5. Zeolitler

Zeolitler 1756 yılında İsveç’li mineralog Frederich Cronstedt tarafından bulunmuştur. Bu kristaller, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı Yunanca ‘‘Kaynayan Taş’’ anlamına gelen zeolit adını almıştır (Kocakuşak vd., 2001: Özkırım’dan(2002).

Damour, 1840 yılında, zeolit kristalleri susuzlaştırarak, morfolojilerini ve saydamlıklarını incelemiş ve susuzlaştırmanın tersinir şekilde olduğunu keşfetmiştir. Eichorn, 1854 yılında, zeolitlerde iyon değişim özelliğini incelemiş ve tersinir olduğunu keşfetmiştir. St.Claire Deville, 1862 yılında, doğal zeolit olan Levynit’in ilk hidrotermal sentezini gerçekleştirmiştir (İzci, 2001). G.Friedel, 1896 yılında dehidrate zeolitler üzerinde gazların, alkolün ve bazı maddelerin adsorplandığını göstermiştir (Kocakuşak, 2001: Özkırım’dan(2002). Weigel ve Steinhoff, 1925 yılında zeolitlerin ilk moleküler elek özelliğini incelemişlerdir. Susuzlaştırılmış şabazit kristallerinin, hızlı bir şekilde suyu, metil alkolü ve formik asidi adsorpladığını, benzen, aseton ve eteri

adsorplamadığını keşfetmişlerdir. Zeolitlerin ilk x-ışını kırınım yöntemiyle yapı tayini, 1930 yılında Taylor ve Pauling tarafından yapılmıştır (İzci, 2001).

Zeolitler 1932 yılında McBain tarafından büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden dolayı ‘‘Moleküler Elek’’ olarak adlandırılmıştır (Yörükoğulları, 1997).

1940-1945 yıllarında şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin seçimli yüze soğurma ve gaz ayrımları için olağanüstü potansiyelleri ortaya konularak önemli endüstriyel uygulama alanları ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir. Ancak endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir. Bu amaçla, 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan zeolit sentezine yönelik araştırmalar olumlu sonuçlanmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip yapay zeolit kristali (Linde A) üretilmiştir (Çetinel, vd., 1996).

1949-1954 yılları arasında ticari değeri olan, zeolit A ile birlikte, zeolit Y ve X ide keşfetmişlerdir. Son yıllarda sentetik zeolitlerin geliştirilmesi çalışmaları artarak devam ettirilmiştir (Çetinel, vd., 1996). Bugün 150’den fazla yapay zeolit sentezlenmiş, 40 a yakın da doğal zeolit bulunmuştur (Yang, 1997).

Yapay zeolitlerin birden bu kadar geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarının ortaya çıkmasına karşı üretim maliyetlerinin pahalı olması, büyük miktarlarda üretim yapılabilecek doğal zeolitlerin arama çalışmalarını hızlandırmıştır. Yine Union Carbide yerbilimcileri tarafından, 1958 yılında ticari olarak kullanılabilen tortul kayalar içindeki ilk doğal zeolit yatakları bulunmuştur (Çetinel, vd., 1996).

3.5.1. Zeolit kullanım alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabildiği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen tali mineral olarak volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizel ve gölsel tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir.

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birinden fazlasının istediği kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metallurji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir.

Kirlilik kontrolü:

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır.

- a- Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi
- b- Atık Suların Temizlenmesi
- c- Baca Gazlarının Temizlenmesi
- d- Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi
- e- Oksijen Üretimi

Enerji:

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanmaktadır.

a- Zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO_2 'nin yanında patlayıcı özellikteki azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir. Zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO_2 'nin yanında patlayıcı özellikteki azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir.

b- Doğal Gazların Saflaştırılması

Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlarından CO_2 'in uzaklaştırılmasında kullanılır.

c- Güneş Enerjisinden Faydalanma

Zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir.

d- Petrol Ürünleri Üretimi

Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir.

Tarım ve hayvancılık:

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek içeriğine kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

a- Gübreleme ve Toprak Hazırlanması

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır.

b- Tarımsal Mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadele ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır.

c- Toprak Kirliliğinin Kontrolü

Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir.

d- Besicilik

Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve modernittir.

e- Organik Atıkların Muamelesi

Bu alanda kullanılan doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkılarının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır.

f- Su Kültürü

Göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğın temizlenmesinde doğal zeolitler özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır.

Madencilik ve metalurji :

a- Maden Yataklarının Aranması

Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kumtaşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit-hölanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkat çekmektedir.

b- Metalurji

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atıksular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometalurji sanayinde CaCO_3 ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir.

Diğer kullanım alanları

a- Kağıt Endüstrisi

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır.

b- İnşaat Sektörü

Zeolitlerin sulu altyapılarda kullanılacak puzzolan çimento üretiminde kullanılması, yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılma sürecinde açığa çıkan kirecin nötrleşmesini sağlayabilmektedir.

Hafif Agregat: Perlit ve diğer volkanik camlar gibi doğal zeolitler de genişmeye uygundur. Genleştirilmiş zeolitlerin sıkışma ve aşınmaya karşı dayanımı daha yüksek olup, genleştirilmiş hafif agregat üretilmektedir.

Boyutlandırılmış Taş: Zeolitik tüfler, düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı -sağlam yapıdırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleri ile yapı taşı olarak kullanılırlar.

c- Sağlık Sektörü

Doğal zeolitler bu alanda çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolitin flörürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak kullanılmasıdır.

d- Deterjan Sektörü

Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu yüzden deterjan katkı maddesi olarak zeolitler fosfatlarının yerine kullanılmaktadır.

4. BOYARMADELER VE ÖZELLİKLERİ

Dünya çapında her yıl yaklaşık olarak 10^9 kg boya üretilmektedir. Üretilen bu boyar maddelerin % 20-25'i atık olarak doğal ortamlara verilmektedir. Boya molekülleri kromofor oksokromlardan oluşur. Kromoforlar çift bağla elektron sisteme bağlanıp onu delokolize ederek boyaya rengini verirler. Oksokromlar ise elektron sistemin enerjisini değiştirerek kromoforların ipliğe daha sıkı bağlanmasını sağlarlar. Genel kromoforlar $-C=C$, $-C=O$, $-C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$ ve guinoid bağlarıdır. Genel oksokromlar ise; $-NH_3$, $-COOH$, $-SO_3H$ ve $-OH$ dır (Karaca, 2006).

Kimyasal yapılarına ve kromoforlara bağlı olarak 20-30 çeşit boya ayırt edilmektedir. Azo (monoazo, diazo, triazo, polyazo), antrokinon fitalosiyanin ve triarilmetan boyaları en çok tercih edilen gruplardır. Azo boyaları tüm boyar maddelerin % 60-70'ini oluşturur ve bunları antrokinonlar izler (Vandevivere et al., 1998). Antrokinon bazlı boyalar erimiş aromatik yapılarından dolayı degradasyona dirençlidirler. Bazı boyalar yüksek parlaklığa ve yüksek renk yoğunluğuna sahiptirler ve bu da onların yine zor dekolorize olmalarına sebep olur. Metal bazlı kompleks boyalar ise doğal su kaynaklarına krom sularlar ki bu krom kanserojendir (Anklie, 1981).

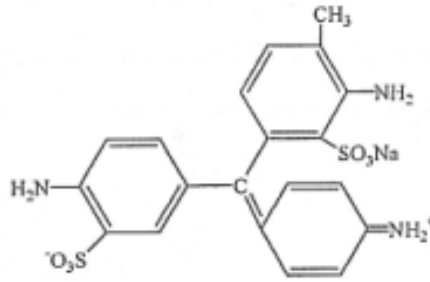
Color Indeks (C.I.) de ticari boyalar renklerine, yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre, Society of Dyers ve American Association of Textile Chemist and Colorists' ler tarafından 1924' den beri her üç ayda bir düzenlenmektedir. Color Indeks' de boyalar 15 farklı sınıfta toplanmaktadır.

4.1. Asit Boyalar

Asit boyalar Color Indeksdeki en büyük sınıf olup 2000 den fazla boyayı içermektedir. Asit boyalar yün, ipek, poliamit, modifiye akril gibi nitrojen içeren dokuları boyamak için kullanılan anyonik bileşiklerdir. Dokumaların $-NH_4$ iyonlarına

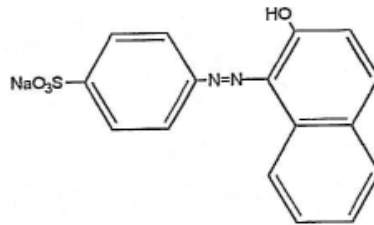
katyonik olarak bağlanırlar. Asit boyalar içinde ticari öneme sahip en önemli üç grup azo, antrokinonlar ve triarilmetanlardır. Bu boyalar 39 derecenin üstündeki sıcaklıklarda sıvı şeklinde uygulanır. Moleküler ağırlıkları 200' den 900' e kadar değişir (Karaca, 2006).

Bazik bir boyarmadde olarak bilinen anilin mavisi 1862 yılında, Nicholson tarafından sülfolanılarak ilk asit boyarmaddesi elde edilmiştir. Daha sonraları diğer bazik boyarmaddeler de bu yolla daha kolay uygulanabilen asit boyarmaddelere dönüştürülmüştür. Örneğin; bir trifenil metan türevi olan Magenta'nın sülfolanmasıyla Asit Meganta elde edilmiştir (Şekil 4.1)



Şekil 4.1. Asit Meganta

Azo grubu içeren ilk asit boyarmadde, 1876'da sentezlenen Turuncu II'dir (Şekil 4.2).



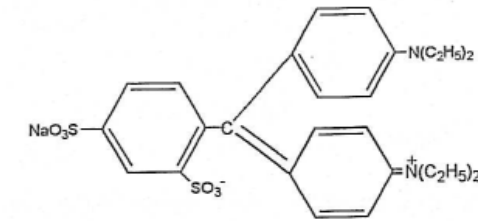
Şekil 4.2.Turuncu II

Diazolandırılmış sülfonik asidin Na tuzunun β -naftol ile birleşmesiyle elde edilen bu madde azo asit boyarmaddelerinin öncüsü olmuştur (Özcan ve Ulusoy, 1978; Gohl and Vilensky, 1984).

Asit boyarmaddeler, kimyasal yapılarına göre başlıca trifenilmetan, ksanten, nitro, azo, pirazolon-azo ve antrakinon boyarmaddeleri olmak üzere altı grupta incelenebilir.

4.1.1. Trifenilmetan boyarmaddeleri

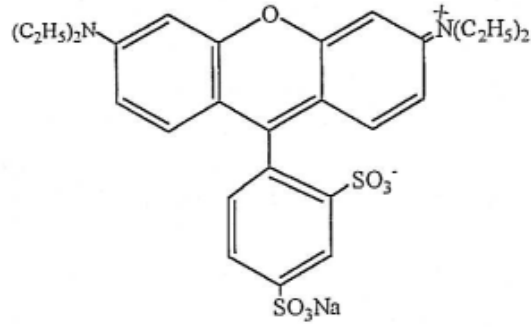
Bu grup, ilk üyesi Nicholson mavisi olan en eski sınıfı oluşturur. Diğer bir üye, Şekil 4.3'de de görülen oldukça basit yapıya sahip Ksilen Mavisi VS'dir (Özcan ve Ulusoy, 1978; Gohl and Vilensky, 1984).



Şekil 4.3. Ksilen Mavisi VS

4.1.2. Ksanten boyarmaddeleri

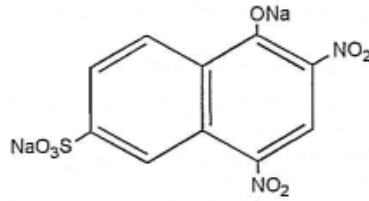
Bu grup, yapı bakımından trifenil metan boyarmaddeleriyle yakından ilgili olup ksantenden türer. En tanınmış üyesi, Şekil 4.4'de verilen Lissamine Phodamine B'dir (Özcan ve Ulusoy, 1978; Gohl and Vilensky, 1984).



Şekil 4.4. Lissamine Phodamine B

4.1.3. Nitro boyarmaddeleri

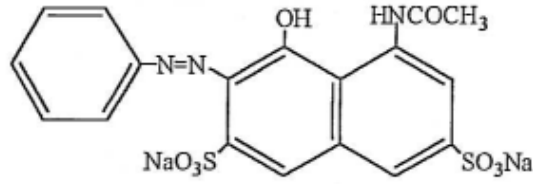
Bunlar Naftalin Sarısı gibi nitrolandırılmış aromatik bileşiklerdir (Şekil 4.5)



Şekil 4.5. Naftalin Sarısı

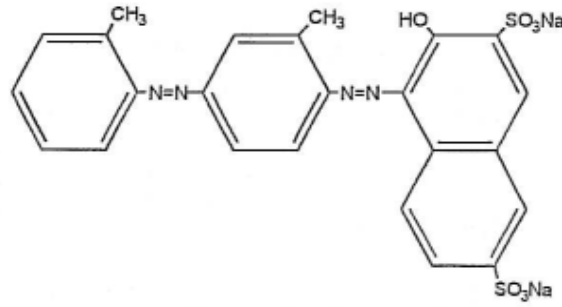
4.1.4. Azo boyarmaddeleri

Diazolandırma reaksiyonunun bulunmasından sonra 1858 yılında Griess tarafından, bir veya daha fazla azo grubu içeren çok sayıda asit boyarmaddesi sentezlenmiştir. Şekil4.6'de görülen Azogeranine 2G çok basit bir mono azo boyarmaddesidir.



Şekil 4.6. Azogermanine 2G

Bisazo boyarmaddelerine Şekil 4.7'de gösterilen Cloth Kırmızısı 2B örnek olarak verilebilir.

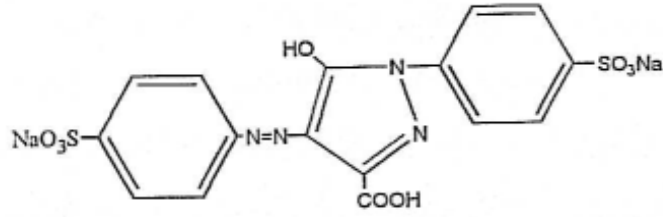


Şekil 4.7. Cloth Kırmızısı 2B

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

4.1.5. Pirazolon-azo boyarmaddeleri

Bunlar 1884 yılında Ziegler tarafından sarı renkli bir boyarmadde olan Tartrazin'in bulunmasından sonra ortaya çıkan önemli bir grubu oluştururlar (Şekil 4.8).

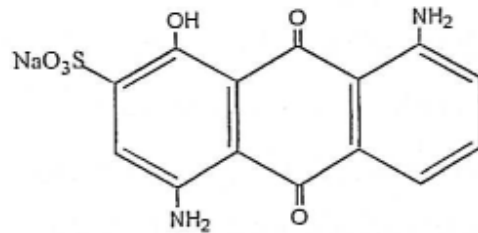


Şekil 4.8. Tartrazin

Bu grup boyarmaddelerin karakteristik özelliği, uygulanmalarının kolay ve ışık haslıklarının oldukça iyi oluşudur.

4.1.6. Antrakinon boyarmaddeleri

1890'dan sonra piyasaya sürülen yüksek haslıktaki boyarmaddelerdir. Örnek olarak Solway Mavisi B (Şekil 4.9) verilebilir.



Şekil 4.9. Solway Mavisi B

Azo ve sülfon grubu içeren boyarmaddelerin birçoğu yapı bakımından, pamuğu iyi boyayabilen doğrudan boyarmaddelere benzer. Yün boyamaya uygun olanlar ile pamuk boyamaya uygun olanlar arasında kesin bir sınır çizmek olası değildir (Özcan ve Ulusoy, 1978; Gohl and Vilensky, 1984).

4.2. Reaktif boyalar

Reaktif boyalar dokumalardaki –OH, –NH, ve –SH grupları ile kovalent bağ oluştururlar. Reaktif boyaya bağlanma prensibi ise; heterosiklik aromatik zincirler klor ve flor moleküllerinin yerlerine geçerler. Reaktif boyalar ilk olarak 1956’ da üretilmiş olup 1980’ de marketlerde 66 çeşit reaktif boyaya rastlanmıştır. Bu sayı ilk yılda 139’ a çıkmış ve 1990’ larda yaklaşık olarak yılda 19,7 milyon kg reaktif boya üretilmeye başlanmıştır. Reaktif boyalarla boyama sürecinde reaktif grupların hidrolizi istenmeyen yan ürünlerin oluşmasını sağlar ve bu da fiksasyon derecesini düşürür. Fiksasyon derecesini yükseltmek amacıyla yüksek oranlarda tuz ve serum eklenmesine rağmen % 10-50’ si dokumalarla reaksiyona girmeyip su ortamında kalmaktadır. Renkli atık sularda en çok tespit edilen boya reaktif boyalardır (Karaca, 2006).

Tekstil atık su renk gideriminin de reaktif boyalara yoğunlaşmanın sebepleri; reaktif boyalar toplam boya pazarının % 20-30 pay içermektedir. Özellikle pamuğu boyamak için kullanılırlar ve pamuk dünya iplik üretiminin yarısını içerir. İkinci sebep ise yukarı da belirtildiği gibi boyama sırasında boyanın %10-50’ si dokumaya bağlanmayıp atık suya verilmektedir. Sonuç olarak boyahane atık suları 0,6- 0,8/ dm⁻³ boya içermektedir (Vadevivre et al., 1998).

4.3. Metal kompleks boyalar

Color Indeks de yer alan asit ve reaktif boyaların birçoğu metal kompleks boyalardır. Bir metal atomunun (krom, bakır, kobalt veya nikel) bir veya iki boya molekülü ile güçlü kompleksler oluşturması ile meydana gelirler. Metal kompleks boyaları genel olarak azo bileşikleridir. Color Indeks’ de listelenmiş olan azo boyalarının 1/6’ sı metal komplekstir (Brown, 1987).

4.4. Direkt boyalar

Direkt boyar maddeler genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısımları oluşturan iyon anyon şeklindedir. Pek çoğu yapı bakımından azo boyar maddeleri grubuna girer. Liflere Van der Waals kuvvetleri ile bağlanırlar. Direkt boyar maddeler ucuzlukları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi üstünlükleri nedeni ile önemlerini korumaktadırlar. Genellikle, selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu boyar maddelerin bazıları kağıt, deri, ipek, naylon ve basit elyafın boyanmasında da kullanılır (Kalemtaş, 2002).

4.5. Bazik boyalar

Bazik boyalar katyonik bileşikleridir. Liflerin asit gruplarına bağlanırlar. Bazik boyar maddeler organik bazların klorürü veya asetat tuzları şeklindedir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı dayanırlıkları çok düşüktür. Bugün reaktif boyar maddeler ile pamuk üzerinde oldukça parlak renkler elde edildiğinden bazik boyalar pamuk boyacılığında önemini kaybetmişlerdir. Ancak polyakrilonitril üzerinde ışığa dayanırlıkları iyi olduğundan orlon boyanmasında geniş ölçüde kullanılırlar. Bazik boyalar Color Indeks' de % 5' lik bir yer kaplamaktadırlar (Kalemtaş, 2002).

4.6. Mordant boyalar

Mordant boyalar mordantların ilavesi ile dokumalar fikse olurlar. Mordant boyama en eski boyama yöntemlerinden biri olmasına rağmen kullanım oranı % 23 olup Color Indeks de bu gruba ait yaklaşık 600 boya bulunmaktadır. Yün, deri, ipek ve kağıtların boyanmasında kullanılır. Birçok mordant boya azo, oksazine veya triarilmetan bileşikleri içerirler (Karaca, 2006).

4.7. Dispers boyalar

Dispers boyar maddeler amino grup ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Boyama esnasında elyaf ile boyar maddede ki amino grup ve hidroksil grupları arasında hidrojen bağları kurulmaktadır ve dolayısıyla Van der vals kuvvetler önemli bir rol oynamaktadır. Polyester elyaf hidrofobik özellik gösterdiğinden büyük molekül boyar maddeler elyaf içine kolay nüfuz edemezler. Bu nedenle polyesterin boyanmasında en çok kullanılan boyar maddeler dipers boya maddeleridir. Color Indeks de yaklaşık olarak 1400 farklı boya bulunmaktadır (Karaca, 2006).

4.8. Pigment boyalar

Pigment boyalar küçük bir grup olup hızla artış göstermektedir. Color Indeks de isimlendirilen boyaların % 25' i pigment boyalardır (Karaca, 2006).

4.9. Vat boyalar

Vat boyalar suda çözülmeyen ve selüloz fiberlerini boyamak için kullanılan boyalardır. Sodyum ditiyonit ile indirgenmiş boyalar çözülebilir ve dokumalara emdirilebilir özelliktedir. Bir sonraki aşamada, oksidasyonla boya yeniden çözünmez forma dönüştürülür. Vat boyaların neredeyse tümü antrakuinon veya indigodur. İndigolar vat boyaların en eski gruplarından olup yaklaşık 5000 yıllık bir tarihe sahiptir (Karaca, 2006).

4.10. Anyonik ve ingrain boyalar

Anyonik ve ingrain boyalar bağlanma bileşikleri ile reaksiyona giren ve suda çözünmeyen boyalardır. Bu reaksiyon dokuma üzerinde uygulanır (Karaca, 2006).

4.11. Sülfür boyalar

Heterosiklik S içeren bağlarla oluşmuş polimerik aromatik komplekslerdir. Sülfür boyaları ile boyama, vat boyalarında olduğu gibi indirgenme yükseltgenme içerir. Genel olarak selüloz dokumaları boyamak için kullanılırlar (Karaca, 2006).

4.12. Solvent boyalar

Solvent boyalar non-iyonik boyalardır ve plastik gibi eriyebilir malzemeleri boyamak için kullanılırlar. Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmamalarına rağmen diğer alanlarda artan şekilde kullanılmaktadır. Çoğu solvent boya di azo bileşikleridir ve bazı moleküler düzenlemelere maruz kalırlar (Karaca, 2006)

4.13. Florasan renklendiriciler

Genel düşünceye göre boya olarak kabul edilmezler. Çünkü düşük renk yoğunluğuna sahiptirler. Kimyasal yapılarına bağlı olarak farklı sınıflara ayrılmaktadırlar. Birçok florasan renklendiriciler triazinil birimleri ve suda çözünebilen gruplar içerirler (Karaca, 2006).

4.14. Diğer sınıflar

Yukarıda bahsi geçen boyalardan başka Color Indeks de gıda boyaları ve doğal boyalarda bulunmaktadır. Gıda boyaları tekstil boyaları olarak kullanılmamaktadır. Doğal boyalar ise boyama sürecinde kısıtlı kullanım alanına sahiptir (Karaca, 2006).

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada doğal killere kullanılarak boyarmaddelerin sulu çözeltiden adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi incelendi, adsorpsiyon kinetiği belirlendi. Ayrıca çalışılan killerin N₂ adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve gözenek özellikleri belirlendi.

5.1. Kullanılan Materyaller

5.1.1. Doğal killer

Bu çalışmada üç farklı doğal kil kullanıldı. Bunlardan Eskişehir bölgesinde rezervi bulunan sepiyolit kaynağı olarak, Eskişehir'deki bir lületaşı işleme atölyesinde ele geçen işleme artıkları kullanıldı. Zeolit olarak Balıkesir-Bigadiç yöresine ait, klinoptilolitçe zengin doğal zeolit, bentonit kaynağı olarak Uşak yöresine ait bentonit kullanıldı. Bu killere ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Sepiyolit örneklerinin kimyasal analizi Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezinde yaptırıldı. Zeolit ve bentonit örneklerinin kimyasal analiz sonuçları İnel and Tümsek'den (2000) alındı.

Çizelge 5.1. Kullanılan killerin kimyasal analiz sonuçları

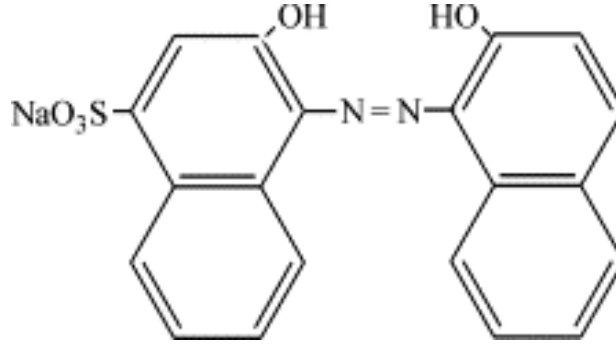
Bileşen (%)	Sepiyolit	Zeolit	Bentonit
SiO ₂	56,15	72,16	71,73
Al ₂ O ₃	0,35	11,84	8,46
Na ₂ O	0,08	-	0,07
MgO	28,32	1,47	0,32
K ₂ O	0,02	1,86	3,15
CaO	1,16	3,51	0,72
Fe ₂ O ₃	0,06	1,21	4,45
NiO	0,16	-	-
CuO	0,01	-	-
SO ₃	0,04	-	0,59
P ₂ O ₅	-	0,01	0,20
Cl ⁻	-	-	0,05
TiO ₂	-	0,09	0,22
SrO ₂	-	-	0,11
Mn ₂ O ₃	-	0,02	0,02
Cr ₂ O ₃	-	0,02	
Kızdırma Kaybı	13,64	-	9,92

5.1.2. Boyarmaddeler

Bu çalışmada iki farklı boyarmadde kullanıldı. Bunlardan biri Dark Blue ticari adıyla da bilinen Asit Mavi 193 (Isolan Dark Blue 2-SGL), diğeri ise Eskişehir'deki bir tekstil fabrikasından temin edilen Asit Oranj 95 boyarmaddesidir.

Asit Mavi 193 boyarmaddesi, suda çözünebilen anyonik bir boyarmadde olup ipek, yün, naylon ve geliştirilmiş akrilik liflere uygulanır ve çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Ticari adı Asit Mavi 193 olarak da bilinmektedir. İçecek ve dondurma gibi ürünlerin renklendirilmesinde gıda boya asidi olarak kullanılır. Odun boyamacılığı ve kağıt renklendirilmesinde sıklıkla kullanılır. Su bitkilerinin büyümesini kontrol amaçlı diğeri boyalar ile formüle edilerek havuz ve ufak göllerin sularında renklendirici madde olarak kullanımı mevcuttur. Ayrıca saç boyası ve yazıcı tonerlerinde de kullanım bulmaktadır.

Asit Mavi 193'ün kimyasal yapısı Şekil 5.1'de verilmiştir (Özcan et al, 2004).



Şekil 5.1. Asit Mavi 193 boyarmaddesinin molekül yapısı

Asit Oranj 95 ise tekstil boyası olarak kullanılmakta olup fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 5.2'de verilmiştir (Aydın, 2009).

Çizelge 5.2. Asit Oranj 95'in 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)
Yoğunluğu	600-800 kg/m ³

5.2. Numune Hazırlanması

İşleme atölyesinden temin edilen sepiyolit (lületası artıkları) ilk olarak yabancı maddelerden ayrıldı, daha sonra öğütüldü ve elendi. 200 mesh elek altında kalan sepiyolit deneyde kullanılmak üzere ayrıldı. Benzer şekilde hazırlanan bentonit ve zeolit için de aynı tanecik boyutu kullanıldı. Killer 105 °C'de sıcaklıktaki etüvde 24 saat tutularak kurutuldu ve deneylerde kullanılmak üzere desikatörde saklandı.

Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 boyarmaddelerinin 1 g/L'lik sulu çözeltileri hazırlandı. Deneylerde bu stok çözeltilerden istenilen oranlarda seyreltme yapılarak kullanıldı.

5.3. Azot Adsorpsiyonu

Killerin yüzey alanı ve gözenek özellikleri azot adsorpsiyonu tekniği ile belirlendi. Ölçüm için ESOĞÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Quantachrome Autosorb 1-C cihazı kullanıldı. Örnekler ölçümlerden önce vakumda 90°C'de 12 st ısıtma işlemine tabi tutuldu. Ölçümler 77 K'de azot gazı ile yapıldı. Yüzey alanları BET eşitliği

kullanılarak hesaplandı. Toplam gözenek hacmi bağıl basıncın 0,99 değerinde hesaplandı, mikro gözenek hacmi ise DR (Dubinin-Radushkevich) eşitliğine göre belirlendi. Toplam hacim ile mikro gözenek hacmi arasındaki farktan mezo gözeneklerin hacmi hesaplandı.

5.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Boyarmaddelerin sulu çözeltilerinden adsorpsiyon deneyleri kesikli adsorpsiyon yöntemi ile çalışıldı. Adsorpsiyon üzerine pH, sıcaklık, zaman parametrelerinin etkisi incelendi. Boyarmaddelerin çözeltideki derişimi spektrofotometrik olarak belirlendi. Asit Mavi 193 için 574 nm, Asit Oranj 95 için 492 nm dalga boyunda ölçüm yapıldı.

5.4.1. pH etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon üzerine ortam pH' ının etkisini incelemek için aynı başlangıç derişimine ($C_0=50$ mg/L) sahip 25 mL'lik çözeltilerin pH' ları seyreltik HCl ve NaOH kullanılarak farklı değerlere ayarlandı. Bu çözeltilerin üzerine aynı miktarda ($m=0,25$ g) kil koyularak 25°C' deki çalkalamalı su banyosunda 24 saat tutuldu. Adsorpsiyon sonrasında ortamdaki serbest boya derişimini belirlemek için önce çözelti santrifüjlenerek katıdan ayrıldı, sonra spektrofotometrik olarak ölçüm yapıldı.

5.4.2 Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenebilmesi amacıyla $C_0=50$ mg/L derişiminde boyarmadde içeren çözeltiden 100 mL alınıp pH'sı deneysel olarak daha önce tespit edilen ve en fazla giderimin sağlandığı pH değerine ayarlanarak üzerine 1 g kil ilave edildi ve 25°C' deki çalkalamalı su banyosuna yerleştirildi. Belirli sürelerde 5'er mL numune alınarak spektrofotometrik olarak tayini yapıldı ve ölçüm yapılan numune

tekrar adsorpsiyon ortamına aktarıldı. Böylelikle çözelti hacmi değişmeksizin, çözelti derişimi sabit kalana kadar adsorpsiyon sürdürüldü.

5.4.3. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemek ve her sıcaklık için adsorpsiyon izotermelerini çizebilmek için, farklı başlangıç derişimlerinde(10-100 mg/L) 25' şer mL çözeltiler hazırlandı ve pH' ları ayarlandı. Bu çözeltilerin üzerine 0,25 g kil koyularak çalkalamalı su banyosunda 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda 1 saat bekletildi. Bu süre sonunda çözelti santrifüj yardımıyla ayrılarak derişimi spektrofotometrik olarak tayin edildi.

5.5. Hesaplamalar

Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı, eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplandı.

$$q = \frac{(C_o - C_d)V}{m} \quad (5.1.)$$

Burada;

q : birim adsorban başına adsorplanan miktar (mg/g)

C₀ : çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L)

C_d : çözeltinin denge derişimi (mg/L)

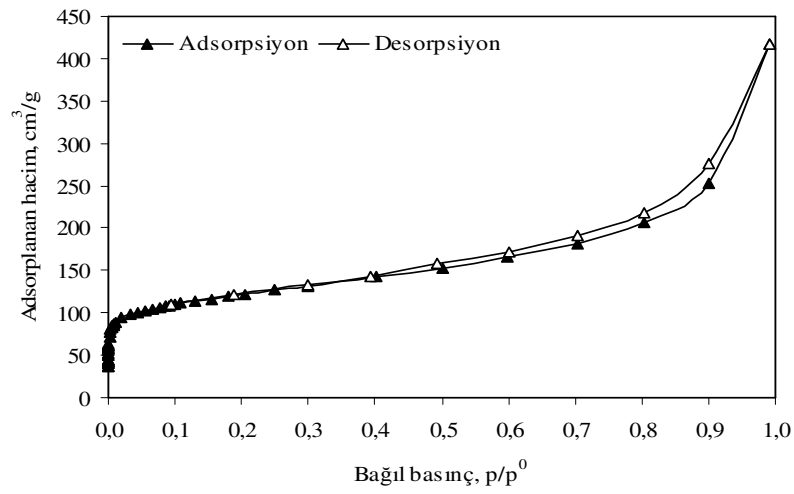
V : çözelti hacmi (L)

m : adsorban miktarı (g)

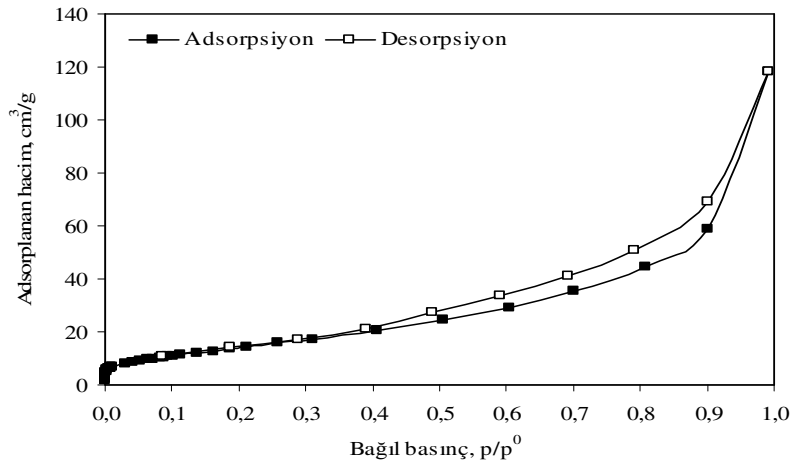
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Azot Adsorpsiyonu Sonuçları

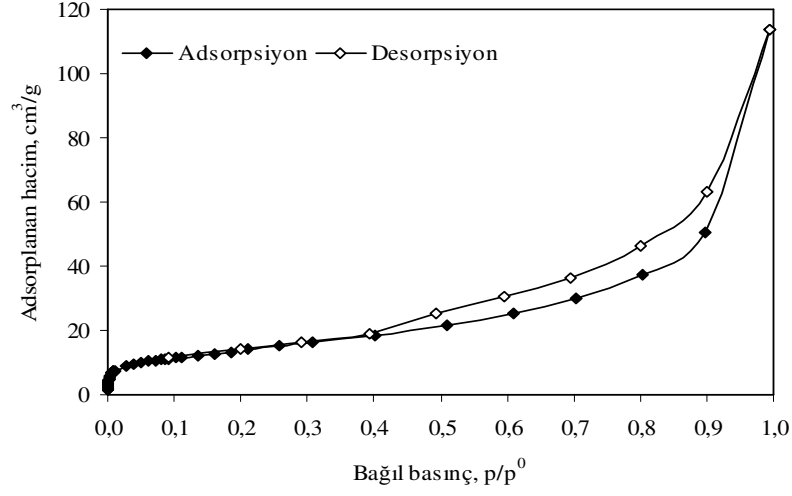
Şekil 6.1-3'de killerin 77 K'deki N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir.



Şekil 6.1. Sepiyolitin 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 6.2. Zeolitin 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 6.3. Bentonitin 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 6.1-3'ten görüldüğü gibi killere için elde edilen N₂ adsorpsiyon izotermeleri Brunauer sınıflandırmasına göre II. Tip izotermelere benzemektedir (Bkz. Şekil 2.1). İzotermelerin biçimine göre, killerin başlıca mezogözeneklere sahip olduğu bunun yanında az da olsa mikrogözenek içerdiği söylenebilir. Sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi, bentonit ve zeolite göre daha yüksektir. Bentonit ve zeolitin adsorpsiyon kapasiteleri ise birbirine çok yakın bulunmuştur.

Adsorpsiyon verilerinden hesaplanan BET yüzey alanları (S_{BET}) ve gözenek hacimleri (V_{mikro} , V_{mezo} , V_{toplam}) Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Killerin BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri

Kil	S_{BET} m ² /g	V_{mikro} cm ³ /g	V_{mezo} cm ³ /g	V_{toplam} cm ³ /g
Sepiyolit	435,68	0,2046	0,4428	0,6474
Zeolit	57,07	0,0240	0,1597	0,1837
Bentonit	50,33	0,0243	0,1518	0,1761

Çizelgeden de görüldüğü gibi tüm killere için mezo gözenek hacmi toplam gözenek hacminin büyük bir kısmını karşılamaktadır. Sepiyolit yüzey alanı ve gözenekliliği diğer killere göre oldukça yüksektir. Bu da sepiyolit lifli yapısına

bağlanmıştır. N_2 molekülleri lifler arasına daha kolay girerken, bentonitte tabakalar arasına, zeolitte ise kanallar arasına girememektedir (Önal ve Sarıkaya, 2009; Doğan vd., 2006).

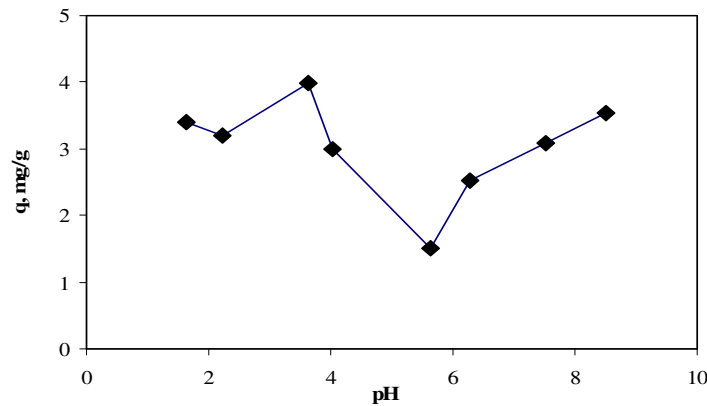
6.2. Boyarmadde Adsorpsiyonu Sonuçları

6.2.1. Çözelti pH değerinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Killer üzerine boyarmaddelerin adsorpsiyonu için pH'ın etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen veriler ve eşitlik 5.1. kullanılarak hesaplanan sonuçlar Çizelge 6.2-7'de, adsorpsiyon kapasitesinin çözeltinin başlangıç pH'ı ile değişimini gösteren grafikler Şekil 6.4-9'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Sepiyolit-Asit Mavi 193 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st)

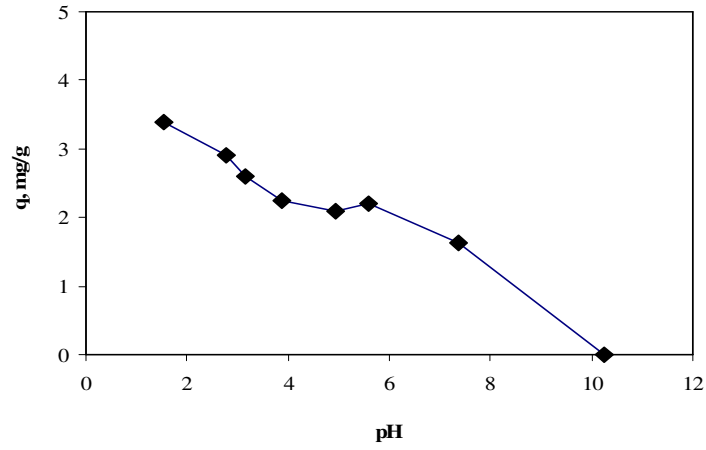
pH	C_d (mg/L)	q (mg/g)
1,64	16,054	3,395
2,23	18,038	3,196
3,63	10,219	3,978
4,02	20,007	2,999
5,64	34,957	1,504
6,29	24,842	2,516
7,52	19,082	3,092
8,50	14,647	3,535



Şekil 6.4. Sepiyolit- Asit Mavi 193 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi

Çizelge 6.3. Sepiyolit- Asit Oranj 95 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st)

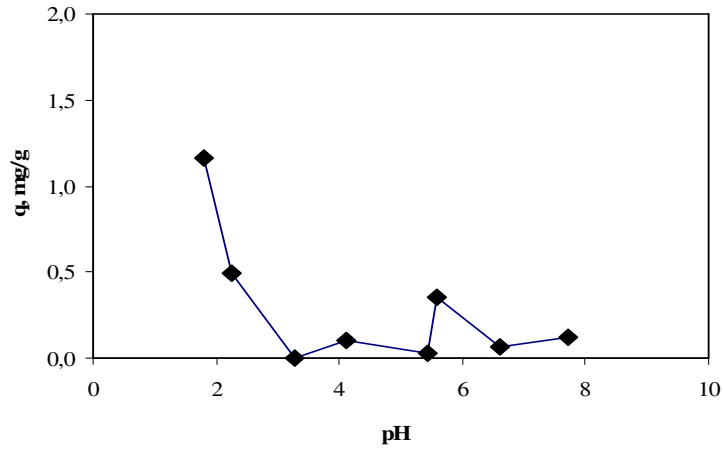
pH	C_d (mg/L)	q (mg/g)
1,55	16,141	3,386
2,76	20,996	2,900
3,17	23,959	2,604
3,88	27,532	2,247
4,95	29,166	2,083
5,6	27,984	2,202
7,36	33,668	1,633
10,25	50,000	0



Şekil 6.5. Sepiyolit- Asit Oranj 95 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi

Çizelge 6.4. Zeolit- Asit Mavi 193 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50 \text{ mg/L}$, $V= 25 \text{ mL}$, $m=0,25 \text{ g}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24 \text{ st}$)

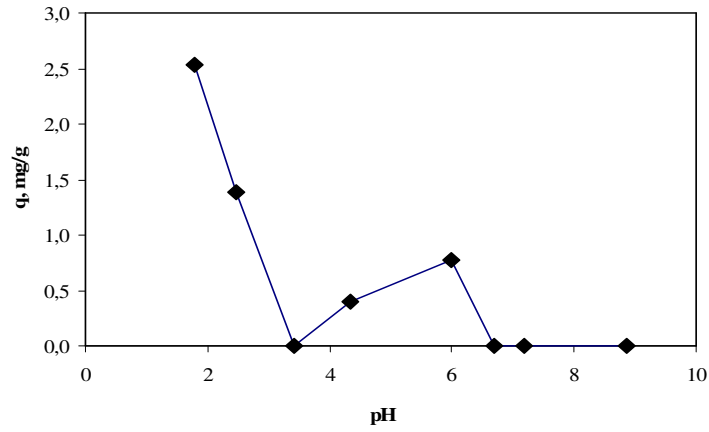
pH	$C_d \text{ (mg/L)}$	$q \text{ (mg/g)}$
1,81	38,370	1,163
2,25	45,034	0,497
3,28	50,000	0
4,10	49,010	0,099
5,44	49,750	0,025
5,59	46,492	0,351
6,61	49,314	0,069
7,73	48,780	0,122



Şekil 6.6. Zeolit- Asit Mavi 193 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi

Çizelge 6.5. Zeolit- Asit Oranj 95 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st)

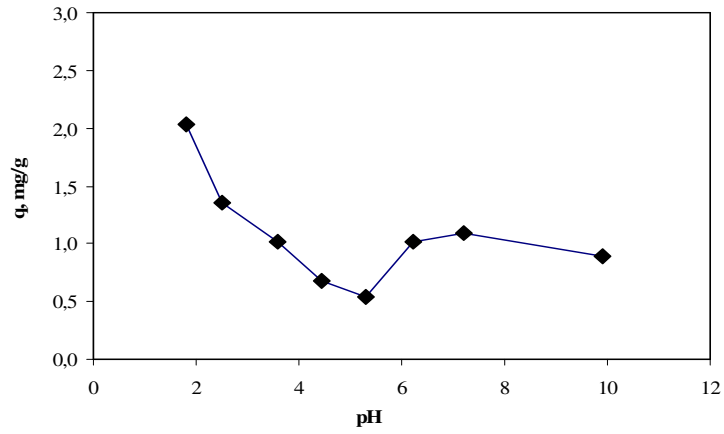
pH	C_d (mg/L)	q (mg/g)
1,78	24,689	2,531
2,46	36,106	1,389
3,41	50,000	0
4,34	45,936	0,406
5,99	42,237	0,776
6,7	49,976	0,002
7,17	50,000	0
8,85	49,997	0,0003



Şekil 6.7. Zeolit- Asit Oranj 95 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi

Çizelge 6.6. Bentonit- Asit Mavi 193 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st)

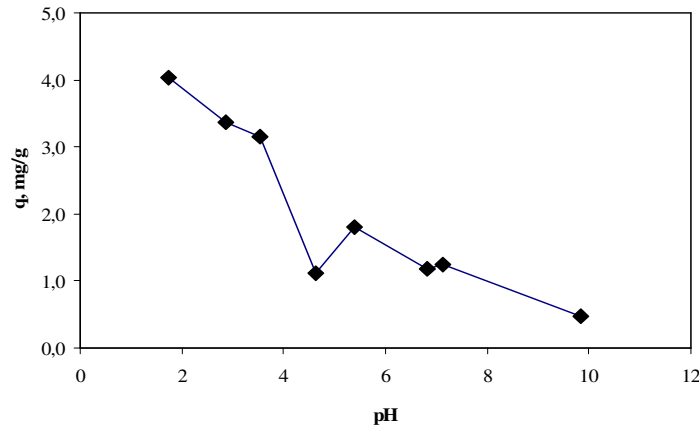
pH	C_a (mg/L)	q (mg/g)
1,81	29,677	2,032
2,52	36,504	1,350
3,58	39,880	1,012
4,43	43,257	0,674
5,31	44,627	0,537
6,21	39,792	1,021
7,21	39,133	1,087
9,91	41,095	0,891



Şekil 6.8. Bentonit- Asit Mavi 193 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi

Çizelge 6.7. Bentonit- Asit Oranj 95 için farklı pH'larda denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 25$ mL, $m=0,25$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st)

pH	C_d (mg/L)	q (mg/g)
1,75	9,6423	4,036
2,87	16,352	3,365
3,54	18,380	3,162
4,63	38,880	1,112
5,38	32,076	1,792
6,83	38,129	1,187
7,14	37,635	1,237
9,83	45,248	0,475



Şekil 6.9. Bentonit- Asit Oranj 95 için adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi

Çalışılan tüm killer için her iki boyarmadde adsorpsiyonunda çözelti pH değeri arttıkça adsorplanan miktarın azaldığı görülmektedir. Çözeltinin pH değeri adsorbanın yüzey yükünü ve adsorplananın iyonlaşma derecesini etkiler. Düşük pH değerlerinde ortamda daha çok proton mevcuttur, bu yüzden negatif yüklü boya anyonları ile pozitif yüklü adsorpsiyon merkezleri arasındaki elektrostatik etkileşim artar. Bunun da boya adsorpsiyonunda bir artışa sebep olduğu söylenebilir. Asit Mavi 193 boyar maddesinin bentonit üzerine adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada da benzer sonuç bulunmuştur (Özcan et al., 2004).

6.2.2. Denge süresinin belirlenmesi ve adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi için yapılan deneylerden elde edilen veriler ve hesaplanan sonuçlar Çizelge 6.8-13'de, adsorplanan miktarın süre ile değişimi Şekil 6.10'da verilmiştir.

Çizelge 6.8. Sepiyolit-Asit Mavi 193 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,8$)

t (dak)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
10	43,997	0,600
30	43,701	0,630
45	44,152	0,585
55	43,746	0,625
75	43,916	0,608
100	43,257	0,674

Çizelge 6.9. Sepiyolit-Asit Oranj 95 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,7$)

t (dak)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
25	11,460	3,854
45	13,677	3,632
60	16,593	3,341
75	14,371	3,563
90	13,268	3,673
105	15,753	3,425
135	21,133	2,887
165	20,549	2,945
195	15,059	3,494
225	14,775	3,523
260	15,353	3,465

Çizelge 6.10. Zeolit-Asit Mavi 193 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,85$)

t (dak)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
15	36,993	1,301
30	38,081	1,192
60	37,637	1,236
90	37,082	1,292
120	37,267	1,273

Çizelge 6.11. Zeolit-Asit Oranj 95 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,8$)

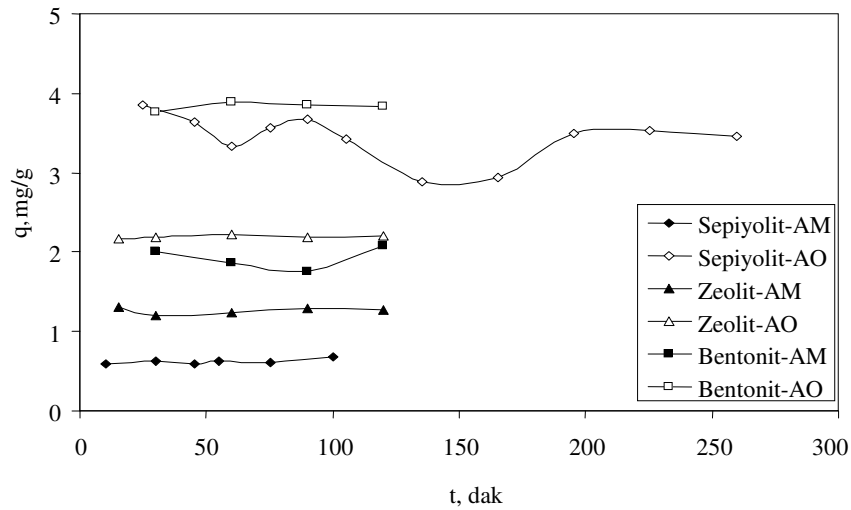
t (dak)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
15	28,370	2,163
30	28,162	2,184
60	27,752	2,225
90	28,104	2,190
120	28,036	2,196

Çizelge 6.12. Bentonit-Asit Mavi 193 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,83$)

t (dak)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
30	29,870	2,013
60	31,299	1,870
90	32,432	1,757
120	29,166	2,083

Çizelge 6.13. Bentonit-Asit Oranj 95 için farklı adsorpsiyon sürelerinde denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0= 50$ mg/L, $V= 100$ mL, $m=1$ g, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,76$)

t (dak)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
30	12,360	3,764
60	11,056	3,894
90	11,444	3,856
120	11,569	3,843



Şekil 6.10. Adsorpsiyon kapasitesinin süre ile değişimi (AM: Asit Mavi 193, AO: Asit Oranj 95)

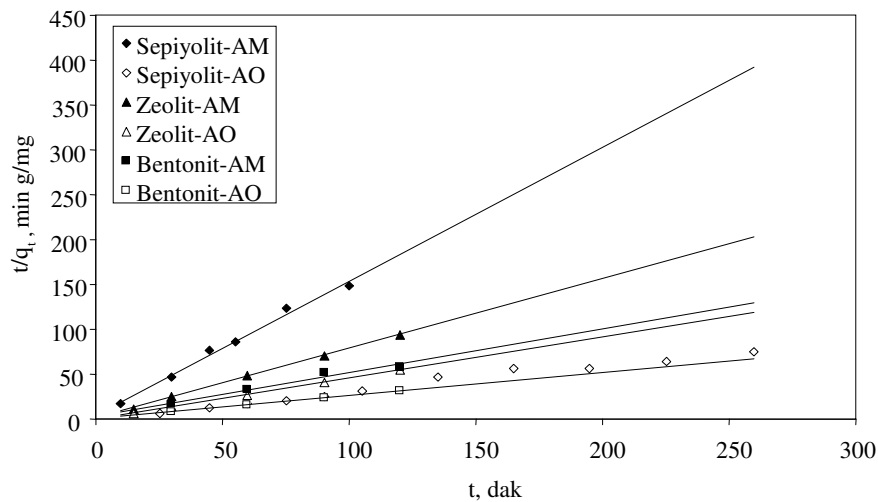
Şekil 6.10'dan görüldüğü gibi tüm adsorban adsorplanan sistemleri için adsorpsiyon miktarı zamanla hemen hemen değişmemektedir. Bu durum sepiyolit – asit

oranj 95 hariç diğerlerinde daha belirgindir. Bu davranış adsorpsiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleştiğinin ve çok kısa bir sürede tamamlandığının bir göstergesidir. Benzer sonuca Asit Mavi 193 - bentonit sistemi için literatürde de rastlanmıştır (Özcan et al., 2004). İzotermilerin belirlenmesinde denge zamanı olarak 1 saat seçilmiştir.

Kinetik çalışmalar için, adsorpsiyon kapasitesi - süre verileri yalancı 1. derece (Eşitlik 2.19) ve yalancı 2. derece (Eşitlik 2.20) kinetik modellerine göre analiz edilmiştir. Çizelge 6.14'de her iki model için elde edilen sabitler, Şekil 6.11'de ise yalancı 2. derece kinetik modeli için çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 6.14'de bulunan sonuçlara göre yalancı 2. Derece kinetik modeli için elde edilen R^2 değerleri 1'e en yakın değer olmasından dolayı kinetik veriler yalancı 2. derece kinetik modeline daha iyi uymaktadır.

Çizelge 6.14. Kinetik parametreler

Kil	Boyarmadde	Yalancı 1. Derece			Yalancı 2. Derece		
		q_e (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Sepiyolit	Asit Mavi 193	0,4868	0,0018	0,1764	0,6694	0,2562	0,9899
	Asit Oranj 95	0,3154	-0,0018	0,0564	3,3817	0,3877	0,9775
Zeolit	Asit Mavi 193	0,1674	0,0164	0,0013	1,2895	0,6182	0,9990
	Asit Oranj 95	0,0077	-0,0128	0,2296	2,1985	10,4961	0,9999
Bentonit	Asit Mavi 193	0,3238	0,0152	0,1914	2,0376	0,1122	0,9643
	Asit Oranj 95	0,0427	0,0018	0,0027	3,8610	1,0958	0,9998



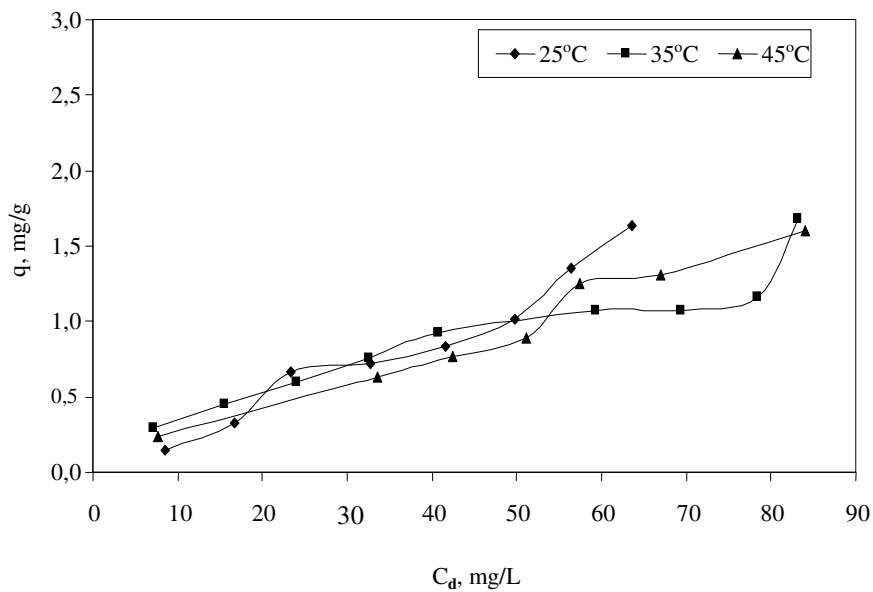
Şekil 6.11. Farklı kil-adsorban sistemleri için yalancı 2. derece kinetik model grafiği (AM: Asit Mavi 193, AO: Asit Oranj 95)

6.2.3. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

Adsorpsiyon izotermi için farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler ve hesaplanan sonuçlar Çizelge 6.15-20'de, izoterm grafikleri Şekil 6.12-17'de verilmiştir.

Çizelge 6.15. Sepiyolit-Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25 \text{ mL}$, $m=0,25 \text{ g}$, $t=1 \text{ st}$, $\text{pH}=2$)

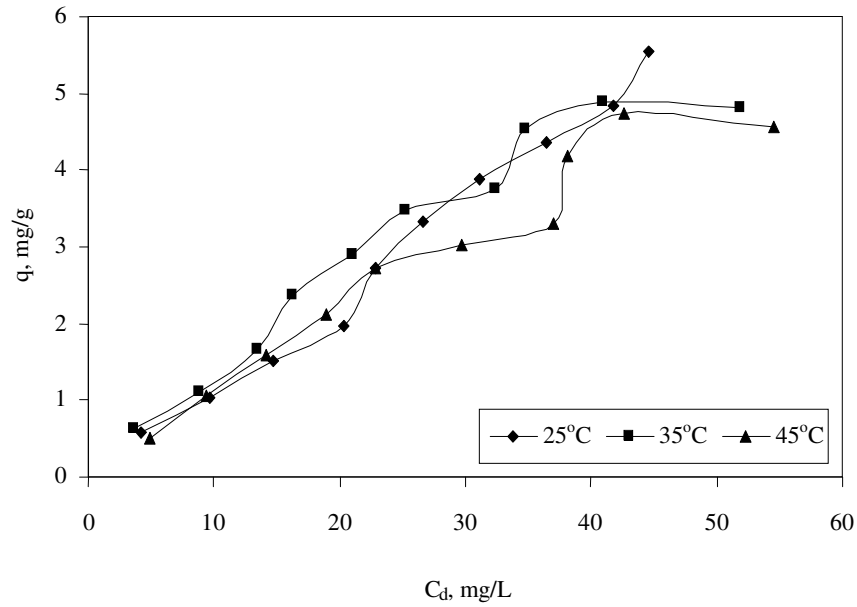
C_0 (mg/L)	25 °C		35 °C		45 °C	
	C_a (mg/L)	q (mg/g)	C_a (mg/L)	q (mg/g)	C_a (mg/L)	q (mg/g)
10	8,538	0,146	7,1165	0,288	7,6866	0,231
20	16,757	0,324	15,476	0,452	-	-
30	23,391	0,661	24,072	0,593	-	-
40	32,758	0,724	32,476	0,752	33,661	0,634
50	41,643	0,836	40,791	0,921	42,376	0,762
60	49,810	1,019	-	-	51,128	0,882
70	56,436	1,356	59,302	1,070	57,503	1,250
80	63,641	1,636	69,320	1,068	66,908	1,309
90	-	-	78,354	1,165	-	-
100	-	-	83,240	1,676	83,982	1,602



Şekil 6.12. Sepiyolit-Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi

Çizelge 6.16. Sepiyolit-Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25 \text{ mL}$, $m=0,25 \text{ g}$, $t=1 \text{ st}$, $\text{pH}=2$)

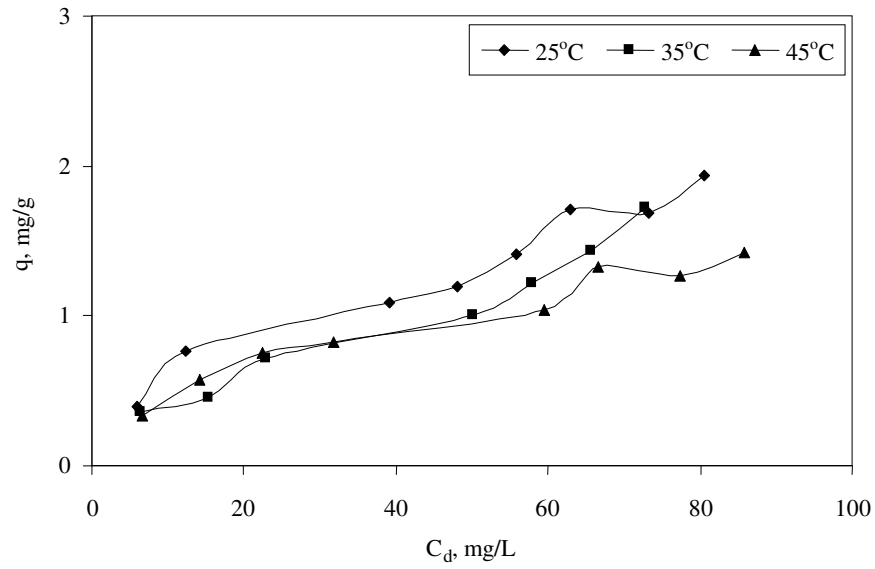
C_0 (mg/L)	25 °C		35 °C		45 °C	
	C_d (mg/L)	q (mg/g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
10	4,257	0,574	3,621	0,638	4,972	0,503
20	9,642	1,036	8,865	1,114	9,343	1,066
30	14,775	1,523	13,388	1,661	14,182	1,582
40	20,292	1,971	16,199	2,380	18,868	2,113
50	22,835	2,717	21,091	2,891	22,782	2,722
60	26,665	3,334	25,168	3,483	29,681	3,032
70	31,110	3,889	32,334	3,767	36,957	3,304
80	36,469	4,353	34,719	4,528	38,076	4,192
90	41,717	4,828	40,992	4,901	42,658	4,734
100	44,512	5,549	51,905	4,810	54,463	4,554



Şekil 6.13. Sepiyolit-Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi

Çizelge 6.17. Zeolit-Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25 \text{ mL}$, $m=0,25 \text{ g}$, $t=1 \text{ st}$, $\text{pH}=1,8-2$)

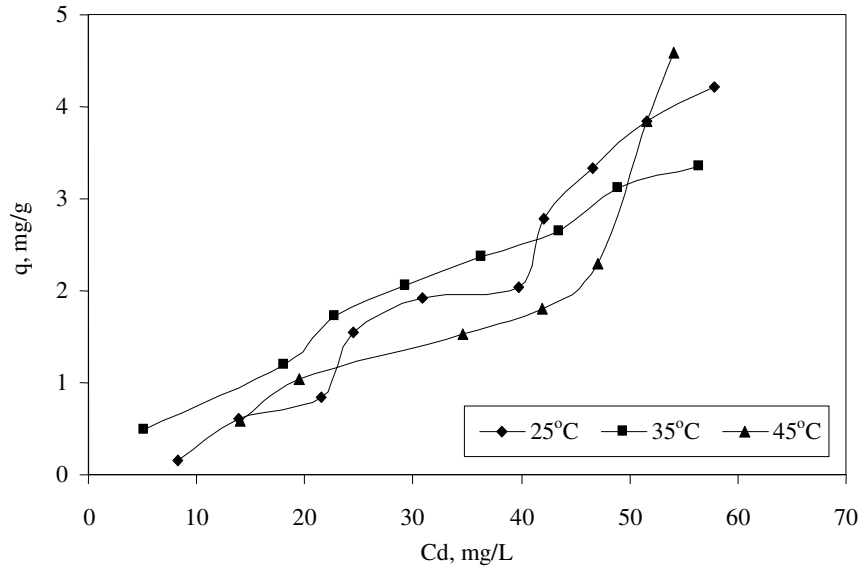
C_0 (mg/L)	25 °C		35 °C		45 °C	
	C_d (mg/L)	q (mg/g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
10	6,021	0,398	6,443	0,356	6,695	0,331
20	12,322	0,768	15,424	0,458	14,232	0,577
30	-	-	22,888	0,711	22,503	0,750
40	-	-	50,010	0,999	31,736	0,826
50	39,103	1,090	-	-	-	-
60	48,018	1,198	-	-	-	-
70	55,948	1,405	57,799	1,220	59,554	1,045
80	62,915	1,709	65,618	1,438	66,686	1,331
90	73,142	1,686	72,830	1,717	77,332	1,267
100	80,650	1,935	-	-	85,728	1,427



Şekil 6.14. Zeolit-Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi

Çizelge 6.18. Zeolit-Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25 \text{ mL}$, $m=0,25 \text{ g}$, $t=1 \text{ st}$, $\text{pH}=1,8$)

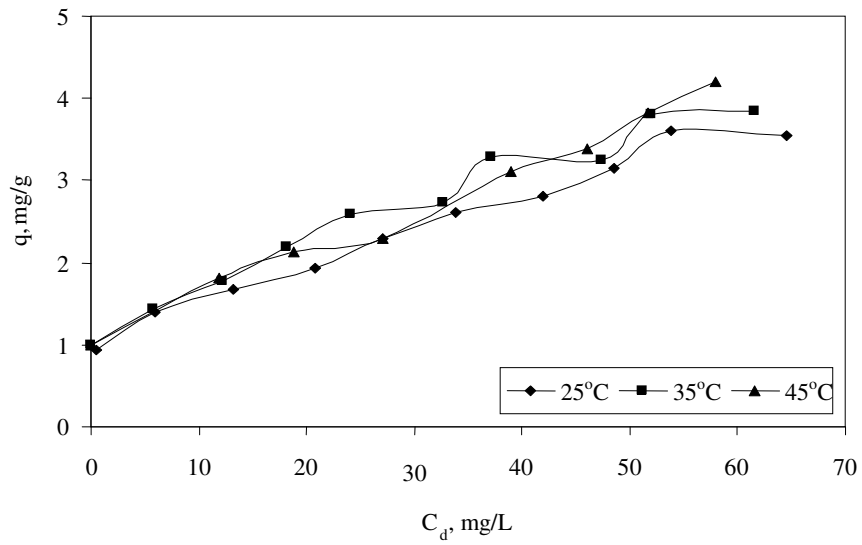
C_0 (mg/L)	25 °C		35 °C		45 °C	
	C_d (mg/L)	q (mg/g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
10	8,339	0,166	5,145	0,486	-	-
20	13,945	0,606	18,038	1,196	14,092	0,591
30	21,490	0,851	22,814	1,719	19,520	1,048
40	24,469	1,553	29,344	2,066	-	-
50	30,847	1,915	36,364	2,364	34,651	1,535
60	39,705	2,030	43,456	2,654	41,933	1,807
70	42,159	2,784	48,884	3,112	47,134	2,287
80	46,582	3,342	56,502	3,350	-	-
90	51,558	3,844	-	-	51,532	3,847
100	57,784	4,222	-	-	54,053	4,595



Şekil 6.15. Zeolit-Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi

Çizelge 6.19. Bentonit-Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25 \text{ mL}$, $m=0,25 \text{ g}$, $t=1 \text{ st}$, $\text{pH}=1,8$)

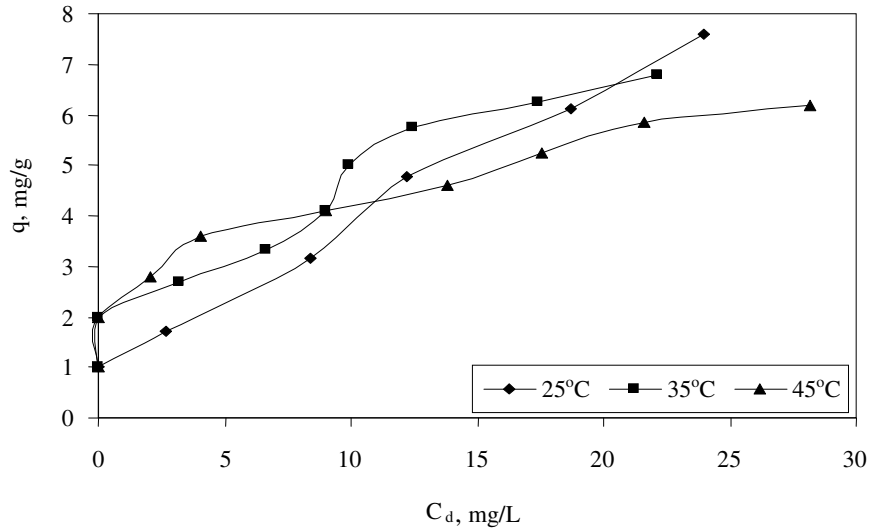
C_0 (mg/L)	25 °C		35 °C		45 °C	
	C_d (mg/L)	q (mg/g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
10	0,556	0,944	0,000	1,000	0,000	1,000
20	5,969	1,403	5,754	1,425	-	-
30	13,247	1,675	12,196	1,780	11,870	1,813
40	20,733	1,927	18,105	2,190	18,771	2,123
50	26,997	2,300	24,087	2,591	27,034	2,297
60	33,824	2,618	32,654	2,735	-	-
70	41,902	2,810	37,074	3,293	38,925	3,108
80	48,551	3,145	47,440	3,256	46,107	3,389
90	53,867	3,613	51,942	3,806	51,735	3,827
100	64,566	3,543	61,642	3,836	57,895	4,211



Şekil 6.16. Bentonit –Asit Mavi 193 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermeleri

Çizelge 6.20. Bentonit -Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri ($V= 25 \text{ mL}$, $m=0,25 \text{ g}$, $t=1 \text{ st}$, $\text{pH}=1,7-1,8$)

C_0 (mg/L)	25 °C		35 °C		45 °C	
	C_d (mg/L)	q (mg/g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
10	0,000	1,000	0,000	1,000	0,000	1,000
20	2,697	1,730	0,000	2,000	0,000	2,000
30	-	-	3,238	2,676	2,029	2,797
40	8,418	3,158	6,648	3,335	4,026	3,597
50	-	-	8,980	4,102	8,970	4,103
60	12,196	4,780	9,916	5,008	13,798	4,620
70	-	-	12,422	5,758	17,586	5,241
80	18,737	6,126	17,392	6,261	21,621	5,838
90	-	-	22,120	6,788	28,199	6,180
100	24,001	7,600	-	-	-	-



Şekil 6.17. Bentonit -Asit Oranj 95 için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi

Her üç kile boyarmaddelerin adsorpsiyonu üzerine adsorpsiyon sıcaklığının çok belirgin bir etkisinin olmadığı Şekil 6.12-17'den görülmektedir.

6.2.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon verileri Langmuir denklemi (Eşitlik 2.14) ve Freundlich denklemi (Eşitlik 2.3) kullanılarak analiz edilmiştir.

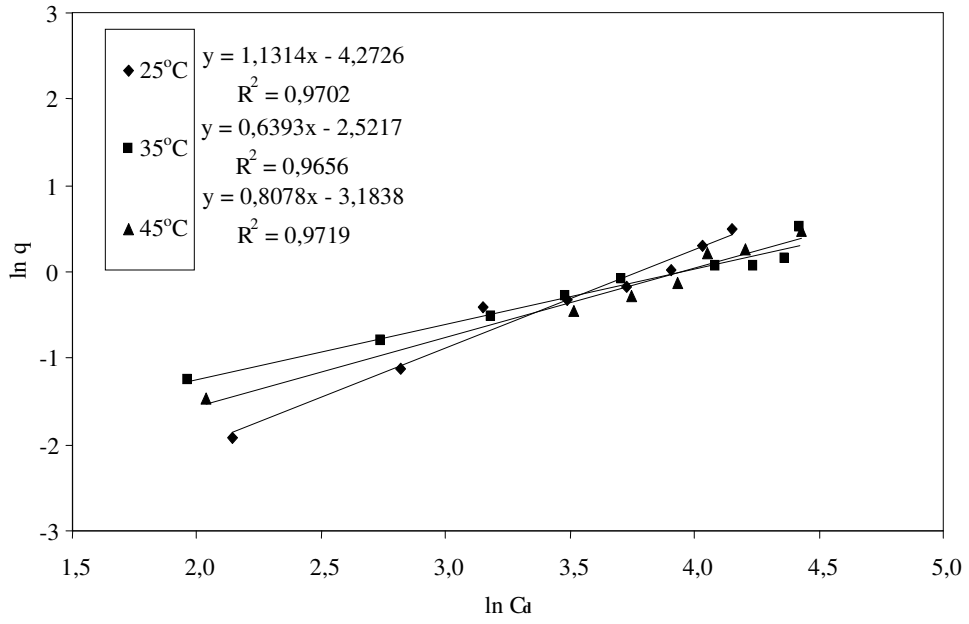
C_d 'ye karşılık C_d/q değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir doğruları çizilmiş ve bu doğruların eğim ve kesim noktalarından yararlanılarak Langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Çizelge 6.21'de Langmuir sabitleri verilmiştir.

Çizelge 6.21. Kil – boyarmadde sistemleri için Langmuir Sabitleri

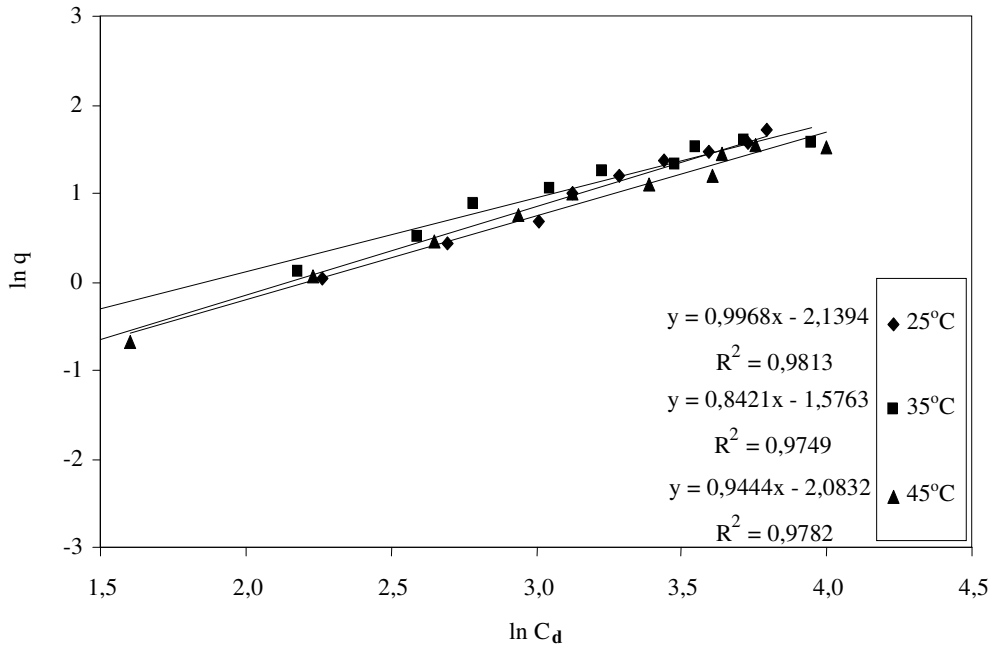
Kil	Boyarmadde	25 °C			35 °C			45 °C		
		b (mg/g)	k (L/mg)	R ²	b (mg/g)	k (L/mg)	R ²	b (mg/g)	k (L/mg)	R ²
Sepiyolit	Asit Mavi 193	-0,997	-0,0037	0,2758	2,286	0,0160	0,7839	5,186	0,0048	0,3327
	Asit Oranj 95	-70,921	-0,0016	0,0454	14,347	0,0114	0,6271	24,330	0,0048	0,3226
Zeolit	Asit Mavi 193	2,561	0,0257	0,8566	2,780	0,0152	0,7102	1,891	0,0284	0,9504
	Asit Oranj 95	-1,988	-0,0133	0,5515	9,643	0,0092	0,7775	-5,200	-0,0073	0,3854
Bentonit	Asit Mavi 193	4,083	0,0686	0,9055	4,301	0,0821	0,9226	6,129	0,0243	0,8646
	Asit Oranj 95	8,921	0,1203	0,7406	7,117	0,2990	0,8809	6,169	0,4800	0,9673

Çizelgeden görüldüğü gibi Langmuir denklemi için bulunan korelasyon katsayıları (R^2) 1'den oldukça uzaktır. Bu da adsorpsiyon verilerinin Langmuir denklemi ile ifade edilemeyeceğini gösterir.

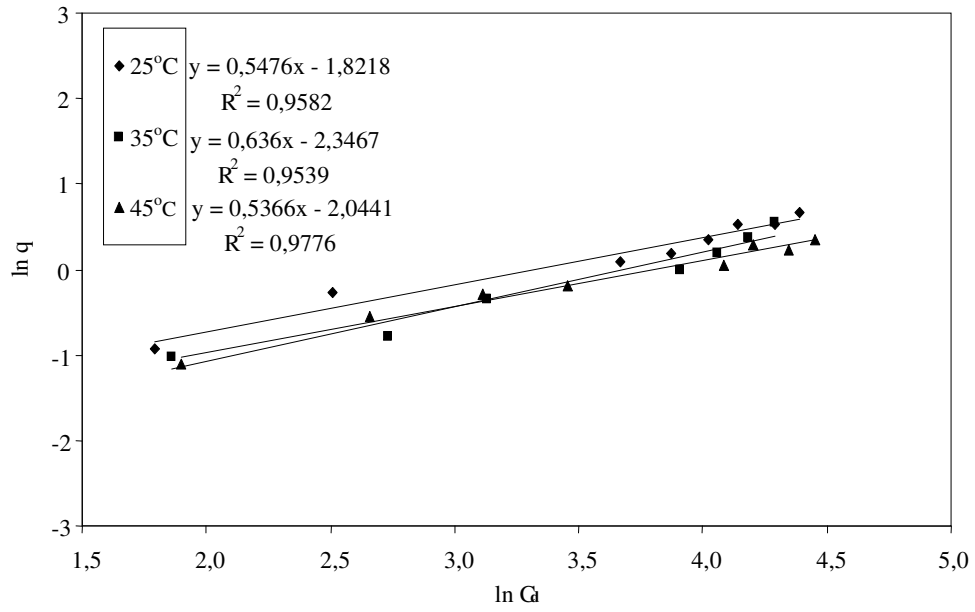
Verilerin Freundlich denklemine uygunluğunu test etmek için, $\ln C_d$ 'ye karşılık $\ln q$ değerleri grafiğe geçirilerek Freundlich doğruları çizilmiş ve bu doğruların eğim ve kesim noktalarından yararlanılarak Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 6.18-23'de Freundlich doğruları, Çizelge 6.22'de Freundlich sabitleri verilmiştir.



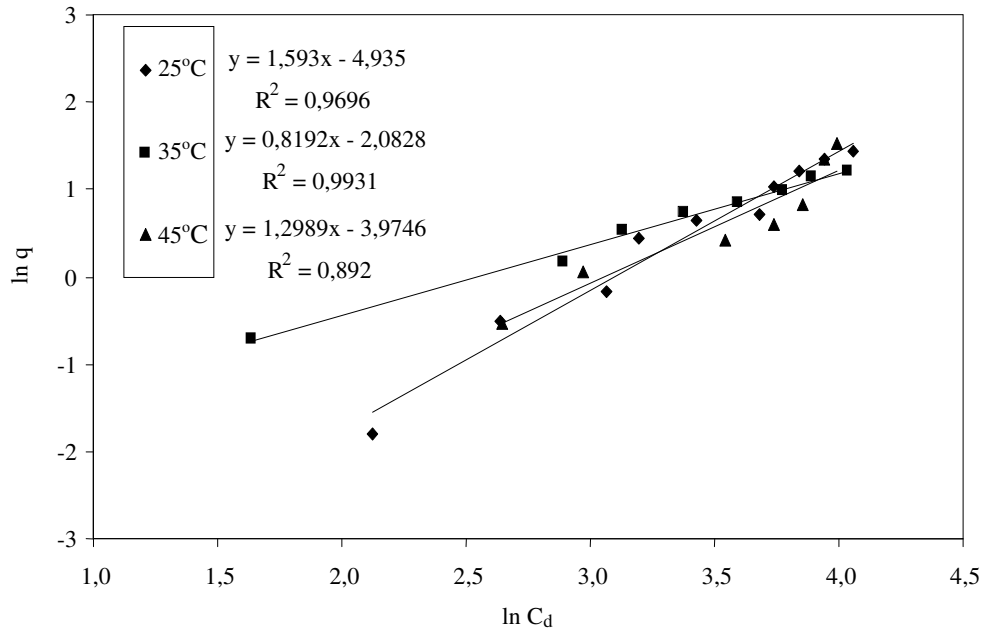
Şekil 6.18. Sepiyolit-Asit Mavi 193 için Freundlich doğruları



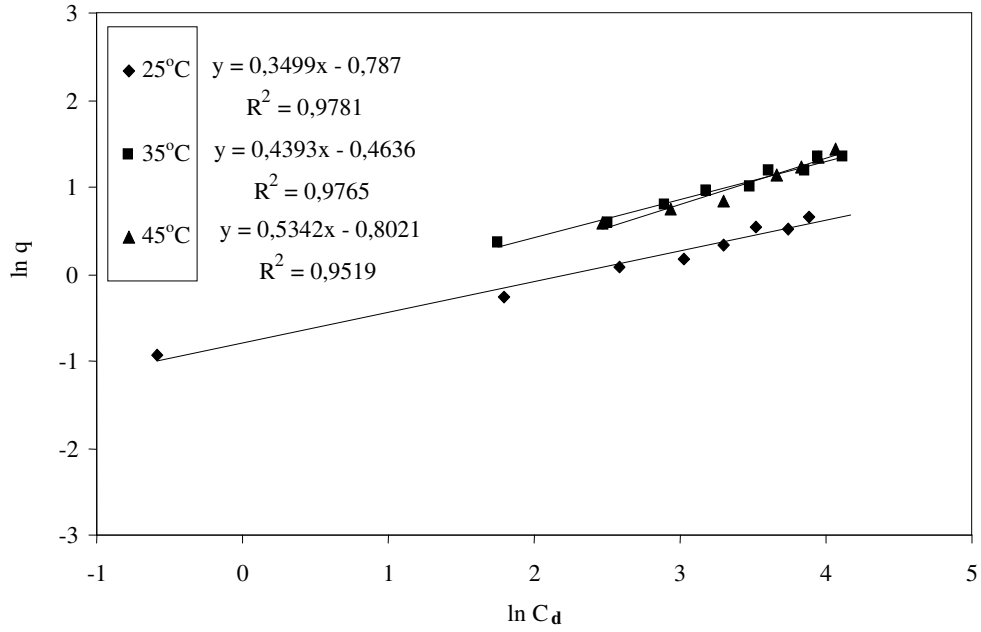
Şekil 6.19. Sepiyolit-Asit Oranj 95 için Freundlich doğruları



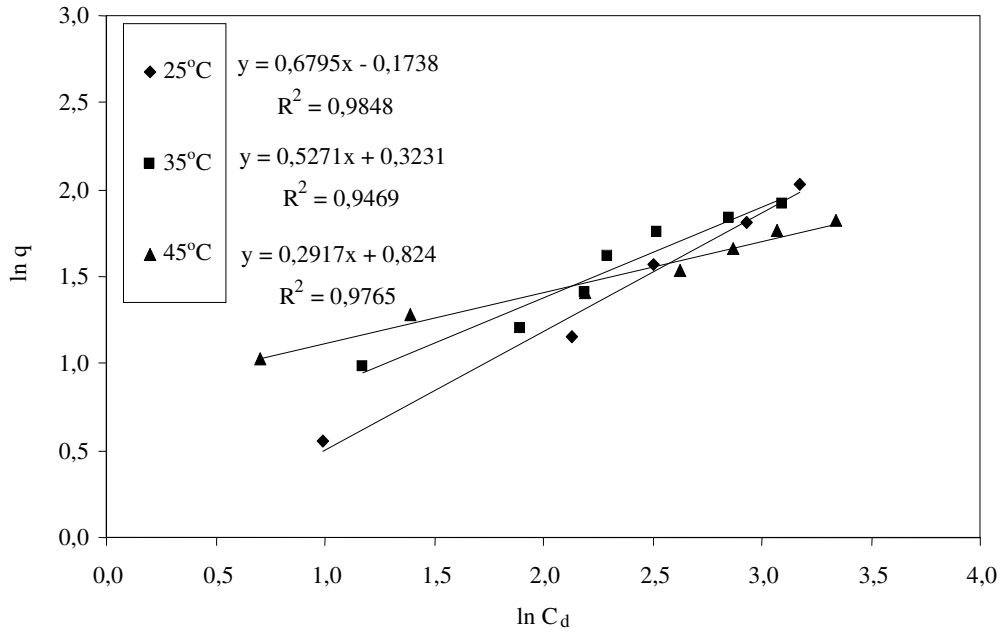
Şekil 6.20. Zeolit-Asit Mavi 193 için Freundlich doğruları



Şekil 6.21. Zeolit -Asit Oranj 95 için Freundlich doğruları



Şekil 6.22. Bentonit-Asit Mavi 193 için Freundlich doğruları



Şekil 6.23. Bentonit-Asit Oranj 95 için Freundlich doğruları

Çizelge 6.22. Kil – boyarmadde sistemleri için Freundlich Sabitleri

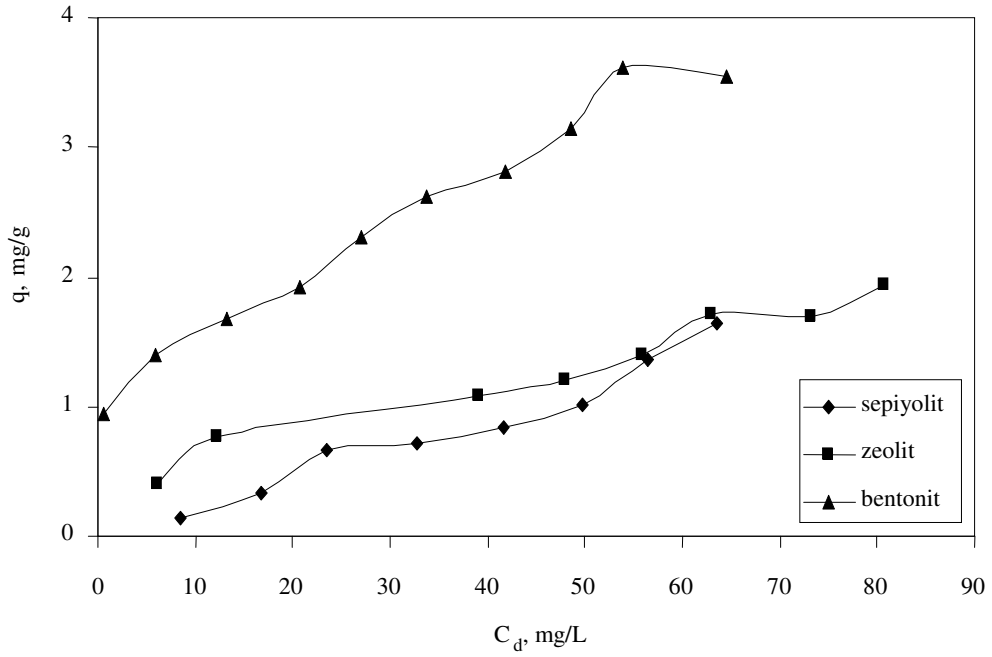
Kil	Boyarmadde	25 °C			35 °C			45 °C		
		n	K _F	R ²	n	K _F	R ²	n	K _F	R ²
Sepiyolit	Asit Mavi 193	0,88	0,014	0,9702	1,56	0,080	0,9656	1,23	0,041	0,9719
	Asit Oranj 95	1,00	0,117	0,9813	1,19	0,206	0,9749	1,06	0,124	0,9782
Zeolit	Asit Mavi 193	1,83	0,161	0,9582	1,57	0,096	0,9539	1,86	0,129	0,9776
	Asit Oranj 95	0,63	0,007	0,9696	1,22	0,124	0,9931	0,76	0,018	0,8920
Bentonit	Asit Mavi 193	2,85	0,455	0,9781	2,27	0,62	0,9765	1,87	0,440	0,9519
	Asit Oranj 95	1,47	0,840	0,9848	1,91	0,72	0,9469	3,42	0,430	0,9765

Çizelge 6.22 incelendiğinde Freundlich denklemi için hesaplanan korelasyon katsayılarının Langmuir denklemine göre 1'e daha yakın oldukları görülmektedir. Bu nedenle Freundlich denkleminin deneysel verileri daha iyi temsil ettiği söylenebilir. Langmuir eşitliği yüzeydeki adsorpsiyon merkezlerinin homojen olduğunu kabul ederken, Freundlich eşitliği heterojen katı yüzeyleri için geliştirilmiş bir eşitliktir. Buna göre kil partiküllerinin üzerindeki adsorpsiyon merkezlerinin heterojen olduğu söylenebilir.

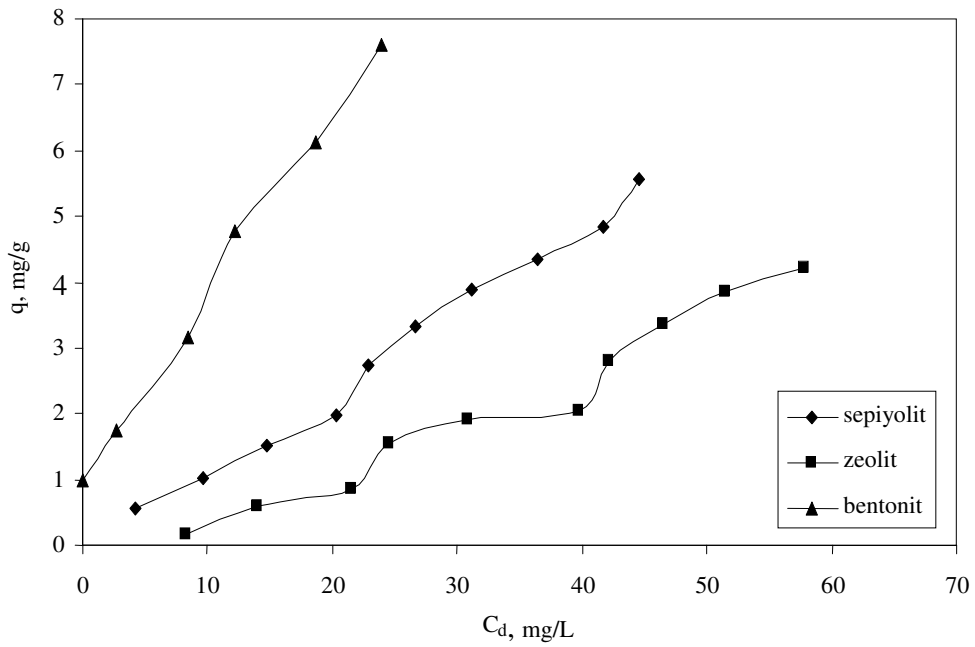
6.3. Killerin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Killerin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırabilmek için, 25°C'de elde edilen adsorpsiyon izotermi verilerinden yararlanarak Asit Mavi 193 için Şekil 6.24 ve Asit Oranj 95 için Şekil 6.25 oluşturulmuştur.

Şekil 6.24'e göre killerin Asit Mavi 193 boyarmaddesini adsorplama kapasiteleri sepiyolit<zeolit<bentonit sırasında değişmektedir. Şekil 6.25'e göre ise Asit Oranj 95 boyarmaddesi için bu sıralama zeolit<sepiyolit<bentonit şeklindedir. Buna göre her iki boyarmadde için, kullanılan killer içinde bentonit en iyi adsorplama kapasitesine sahiptir. Ayrıca şekillerin incelenmesinden Asit Oranj 95 boyarmaddesinin, Asit Mavi 193 maddesine göre daha fazla adsorplandığı söylenebilir.



Şekil 6.24. Asit Mavi 193 boyarmaddesinin 25°C'deki adsorpsiyon izotermelerinin adsorbanlarla değişimi



Şekil 6.25. Asit Oranj 95 boyarmaddesinin 25°C'deki adsorpsiyon izotermelerinin adsorbanlarla değişimi

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Eskişehir yöresinden sepiyolit, Uşak yöresinden bentonit ve Balıkesir Bigadiç yöresinden doğal zeolit kullanılarak Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 boyarmaddelerinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon için denge süresi belirlenmiş, çözelti pH değeri ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich izotermine göre analiz edilmiştir. Kullanılan killerin N_2 adsorpsiyonu ile yüzey alanları ve gözenek hacimleri belirlenmiştir.

N_2 adsorpsiyonu sonuçlarına göre kullanılan killerde sepiyolit yüzey alanı ve gözenek hacimleri diğer iki kile göre belirgin derecede yüksektir. Fakat boyarmadde adsorpsiyonunda sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi bentonite göre daha düşük belirlenmiştir. Bu sonuca göre, bu boyarmaddelerin adsorpsiyonu için kullanılan kil minerallerinin adsorpsiyon kapasitelerinin yüzey alanlarına bağlı olmadığı söylenebilir. Yüzey alanı büyüdükçe gözenek boyutu küçüldüğünden, sepiyolit mikrogözenek hacmi diğer iki kile göre oldukça yüksektir. Kullanılan boyarmaddeler büyük molekül boyutuna sahip organik maddeler olduğundan, tabakalı yapıdaki bentonitte tabakalar arasına daha kolay girdikleri, lifli yapıdaki sepiyolitte ve gözenek kanalları içeren zeolitte gözeneklere girerken zorlandıkları düşünülmektedir. Bu nedenle bentonitin bu boyarmaddeler için adsorpsiyon kapasitesi en yüksek çıkmıştır.

Çalışılan tüm kil mineralleri için her iki boyarmadde adsorpsiyonunda çözelti pH değeri arttıkça adsorplanan madde miktarının azaldığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre her üç kil minerali için Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 adsorpsiyonunda en uygun pH değerinin 2 civarında olduğu belirlenmiştir. Çözeltinin pH değeri adsorbanın yüzey yükünü ve adsorplananın iyonlaşma derecesini etkiler. Düşük pH değerlerinde ortamda daha çok proton mevcuttur, bu yüzden asidik boyalarda negatif yüklü boya anyonları ile pozitif yüklü adsorpsiyon merkezleri arasındaki elektrostatik etkileşim artar. Bu da boya adsorpsiyonunda bir artışa sebep olmaktadır.

Çalışılan killere üzerine her iki boyarmaddenin adsorpsiyonu için 1 saat gibi kısa bir sürenin dengeye ulaşmak için yeterli olduğu belirlenmiştir. Denge süresinin kısa olması, adsorpsiyonun kısa bir sürede gerçekleşmesi özellikle endüstriyel uygulamalar için tercih sebebi olabilir.

Yapılan çalışmada sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde çok belirgin bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. Adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklar gerektirmemesi maliyet açısından önemlidir.

Elde edilen adsorpsiyon izotermi Freundlich izotermine daha iyi uymaktadır. Langmuir eşitliği yüzeydeki adsorpsiyon merkezlerinin homojen olduğunu kabul ederken, Freundlich eşitliği heterojen katı yüzeyleri için geliştirilmiş bir eşitliktir. Buna göre kil partiküllerinin üzerindeki adsorpsiyon merkezlerinin heterojen olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada adsorban olarak seçilen katılar Türkiye’de bol miktarda rezervi bulunan ve kolay elde edilebilen doğal kil minerallerinden sepiyolit, zeolit ve bentonittir. Doğal killerin, aktif karbon gibi diğer adsorbanlara göre ucuz olmaları ve bol bulunmaları bir avantajdır. Bu nedenle boyarmaddelerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda doğal kil minerallerinin kullanımı diğer adsorbanlara göre oldukça ucuz ve etkili bir alternatiftir.

Bu çalışmanın bulgularına göre ilerideki çalışmalar için aşağıdaki öneriler yapılabilir:

- Killerin organik moleküllerle modifiye edilerek yüzey özellikleri iyileştirilebilir ve bu modifikasyonun boyarmadde adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılabilir.
- Killerin aktivasyonu gerçekleştirilerek boyarmadde adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenebilir
- Tekstil endüstrisinde kullanılan pek çok boyarmadde mevcuttur. Bu çalışmada asidik boyarmadde örneklerine ait bulgular yer almaktadır. Doğal killerin farklı kimyasal yapıdaki boyarmaddelerin adsorpsiyonundaki etkinliği araştırılabilir.
- Ülkemizde çok çeşitli bölgelerde ve bol miktarda bulunan diğer killerden örnekler adsorban olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adamson, A.W. and Gast, A.P., 1997, Physical chemistry of surfaces, 6th Wiley-Interscience Publication, New York, 784p.
- Akıncı, Ö., 1968, Seramik killeri ve jeolojisi, Maden Tetkik Arama Enstitüsü, Kimya Bölümü, Ankara, No:71, 63-73.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., 2000, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, Water Research, Vol.34, No.3, 927-935p.
- Al-Qodah, Z., 1998, Adsorption of methylene blue with diatomite, J. Env. Technol., 17(9), 128-137.
- Anklir, R., 1981, Ecotoxicology of dyestuffs-a joint effort by industry, Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety, 3, 59-74, 179p.
- Armağan, B., Özdemir, O., Alp, K., Turan, M., 2001, Abatement of textile wastewaters using sepiolite, IX. Balkan Mineral Processing Congress, 11-13 September, İstanbul.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M., Çelik, M.S., 2002, Decolorizing of textile industry wastewaters using clinoptilolite, appropriate environmental and solid waste management and technologies for developing countries, Cilt 3. Boğaziçi University Library Publication, İstanbul.
- Armağan, B., Turan, M. ve Çelik, M.S., 2003, Boyar maddelerin doğal kil mineraller kullanılarak adsorpsiyonu: katı konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi, V.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 180-186.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Armağan, B., Turan, M. ve Çelik, M.S., 2003, Modifiye sepiyolit ve zeolitin tekstil endüstrisi atıksularında adsorbant olarak kullanılması: karşılaştırmalı değerlendirme, V.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 188-195.
- Asfour, H.M., Nassar, M.M., Fadali, O.A., and El-Guendi, M.S., 1985, Color removal from textile effluents using hardwood saw dust as an adsorbent, J. Chem. Technol. Biotechnol., 35A, 28-35.
- Aydın, A., 2009, Granül aktif karbon ile çözeltilerden boyar madde adsorpsiyonu, Yüksek lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 98s.
- Banat, I.M., McMullan, G., Meehan, C., Kireby, N., Nigam, P., Smyth, W.F. And Marchant, R., 1999, Microbial decolorization of textile dyes present in textile industries effluent, In: Proceedings of the Industrial Waste, Technical Conference, Indianapolis, USA, 1-16p.
- Beydilli M.I., Pavlostathis S.G., Tincher W.C., 2000, Biological decolorization of the azo dye reactive red 2 under various oxidation-reduction conditions, Water Environment Research, 72(6), 698-705p.
- Bousher, A., Shen, X., and Edyvean, R. G. J., 1997, Removal of colored organic matter by adsorption onto low-cost materials, Water Research, 31 (8), 2084-2092.
- Brauner, K. and Preisinger, A., 1956, Struktur und entstehung des sepioliths, Tschermaks Miner. Petrog.Mitt., 120-140p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Brown, D., 1987, Effects of colorants in the aquatic environment, *Exotoxicology I. Environ. Saf.*, 13, 139-147.
- Caine, M., Dyer, G., Holder, J.V., Osborne, B.N., Matear, W.A., McCabe, R.W., Mobbs, D., Richardson, S. and Wang, L., 1999, The use of clays as sorbents and catalysts, *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, 362, 49-69.
- Chern, J.M., Huang, S.N., 1998, Study of nonlinear wave propagation theory. 1.dye adsorption by activated carbon, *Industrial Chemical Research*, 37, 253-257.
- Çetinel, G., Esenli, F. ve Baş, H., 1996, Diğer endüstri mineralleri 1, Yeni Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, D.P.T. Raporu, No:2421-ÖİK:480, Cilt 1, Ankara, 179-199.
- Çetintaş, E., 1999, Sorkun köyü çömlekçi killerinin döküm çamurlarında kullanımının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 78s.
- Dean, R.B., 1956, Modern kolloidler: büyük moleküllerin ve küçük partiküllerin fizikokimyasına giriş, (Çev. B. Baysal), Ankara Üni. Fen Fak. Yayınları, No.76, 322s.
- Dogan, A.U., Dogan, M., Önal, M., Sarıkaya, Y., Aburub, A. and Wurster, D.E., 2006, Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: specific surface area by the Brunauer, Emmett, Teller (BET) method, *Clays and Clay Minerals*, 54, 62-66.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Doğan, M., Özdemir, Y. ve Alkan, M., 2007, Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, *Dyes and Pigments*, 75, 701-713.
- El-Geundi, M.S., 1991, Colour removal from textile effluents by adsorption techniques, *Water Research*, Vol.25, No.3 pp.271-273.
- El Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A. and Korili, S.A., 2010, Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals, *Desalination*, 250, 335-338.
- Eren, E. ve Afsin, B., 2008, Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solutions onto raw and pre-treated bentonite surfaces, *Dyes and Pigments*, 76, 220-225.
- Fraissard, J. and Conner, C.W., 1997, *Physical adsorption: Experiment, theory and applications*, Kluwer Academic Publishers, 430-459.
- Giles, C.H., Mac Even, T.H., Nakuwa S.N., and Smith, D., 1960 . *Studies in Adsorption Part XI 4.*, *J. Chem. Society* 3973-3993.
- Gohl, E.P.G. and Vilensky, L.D., 1984, *Textile science an explanation of fibre properties*, 2nd Edition, Guilford Publications, 232p.
- Greeg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press Inc.Ltd., London, 128-132.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Grim, R.E., 1968, Clay mineralogy, Mc-Graw Hill Company, New York, A.B.D., 596p.
- Gupta, M.P. and Bhattacharya, P.K., 1985, Studies on color removal from bleach plant effluent of a kraft pulp mill, J. Chem. Tech. Biotechnol., 35B. 23-32.
- Gupta, V.K., Srivastava, S.K., and Mohan, D., 1997, Equilibrium uptake, sorption dynamics, optimization and column operation for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon activated slag, Ind. Eng. Chem. Res., 36(6), 2207-2218.
- Gupta, V.K., Sharma, S., Yadav, I.S., and Mohan, D., 1998, Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of phenol and p-nitrophenol from wastewater, J. Chem. Tech. Biotechnol., 71, 180-186.
- Gürses A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca, S., 2006, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, Journal of Hazardous Materials, B131, 217-228.
- Güzel, B., 2005, Bazı yöresel killerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksel Lisans Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 85s.
- ICI Watercare, 1991, Color in the textile effluent, Environmental Brief No.1 In Introduction To The Environmental Brief, ICI Colours Textile Dyes Technology Group.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- İnel, O., and Tümsek, F., 2000, The measurement of surface areas of some silicates by solution adsorption, Turkish Journal of Chemistry, 24, 9-19.
- İzci, E., 2001, Gördes yöresi doğal klinoptilolitinin doğal ve iyon değiştirilmiş formlarının dielektirik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 234s.
- Kalemtaş G., 2002, Tekstilde kullanılan bazı reaktif boyaların fungal dekolorizasyonu, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Karaca, H., 2006, Tekstil boyar maddelerinin mikrobiyal renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, 73s.
- Kasaoka, S., Sakata, K., Tanaka, E., and Naitoh, R., 1984, Design of molecular-sieve carbons, studies on the adsorption of various dyes in the liquid phase, Inter. Chem. Eng., 24. 734-742.
- Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T. ve Ayok T., 2001, Doğal zeolitler ve uygulama alanları, M.A.M. Raporu, No:KM362, Kocaeli.
- Kuşçu, M., 2001, Endüstriyel kayaçlar ve mineraller, Süleyman Demirel Üniversitesi Yayınları, No:10, Isparta, 123-128.
- Laidler, K.J. and Meiser, J.H., 1995, Physical chemistry, Houghton Mifflin, 2 Rev. Edition, Boston, A.B.D., 1008p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Lens, P., Pol, L. H., Wilderer, P. and Asano, T., 2002, Water recycling and resource recovery in industry, IWA Publishing, London, UK., 673p.
- Malkoç, R., Karagözoğlu, B., Özyonar, F., 2008, Sulu çözeltilerden reaktif tekstil boyalarının elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimi, Cumhuriyet Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas, İ.T.Ü. 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu 11-13 Haziran, 135s.
- Mckay, G., Allen, S.J., McConvey, I.F. and Walters, J.H. R., 1984, External mass transfer and homogeneous solid-phase diffusion during the adsorption of dyestuffs. *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*23, 221-226.
- Mckay, G., 1984, Two-resistance mass transfer models for the adsorption of dyestuffs from solutions using activated carbon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 34A, 294-310.
- Metcalf&Eddy, 1991, Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse, McGraw-Hill, Inc., New York, 1334p.
- Montgomery, J.M., 1985, Water treatment principles and designs, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons, Inc., USA, 696p.
- Nassar, M.M., and Majdy, Y.H., 1997, Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles, *Chem.Eng.J.*, 66 223-339.
- Önal, S. and Sarıkaya, Y., 2009, Some physicochemical properties of a clay containing smectite and palygorskite, *Applied Clay Science*, 44, 161–165.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Öncü, E.M., 2006, Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Ağustos, 93s.
- Özcan, Y. ve Ulusoy, E., 1978, Tekstil elyaf ve boyama tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı:2557., No:39, 371-376.
- Özcan, A.S., Erdem, B. and Özcan, A., 2004, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, Journal of Colloid and Interface Science, 280, 44-54.
- Özdemir, G. ve Atalay, S., 1996, Sulu çözeltilerden aromatik bileşiklerin aktif kömürle adsorpsiyonuna pH ve tuz etkisi, UKMK-2 Bildiri Kitabı, 1.Cilt, S.Türkay, Ş.B. Tantekin-Ersolmaz, M.F. Yardım (Editörler). İTÜ, İstanbul, 9-13 Eylül.
- Özkırım, İ., 2002, Doğal zeolitlerden azot adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 72s.
- Pekin, B., 1985, Fizikokimya II, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Rado, P., 1988, An introduction to the technology of pottery, The Institute of Ceramics, Pergamon Press, Oxford, 284p.
- Ramakrishna, K.R. and Vıraraghavan, T., 1997, Dye removal using low cost adsorbent, Water Sci.Technol., 36 (2-3), 189-196.
- Rouliá, M. ve Vassiliadis, A.A., 2008, Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite, Microporous and Mesoporous Materials, 116, 732-740.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Sabah, E. ve Çelik, S., 1998, Sepiyolit: oluşumu, özellikleri, kullanım alanları, Afyon, 153s.
- Sarıkaya, Y., 1987, Killerin önemi ve özellikleri, III.Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, 21-27 Eylül, 13-32.
- Sawyer, C.N. and McCarty, P.L., 1978, Chemistry for environmental engineering, 3rd Ed., Mc-Graw Hill Inc., New York, A.B.D., 532p.
- Seyhan, İ., 1972, Kaolin, bentonit, kil ve tuğla-kiremit toprakları jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, 13, 14-17, Ankara, 52s.
- Shaw, D.J., 1980, Introduction to colloid and surface chemistry, Butterworth&Co Publishers Ltd., 108-116.
- Tahir, S.S. ve Rauf, N., 2006, Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, Chemosphere, 63, 1842-1848.
- Tetik, Ş., 2001, Killer üzerine asit boyaların adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, 61s.
- Turan, M., Çelik, M.S., 2003, Regenerability of Turkish clinoptilolite for use in ammonia removal from drinking water, J. Water Supply Research and Technology-Aqua, 52(1), 59-66.
- Tünay, O., 1996, Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O. ve Dawodu, F.A., 2008, Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of aniline blue dye by sodium tetraborate-modified kaolinite clay adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 397-409.
- Vandevivere, P., Roberto, B., Vrstraete, W., 1998, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry, *J.Chem. Technol. Biotechnol*, 72, 289-302.
- Wang K., Furney, T.D., and Halway, M.C., 1995, Modeling the HF adsorption process on wood chips in a packed-bed reactor, *Chem.Eng.Sci.*, 50, 2883-2897.
- Webb, M., 1996, In ion Exchange developments and applications, J.A. Greig (Ed.), *The Royal Society of Chemistry Publication*, London, 135-142 p.
- William, A.R., Leonard, T.F., 1997, Water and salt reuse in the dyehouse, *Textile Chemist and Colorist*, 29(4), 10-19.
- Wu, J., Eitman, M.A. and Law, S.E., 1998, Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater, *J. Environ. Engrg.*, 12(3), 272-277.
- Yalılı Kılıç, M. ve Kestioğlu, K., 2008, Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 13, Sayı 1, 67-80.
- Yang, T.R., 1997, *Gas separation by adsorption processes*, Imperial College Press, Michigan, 9-39.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Yavuz, Y., 1998, Tekstil atıksularından boyar maddelerin elektroadsorpsiyonla giderimi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü., Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 111s.

Yoo, E.S., Libra, J. and Adrian, L., 2001, Mechanism of decolorization of azo dyes in anaerobic mixed culture, J. Environ. Eng 127(9), 844-849.

Yörükoğulları, E., 1997, Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:988, Eskişehir, 58s.

Zeytinbaş, G., 2003, Tekstil boyalarının adsorpsiyonunda killerin kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ağustos, 61s.