

Aktif Karbon Yardımıyla Atık Sulardan Metilen Mavisinin Biyosorpsiyon İle
Giderilmesi

Hamit Çavuşoğlu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mayıs 2010

Elimination Of Methylene Blue From Water By Biosorption With Activated Carbon

Hamit Çavuşoğlu

MASTER THESIS

Department of Chemistry

May 2010

**Aktif Karbon Yardımıyla Atık Sulardan Metilen Mavisinin Biyosorpsiyon İle
Giderilmesi**

Hamit ÇAVUŞOĞLU

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Ana Bilim Dalı
Biyokimya Bilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.**

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Temir Ali DEMİR

Mayıs 2010

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Hamit Çavuşoğlu'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Aktif Karbon Yardımıyla Atık Sulardan Metilen Mavisinin Biyosorpsiyon İle Giderilmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Temir Ali DEMİR

İkinci Danışman :-

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Temir Ali DEMİR

Üye : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Üye : Doç. Dr. Turgay TAY

Üye : Yrd. Doç. Dr. Necmettin CANER

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fahrettin AKYÜZ

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu tez çalışmasında, aktif karbonlar yardımıyla sulu çözeltideki metilen mavisi uzaklaştırılması için adsorpsiyon yöntemi incelendi.

Sulu çözeltiden organik kirleticilerin adsorpsiyonu için metilen mavisi model bileşik olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada atık biyokütleden elde edilmiş aktif karbonlar yardımıyla metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesi tayin edilmiştir. Aktif karbonlar üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik araştırılmıştır. Adsorpsiyonun hızı yalancı ikinci derece hız denklemini iyi bir korelasyonla doğruladı. Adsorpsiyon izotermi için yapılan çalışmada Langmuir izotermine Freundlich izoterminden daha iyi uygunluk gösterdiği bulunmuştur.

Düşük maliyetli yenilenebilir lignoselülozik materyellerden aktif karbon üretimi ve onların sulu çözeltideki metilen mavisinin uzaklaştırılmasında kullanımı ekonomik ve çevre açısından büyük önem taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Boyar Madde, Aktif Karbon, Adsorpsiyon

SUMMARY

In this thesis, adsorption method for removal of methylene blue in an aqueous solution by the active carbon was studied.

Methylene blue is used as a model compound for adsorption of organic pollutants from aqueous solution. In this study, the methylene blue adsorption capacity of active carbon obtained from waste biomass was determined. For the adsorption of methylene blue onto activated carbons from a first degree and second order kinetics was also studied. Second order rate of adsorption rate equation was confirmed with good correlation.

In the study of adsorption isotherms it was seen that Langmuir isotherms for adsorption is better compliance than Freundlich isotherm. Low-cost renewable lignocellulosic materials in the production of activated carbon in aqueous solutions and their use for the removal of methylene blue is very important economically and environmentally.

Keywords: Dye, Activated Carbon, Adsorption

TEŞEKKÜR

Gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Temir Ali DEMİR'e,

Laboratuarda gerçekleştirilmiş olan deneyler sırasında yardımda bulunan, lisans dönemini de birlikte geçirdiğimiz Sayın Doç. Dr. Turgay TAY'a ,

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR, Sayın Yrd. Doç. Dr. Necmettin CANER, Sayın Yrd. Doç. Dr. Erol AÇIKKALP ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Fahtettin AKYÜZ'e,

Manevi destekleri ile motivasyonuma katkıda bulunan, her zaman yanımda olan çok değerli eşim Yeşim ÇAVUŞOĞLU , oğlum Mecid ÇAVUŞOĞLU , ailem ve bütün arkadaşlarıma,

Sonsuz teşekkürü bir borç bilir, saygı ve sevgilerimi sunarım.

Hamit ÇAVUŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
KISALTMALAR.....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2.BOYARMADDE	2
2.1. Boya ve Boyarmadde	2
2.2. Boyarmadde Çeşitleri	3
2.2.1. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler.....	3
2.2.1.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler.....	3
2.2.1.2 Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler.....	4
2.2.2 Boyama özelliklerine Göre Boyarmaddeler.....	5
2.2.3.Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler.....	8
2.3.Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkisi	10
2.4.Boyarmadde Giderme Yöntemleri.....	11
2.4.1.Kimyasal Yöntemler.....	11
2.4.2.Fiziksel Yöntemler.....	12
2.4.3.Biyolojik Yöntemler.....	14
2.5. Boyar Maddelerin Sudan Uzaklaştırılması.....	14
3. ADSORPSİYON.....	15
3.1.Temel Kavramlar.....	15
3.2.Adsorpsiyon Termodinamiği.....	16
3.3.Adsorpsiyon Kinetiği.....	17
3.4. Adsorpsiyon İzotermi	18

3.4.1. Langmuir İzotermi.....	19
3.4.2. Freundlich İzotermi.....	20
3.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Etkenler.....	21
3.6. Adsorban Olarak Kullanılan Maddeler ve Özellikleri	22
4. MATERYAL ve METOT	26
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	27
5.1. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	27
5.2. Kinetik Çalışmalar.....	28
5.2.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Veriler	33
5.2.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Veriler.....	38
5.3. İzoterm Çalışmaları.....	42
5.4. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	48
6. SONUÇ	50
KAYNAKLAR.....	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil-2.1 Alıcı Ortamlarda Boyar Madde Görünümü	10
Şekil-2.2 Alıcı Ortamlarda Boyar Madde Görünümü	11
Şekil 2.3. Aktive Edilen Karbonada Por Modifikasyonu	13
Şekil-4.1 Metilen mavisinin kimyasal yapısı	26
Şekil-5.1.KAC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun pH ile değişimi	28
Şekil-5.2.AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun pH ile değişimi	28
Şekil-5.3.Metilen mavisinin 25°C’de KAC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	29
Şekil-5.4.Metilen mavisinin 35°C’de KAC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	30
Şekil-5.5.Metilen mavisinin 45°C’de KAC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	30
Şekil-5.6.Metilen mavisinin 25°C’de AYC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	31
Şekil-5.7.Metilen mavisinin 35°C’de AYC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	32
Şekil-5.8.Metilen mavisinin 45°C’de AYC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	32
Şekil-5.9.25°C’de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	35
Şekil-5.10.35°C’de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	35
Şekil-5.11.45°C’de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	36
Şekil-5.12.25°C’de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	36
Şekil-5.13.35°C’de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	37

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil	Sayfa
Şekil-5.14.45°C'de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	37
Şekil-5.15.25°C'de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	39
Şekil-5.16.35°C'de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	39
Şekil-5.17.45°C'de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	40
Şekil-5.18.25°C'de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	40
Şekil-5.19.35°C'de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	41
Şekil-5.20.45°C'de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	41
Şekil-5.21.KAC4 üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonunun derişim ile değişimi	43
Şekil-5.22.AYC4 üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonunun derişim ile değişimi	43
Şekil-5.23.KAC4 üzerine metilen mavisinin Langmuir adsorpsiyon izotermi	44
Şekil-5.24.AYC4 üzerine metilen mavisinin Langmuir adsorpsiyon izotermi	45
Şekil-5.25.KAC4 üzerine metilen mavisinin Freundlich adsorpsiyon izotermi	46
Şekil-5.26.AYC4 üzerine metilen mavisinin Freundlich adsorpsiyon izotermi	46
Şekil-5.27.AYC4 üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu için 1/T'ye karşı lnK grafiği ...	48
Şekil-5.28.KAC4 üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu için 1/T'ye karşı lnK grafiği ...	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge-5.1.KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun oda sıcaklığında pH ile değişimi	27
Çizelge-5.2.KAC4 üzerine farklı sıcaklıklarda metilen mavisi adsorpsiyon sonuçları...	29
Çizelge-5.3.AYC4 üzerine farklı sıcaklıklarda metilen mavisi adsorpsiyon sonuçları...	31
Çizelge-5.4.KAC4'ün üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik verileri	33
Çizelge-5.5.AYC4'ün üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik verileri	34
Çizelge-5.6.KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun grafiklerinden hesaplanan yalancı birinci dereceden kinetik değerleri	34
Çizelge-5.7.KAC4 ve AYC4'ün üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik verileri	38
Çizelge-5.8.KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun grafiklerinden hesaplanan yalancı ikinci dereceden kinetik değerleri	39
Çizelge-5.9.KAC4 ve AYC4 üzerine farklı derişimlerdeki metilen mavisi adsorpsiyonu sonucu elde edilen veriler	42
Çizelge-5.10.KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi verileri	44
Çizelge-5.11.KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi verileri	45
Çizelge-5.12.Metilen mavisinin KAC4 ve AYC4 üzerine Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri	46
Çizelge-5.13.Metilen mavisinin KAC4 ve AYC4 üzerine Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri	47
Çizelge-5.14.KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisinin 25,35 ve 45 °C'lik sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçları	48

KISALTMALAR

KAC4	Kanola Bitkisinden Elde Edilen Aktif Karbon
AYC4	Ayçiçeği Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbon
ΔG	Serbest Enerji

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği insan sağlığını etkileyen en önemli problemlerin başında yer almaktadır. Endüstriyel prosesler sonucunda oluşan kirleticiler insan sağlığını önemli derecede etkilemektedir. Günümüzde ve gelecekte canlıların vazgeçilemez yaşam kaynağı hiç şüphesiz sudur. Ancak, teknolojinin ilerlemesiyle insanların yaşam alanındaki ihtiyaçlarını karşılamak için sanayi üretimleri artmış ve bunun sonucunda oluşan atık kimyasallar yeterli önlemler alınmadan çevreye verilmektedir.

Endüstrinin esas amacı üretim yapmak, çok sayıda ve çeşitte ürünü üretmektir. Endüstrinin gaz, sıvı ve katı atıklarını toplayıp arıtmak için “arıtma tesisi” kurup işletmesi, endüstrinin asıl amacı ile çelişmekte ve sanayiye ek bir maliyet getirmektedir. Bu ekonomik maliyetin sanayiye minimum düzeyde etkilemesini sağlayabilmek için getirilecek önlem teknolojilerinin çok iyi bir şekilde belirlenmesi gereklidir. Her sanayinin üretim türü, üretim miktarı ve üretim teknolojisi değişik olduğundan, atıksularının kalitatif ve kantitatif özellikleri de büyük farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle arıtım teknolojilerinin belirlenmesinde ve seçeneklerin ortaya konulmasında, her endüstrinin ayrı ayrı ele alınması gerekmektedir. Her endüstriyel proses, doğal su sistemlerine zararlı olabilecek atıklar verir. Deşarj edilen suyun kalitesi ve miktarı, bu atıkların çevredeki zararları hakkında fikir verir; fakat sonuçların hesaplanması güçtür. Bu nedenle atıksuların fabrika içinde kontrolü ve planlanması gerekmektedir. Geri kazanma, geri devir gibi alternatiflerin değerlendirilmesinden sonra geri kalan ve arıtılacak olan su miktarının ve kalitesinin belirlenmesi gereklidir. (Şengül, 1989)

Atık sularındaki zararlı kimyasalların giderilmesinde adsorpsiyon, çöktürme, pıhtılaşma, membran filtrasyon, kimyasal yükseltgenme gibi yöntemler kullanılır. Adsorpsiyon ile ayırma yönteminde adsorpsiyon işleminin kullanım kolaylığı ve ekonomik olmasından dolayı diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilir.

2. BOYARMADDE

2.1. Boya ve Boyarmadde

İnsanlar ürettiği her malzemenin göze daha hoş görünmesini ve dış etkilere karşı daha dayanıklı olmasını istemiş ve bunun için araştırmalar yapmıştır. Sonunda, malzemeleri hem dış etkenlere karşı koruyan hem de onların değişik renklerde görünmesini sağlayan madde veya karışımları bulmuşlardır.

1856'da İngiltere'de William Henry Perkin adında genç bir kimya öğrencisi, bir bitkiden elde edilen kinini laboratuvarında kimyasal maddelerden biresimlemeye uğraşıyordu. Bunu başaramadı ama ilk yapay ya da sentetik boyarmaddeyi üretti. (Prof.Dr. Reşat Ün, 1990). Anilin moru diye bilinen bu açık pembemsi mor renkli boyarmaddeyi kömür katranından ayrılan anilinden elde etmişti. Oysa eskiden bu rengi yalnızca çivit verebiliyordu.

Bunun önemli bir buluş olduğunu fark eden Perkin yeni boyarmaddeler üretmek için çalışmaya başladı. Perkin ve bazı Alman kimyacılar birbirlerinden ayrı olarak yürüttükleri çalışmalar sonunda kömür katranından alizarin (kökboyası) elde etmeyi başardılar. (Çiftçi ve Çiftçi, 1975). Dokuma sanayisinden gelen büyük talebi karşılamak için boyarmadde üretiminde kullanılacak yeni makineler yapıldı. Boyarmadde üretiminin bir sanayi dalı haline gelmesiyle de 10 yıl içinde bir düzine kadar yapay boyarmadde üretildi.

Genel olarak başka maddelere renk vermek ve dış etkilere karşı korumak amacıyla kullanılan madde veya madde karışımlarına boya denilmektedir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda olup, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir kimyasal değişiklik yapmamaktadır.

Tekstil endüstrisinde bir malzemenin kalıcı olarak renklendirilmesine boyama, renklendiren maddelere ise boyarmadde denilmektedir. Genellikle boyar maddeler organik yapıdadır. (Erdem, B., 2004) Kullanılan boyarmaddeler ise bitkilerden, hayvanlardan ve toprak elde edilmektedir. Bilinen en eski boyarmaddeler indigofera bitkilerin edilen indigo rubia tinotoium'dan elde edilen alizarin, bir tür topraktan elde edilen krom sarısı (PbCrO) schweifurt yeşili (Cu) zencefre (HgS) vs. dir. (Çiftçi ve Çiftçi, 1975).

Boyama işlemi, boyarmadde çözeltisi içindeki tekstil malzemesine boyarmaddelerin göçü sonucu gerçekleşmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddeler kullanılarak yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzememektedir. Çoğunlukla boyarmadde molekülleri veya iyonları çözelti içerisinde yalnız tek başlarına olmayıp, kısmen de birkaç molekülün bir araya gelmesiyle oluşurlar (Başer, İ., 1990). Genelde boyarmadde, nesne yüzeyi ile kimyasal ve fizikokimyasal bir ilişkiye girerek bütünleşmiştir. Boyanan yüzeyin; kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alması oldukça zordur.

Boyarmaddeler yer değiştirmiş aromatik ve heterosiklik gruplar kapsayan çeşitli kimyasal yapılara sahip organik maddelerdir. Boyarmaddeler biyolojik, kimyasal ve fiziksel işlemlerle parçalanmaya karşı dirençli olup bu tür işlemlere maruz bırakıldıklarında küçük molekülü zehirli ve kansere sebep olucu yapılardır. Tutunma uygulamaları kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle çevresel uygulamalar için ümit verici bir teknik olarak görülmektedir. (Tsai v.d., 2005; Roulia ve Vassiliadis, 2005; Teng ve Lin, 2006; Tahir ve Rauf, 2006; Baskaralingam v.d., 2006)

2.2. Boyarmadde Çeşitleri

Boyarmaddeler; çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre üç şekilde sınıflandırılabilir.

2.2.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler, suda çözünen ve suda çözünmeyenler olarak ikiye ayrılırlar.

2.2.1.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü, en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddelerinin suda çözünen grup içermediği durumlarda da, çözünürlüğü sağlamak amacıyla bu grup, boyarmadde

molekülüne sonradan eklenebilir. Ancak boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesi tercih edilmektedir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz oluşturabilen grubun karakterine göre üçe ayrılırlar:

a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik asit, kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Asit ve direkt boyarmaddeler bu gruba girerler.

b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak $-NH_2$ gibi bazik bir grup asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunur. Asit olarak HCl gibi inorganik asitler veya $-(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılır.

c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

2.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

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

a) Substratta çözünen boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispers boyarmaddeler bu gruba girerler.

b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler: Bu tip boyarmaddeler, çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanırlar. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu gruba girerler.

d) Polikondenzasyon boyarmaddeleri: Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle birleşerek büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddelerden Inthion boyarmaddeleri, elyaf üzerinde Na_2S ile polimerik yapıda disülfürleri oluştururlar.

e) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddelerdir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu gruba girerler.

f) Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıdaki bileşiklerdir. Süspansiyon halinde, kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

2.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler direkt, asit, bazik, küpe, reaktif, mordan, dispers, pigment, inkişaf ve metal-kompleks boyarmaddeleri şeklinde sınıflandırılırlar. (Fu ve Viraraghavan, 2002)

a) Direkt boyarmaddeler: Molekül yapıları bakımından büyük bir kısmı disazo ve poliazo boyarmaddeleri olan direkt boyarmaddelerle pamuk ve rejenere selüloz liflerinin boyanması ucuz ve basit bir şekilde yapılabilir. Yapı bakımından çoğu azoboyarmaddeleri grubuna girerler. Direkt boyarmaddeler ile asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur, ancak boyama yöntemleri bakımından farklılık gösterirler.

Direkt Boyarmaddeler,

- Suda çözünürler ve suda çözünmelerini yapılarındaki sülfü grupları, nadiren de karboksil grupları sağlar,
- Herhangi bir özel işlem yapılmadan lif tarafından alınabilirler. Bu yüzden direkt boyarmaddeler adını almışlardır,
- Elyafa karşı bağlanabilirlikleri yüksektir,
- Boyanma işlemleri çok basittir,

- Boyama esnasında kuvvetli pH değerleri ya da sert koşullar gerekmediğinden elyaf zarar görmez,
- Direkt boyarmaddeler ucuzdur.

b) Asit boyarmaddeler: Bunlar da direkt boyarmaddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilik asitlerin sodyum tuzların şeklindedirler. Molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ veya $-COOH$ grubu içerirler. Bunlar çoğunlukla yün, ipek, poliamit elyaf, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Bunlara asit boyarmaddeler adı verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları olmasıdır.

Asit boyarmaddeleri anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır, fakat farklı yöntemlerle boyama yapmaları ile asit boyarmaddelerinden ayrılırlar. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

c) Bazik boyarmaddeler: Bazik boyarmaddeler, organik bazların genellikle hidroklorür tuzları şeklinde olup, boyarmaddenin renkli kısmı katyon halindedir. Genel formülleri $(BmNH_3)^+Cl^-$ şeklindedir. Bu nedenle bunlara katyonik boyar maddeler de denilir.

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

d) Küpe boyarmaddeleri: Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Ancak NaOH ve sodyum hidrosülfid ($Na_2S_2O_4$) gibi bir indirgenin etkisi ile suda çözünebilir hale getirilmektedir. İndirgeme sonucu oluşan leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf afinitesi yüksektir. Bu bileşik elyaf tarafından adsorplandıktan sonra, hemen yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüştürülmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgendiğinde enolat oksijeni oluşmaktadır. Bunlardan karbonil grubu oksijeni birincisinde kromofor,

ikincisinde ise oksokrom grup olarak davranmaktadır. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi göstermektedir.

e) Reaktif boyarmaddeler: Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Bunlar, selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamit boyamasında kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlanmıştır. Bütün reaktif boyarmaddeler kromofor taşıyan renkli gruplar yanında, bir reaktif ve moleküle çözünürlük sağlayan başka bir grup da içerirler.

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

g) Dispers boyarmaddeler: Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Bunlar, hidrofobik özelliğe sahip birincil, ikincil asetat ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları halinde uygulanırlar.

Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofobik elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedir. Bu tip boyarmaddeler poliester, poliamit ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır.

h) Pigment boyarmaddeleri: Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyaf afinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmedikleri için sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulmaktadır. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalmaktadır. Koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi olumsuz özellikleridir.

ı) İnkişaf boyarmaddeleri: İnkişaf boyarmaddeleri, elyaf üzerinde oluşturarak son şekline dönüştürülebilirler. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu gruba girmektedir. Elyaf afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilmekte, daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülmektedir. Böylece hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilmektedir.

i) Metal-kompleks boyarmaddeleri: Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kullanılan metaller Co, Cr ve Ni'dir. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Krom kompleksleri daha çok yün ve poliamit, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamada kullanılmaktadır.

2.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler

Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler azo, nitro ve nitrozo, polimetin, arilmetin, karbonil ve kükürt boyarmaddeleri şeklinde sınıflandırılabilirler.

a) Azo boyarmaddeleri: Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddeleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilirler. Bu gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanırlar. Bu karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalinve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincirine bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle

molekülde en az bir aril grubu bulunmaktadır. Genel formülleri $Ar=N=N-R$ şeklindedir. Burada R; aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

b) Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri: Kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte $-OH$, $-NR_2$ gibi elektron verici grup içeren boyarmaddelerdir.

c) Polimetin boyarmaddeleri: Mezomerik bir yapıya sahip olan polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Tekstil materyallerinin boyanmasında kullanımı sınırlıdır. En önemli kullanım alanı elektrofotografik film işlemleridir.

d) Arilmetin boyarmaddeleri: Genel formülleri $Ar=X=Ar$ şeklindedir. Burada X, $-CH$ veya $-N$ şeklinde olabilir. Bu X grubu adsorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Arilmetin boyarmaddelerin çok sayıdaki karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofilik özelliğine dayanmaktadır.

e) Karbonil boyarmaddeleri: Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklerdir. Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile, uzun dalga boylu absorpsiyonlar oluşturabilir. Yapısal olarak indigo ve antrakinin olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

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

2.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkisi

Boyar madde içeren atık suların doğrudan olarak alıcı ortama verilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik ve karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi önemli bir çevresel etkisi ile birlikte estetik problemleri de birlikte getirir. (Kapdan ve Kargı, 1998). Düşük konsantrasyonlar da bile boyar madde içeren atık sular alıcı ortama deşarj edildiklerinde istenmeyen estetik problemlere yol açarlar. (Nigam ve diğ., 2000). Kimyasal yapılarından dolayı ışığın suya geçişini engellerler. Buda alıcı ortamda olumsuz etkilere neden olur. (McKay, 1979). Boyar maddelerde bulunan sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal yapılarından dolayı bakteriyolojik olarak ayrıştırılmaya karşı dirençlilik gösterirler. (Banat ve diğ., 1996). Bazı azoik boyalar anaerobik parçalanmaya uğramasına rağmen parçalanma sırasında aromatik aminler oluştuğundan dolayı çevre üzerine oldukça olumsuz etkiler oluşturabilmektedir (Brown ve Devitoli, 1993)



Şekil 2.1.. Alıcı Ortamlarda Boyar Madde Görünümü (<http://pubs.usgs.gov>)



Şekil 2.2. Alıcı Ortamlarda Boyar Madde Görünümü (<http://www.ci.austin.tx.us>)

2.4. Boyarmadde Giderme Yöntemleri

Atık suların arıtılmaları genellikle üç ana etkene bağlı olarak geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi fiziksel olaylara dayanan mekanik arıtmadır. İkincisi, fiziksel ve kimyasal olaylara bağlı arıtım, üçüncüsü ise mikroorganizmaların temizleme özelliğine dayalı biyolojik arıtmadır. (McKay ve arkadaşları,1987). Bu yöntemlerden her birinin avantajları ve dezavantajları vardır. Boyarmaddeler, genellikle biyolojik olarak parçalanması zor bileşiklerden oldukları için giderimleri de fizikokimyasal yöntemlerin uygulanması daha uygundur. İstenen su kalitesine en ekonomik yoldan ulaşmak için genelde farklı işlemlerin kombinasyonu kullanılır. (Yavuz, Y.,1998)

2.4.1. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal arıtmada kendi ağırlığıyla çökemeyen katı maddelerle, kolloidler ve çözünmüş maddelerin, suya pıhtılaştırıcı ve pıhtılaştırmaya yardımcı maddeler ilave etmek ve karıştırmak suretiyle yumaklar halinde çökelmeleri sağlanmaktadır. Kimyasal arıtım sistemleri bir seri fiziksel ve kimyasal süreçlerin birleşmesinden meydana gelmiştir. (Socha,1991)

Yükseltgenme kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulamasının basit oluşudur. Kimyasal

yükseltgenme sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyarmadde giderilmektedir.

Yükseltgenme yöntemleri, serbest radikallerin oluşumuna dayanmaktadır. Kirliliğe neden olan molekülleri nötralize etmek ve daha sonra biyolojik süreçlerde kullanabilmek amacıyla daha zararsız ve daha küçük zincirli bileşikler haline getirmek amacıyla kullanılan yöntemlerdir. Başlıca yükseltgenme yöntemleri; H_2O_2 ve Fenton ayırıcı ile yükseltgenme, ozon ile yükseltgenme, fotokatalitik yükseltgenme, $NOCl$ ile yükseltgenme ve elektrokimyasal yöntemdir. (Slokar ve Marechal, 1998)

Kimyasal koagülasyon, koloidal ve askıda katı maddelerin bazı kimyasal maddelerin ilavesi ile bir araya getirilmesi işlemidir. Bu işlem sonucunda koloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift tabakanın kararlılığı bozulur. Bu arıtım yönteminde kullanılan kimyasal maddeler; alüminyum sülfat, sodyum alüminat, demir klorür, demir sülfat, sönmüş kireç ve sönmemiş kireçtir. Klasik çöktürmenin en büyük dezavantajı, koagülantların maliyetlerinin fazla olması ve işlem sonrası oldukça fazla oluşan ve kimyasal madde içeren çamurdur.

Elektrokimyasal çöktürme ise anot ve katot içeren bir reaktörde istenmeyen maddelerin, reaktörden geçirilen elektrik akımı ile sudan çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır.

2.4.2. Fiziksel Yöntemler

Mekanik arıtımda, kendi ağırlığıyla tabana çöken veya yüzeye çıkan katı maddeler ile yağ ve benzeri çözücü maddeler tutularak yüzeyden veya tabanda ayrılmaktadır. İri maddeleri tutmak için ızgaralar, kum ve benzeri maddeleri tutmak için kum tutucular, yüzen maddeleri ayırmak için yağ ayırıcılar, kendi halinde çökebilen maddeleri ayırmak için ise çöktürme havuzları kullanılmaktadır.

Tekstil fabrikalarında mekanik arıtım, atık suyun özelliklerini dengelemeye ve ayarlamaya yarayan havuzlarla birlikte uygulandığı zaman önem kazanmaktadır.

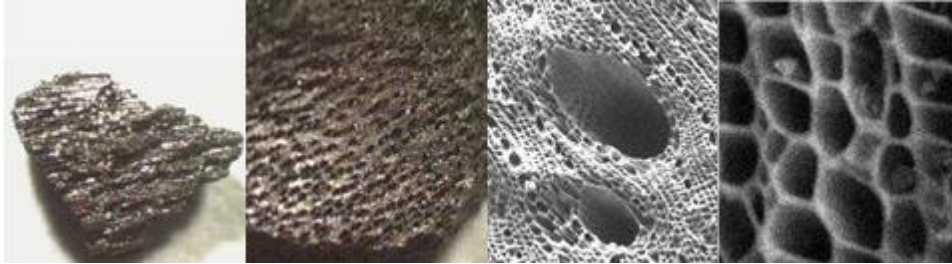
Filtrasyon, büyüklüklerine bağlı olarak bir veya daha çok partikül boyutundaki bileşiklerin, sıvılardan veya gazlardan ayrılması işlemidir.

Membran işlemlerinde üç faz söz konusudur. Bunlar besleme, süzüntü ve derişik akımlardır. Arıtma işlemi, besleme akımındaki bir bileşenin membran tarafından belli

bir oranda tutulması esasına dayanmaktadır. Membrandan geçen süzüntü, geçemeyen akım ise derişik akım olarak adlandırılmaktadır. Membrandan süzüntü tarafına doğru bir geçişin olması için bir itici kuvvetin uygulanması gerekmektedir. (Machenbach, 1998). Membranlar itici kuvvetlerin tipine göre gruplandırılmaktadırlar. Bunlar boşluk boyutlarına göre ters ozmos, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları olarak adlandırılmaktadır.

Adsorpsiyon işleminde en etkili olan adsorbent günümüzde aktif karbon olarak bilinmektedir (Grusamy, 2002). Karbonun belirli kimyasal tuzları ile yüksek sıcaklıklarda aktive edilmesiyle elde edilir. Aktif karbon büyük bir yüzey alanına sahip olup bir çok adsorbente göre yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir ancak 2nm den küçük mikropor yapısına sahip olduğu için büyük ölçülerdeki boyalı atık sularda etkili değildirler ve oldukça pahalıdırlar.

Aktif karbon karbon kökenli bir çok farklı materyalin (kömür, odun, linyit, hindistan cevizi kabuğu) yüksek sıcaklıklarda (315 -925°C) oksitleyici gazlarla ile karbona yüksek por yapısı kazandırılması ile elde edilir. Ticari olarak kullanılan aktif karbonlarda yüzey alanları 600-1600 m²/g arasında değişmektedir. (Droste, 1997)



Şekil 2.3. Aktive Edilen Karbona Por Modifikasyonu (Reynolds ve Richard, 1996)

Aktif karbonla adsorpsiyonu ile boyar giderimi katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir verim sergilerler. Adsorpsiyon kapasitesi kullanılan karbona ve atık suyun tipine göre değişiklik gösterir. Karbonun rejenerasyonu, verim de düşüğe neden olur. Bu durumda fazla karbon kullanılması gerekebilir ve buda maliyet açısından önemli bir dezavantajdır. (Robinson ve diğ., 2001)

2.4.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, atksularda bulunan kolay parçalanabilir organik maddelerin arıtımında sıkça kullanılan ekonomik bir işlemdir. Mantarla renk giderme, mikrobiyolojik bozundurma, mikrobik biyokütle adsorpsiyon gibi biyolojik bozundurma yöntemleri, bakteri, alg, spor ve mantar gibi birçok mikroorganizma ve farklı kirleticiler içerdiklerinden genelde endüstriyel atık sulara uygulanmaktadır. Ancak çoğu zaman teknik zorluklar nedeni ile uygulamaları kısıtlıdır. Biyolojik uygulamalar geniş saha gerektirmektedir ve kimyasalların toksisitesinin günlük olarak değişmesine karşı hassasiyetleri zorluk yaratmaktadır. Ayrıca tasarım ve operasyonda diğer yöntemlere göre daha az esnekliğe sahiptir. Biyolojik yöntemler, yaygın geleneksel biyolojik bozundurma işlemleriyle, istenen renk giderimi sağlamaktan uzaktır. (Willmott ve diğ., 1998)

2.5. Boyar Maddelerin Sulardan Uzaklaştırılması

Kapdan ve Kargı, Tekstil boyar maddelerinin bir aktif çamur ünitesinde adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimini incelemişlerdir. Adsorban seçimi amacıyla toz (PAC) ve granüler (GAC) aktif karbonun yanı sıra zeolit, odun külü ve odun talaşı gibi ucuz adsorbanlar kullanılarak renk giderim kapasiteleri saptanmıştır. Uygun organizma kültürü seçimi için bazı evsel ve endüstriyel (İzmir Pak-Maya, İzmir DYO Boya Sanayi, Manisa Organize Sanayi Bölgesi) atıksu arıtma tesislerinden alınan aktif çamurlar türlerinin tekstil endüstrisinde kullanılan Direct Yellow FGR-U 200% boyar maddesinin sentetik atıksudan giderim etkinlikleri değerlendirilmiştir. Çalkalayıcıda kesikli olarak yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda odun külünün renk giderim kapasitesinin aktif karbonla kıyaslanabilir değerde olduğu ve atıksudan etkin olarak renk giderimi sağladığı görülmüştür. Odun külü için adsorpsiyon izotermi çalışmalarından Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Odun külü ilavesi ve Pak-Maya aktif çamur kültürü kullanılarak sürekli işletilen bir aktif çamur ünitesinde değişik çamur yaşlarında (3-30 gün) biyolojik renk giderimi sağlanmıştır. Maksimum renk giderim verimi %37 ile 20 günde elde edilmiştir.

3. ADSORPSİYON

3.1. Temel Kavramlar

Adsorbsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözülmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal ya da fiziksel kuvvetle tutulmaları işlemidir. (Yurteri.v.d.,1992). Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorban, katı yüzeye tutunan taneciğe ise adsorplanan adı verilir. Adsorpsiyon ise katının yüzeyinde birikme şeklinde olmayıp, bir maddenin bir katının gözenekleri içerisine girmesi işlemidir.

Adsorbsiyon işlemi fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gerçekleşebilmektedir. Fiziksel adsorbsiyon, elektrostatik kuvvetler aracılığıyla gerçekleşip, kimyasal bir bağlanma söz konusu değildir. Kimyasal adsorbsiyonda ise kirletici ve adsorblayıcı arasında kimyasal olarak bağlanma meydana gelmektedir. Biyolojik adsorbsiyonda, canlı veya ölü halde bulunan mikroorganizmalar, kirleticileri fiziksel ve kimyasal olarak Adsorblarlar. (Gürel, 2005)

Adsorpsiyon aşağıda verilen üç aşamada oluştuğu belirtilmektedir:

1. *Film difüzyonu*: Adsorplanacak iyon yada moleküllerin katı parçacıkların içerisine girerek bir yüzey filmi oluşturması,
2. *Gözenek difüzyonu*: Çözünen iyon ya da moleküllerin katı gözeneklerinden adsorpsiyon merkezine göç etmeleri.
3. *Katı yüzeyine çözünen moleküllerin yapışması*: Çözünen iyon yada moleküllerin katı gözeneklerinin yüzeyine bağlanarak tutunmasıdır.

Tutunma kuvvetlerinin yapısına ve adsorplanan iyon ya da moleküllerin kimyasal karakterine bağlı olarak adsorpsiyon olayı üç farklı süreçte gerçekleşebilmektedir.

1. *Fiziksel adsorpsiyon*: Atom,molekül yada iyon şeklinde adsorplanabilen tanecikler ile bir katı yüzeyi arasında zayıf Van Der Waals kuvvetleri yardımı ile

gerçekleşen bir adsorpsiyon çeşididir. Fiziksel adsorpsiyon denge konumunda gerçekleşmektedir, tersinirdir. Adsorpsiyon ısısı düşük olup, en fazla 40 kJ mol^{-1} seviyesindedir. Adsorpsiyon derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı (monomoleküler) yada çok tabakalı (multimoleküler) olabilmektedir. (Yalçuk 1999, Büyükgüngör 2003)

2. *Kimyasal adsorpsiyon:* Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ve yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşumu söz konusudur. Yüzey moleküllerinin sahip oldukları değerlik kuvvetleri nedeniyle kaynaklanır. Adsorpsiyon ısısı $>40 \text{ KJ mol}^{-1}$ olduğundan yüksek sıcaklık gerektirmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktiflenme enerjisi belirler. Kimyasal adsorpsiyon olayı tersinmezdir ve yalnızca bir tabakalı yani monomolekülerdir. (Yalçuk 1999, Büyükgüngör 2003)

3. *Elektrostatik adsorpsiyon:* İyon yada moleküllerin, bir adsorban üzerine elektriksel çekim kuvvetlerinin yardımı ile tutunmasına elektrostatik adsorpsiyon denir. Negatif yüklü katı parçacıklar ile pozitif yüklü iyon ya da moleküller arasındaki elektriksel çekim kuvvetleri önem kazanmakta olup, difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltıp adsorpsiyon verimliliğini arttırır. (Gürel 2005)

3.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilmektedir.

Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon olayı kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Bu nedenle, adsorpsiyonun serbest entalpisi (ΔG) eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz yada sıvı halde daha düzensiz olan tanecikler, katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi (ΔS) de eksi işaretlidir. Adsorpsiyonun serbest entalpi ve entropi değişiminin eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T.\Delta S \quad (1.1)$$

Eşitlik 1.1 uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) eksi işaretli olmasını gerektirir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması ise adsorpsiyon olayının ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan iyon ya da moleküller arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır. Bağ kuvveti arttıkça adsorplanan maddenin bir molü başına açığa çıkan ısı da artar.

Denge koşulları altında sıcaklığın düşmesi ile adsorpsiyon da artacaktır. Tek tabakalı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ısıları, yüzeyin örtülü kısmı arttıkça azalma gösterecektir. Kimyasal adsorpsiyonda tek molekül tabaka tamamen oluştuğunda negatif enerji de en düşük düzeye inecektir. (Tünay ve Kabdaşlı,1996., Dakiky ve ark, 2002., Nollet ve ark, 2003)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K^* Eşitlik 1.2 yardımı ile hesaplanır.

$$K^* = C_a / C_e \quad (1.2)$$

K^* : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik 1.2’de bulunan K^* değerleri kullanılarak Eşitlik-3 uygulanır.

$$\ln K^* = - (\Delta G/RT) = - (\Delta H/RT) + (\Delta S/R) \quad (1.3)$$

$$R = 8,314 \text{ J.K.mol}^{-1}$$

Eşitlik 1.3’e göre $1/T$ ’ye karşı $\ln K^*$ grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi $(\Delta H/R)$ ’yi verir.

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Atık sularındaki tekstil boyalarının neden olduğu kirliliklerin giderimi için deneysel verilerle adsorpsiyon sistemi arasında iyi bir korelasyon kurulması, yani sistemin optimizasyonu gerekmektedir. Bu amaçla, yalancı birinci dereceden (Eşitlik-4) ve yalancı ikinci dereceden (Eşitlik-5) kinetik model denklemleri adsorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

$$1/q_t = (k_1/q_m)1/t + 1/q_m \quad (1.4)$$

$$1/q_t = 1/(k_2q_m^2) + (1/q_m)t \quad (1.5)$$

q_t =t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan miktar (mg/g)

q_m =maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

t=süre (dak)

k_1 =yalancı birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1})

k_2 =yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dak)

Eşitlik 1.4 yardımı ile yalancı birinci derece için $1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi k_1/q_m 'i, ordinatı kesim noktası ise $1/q_m$ 'i verir. Yine aynı şekilde yalancı ikinci derece için Eşitlik 1.5 yardımı ile t 'ye karşı t/q_t grafiği çizilirse, eğim $1/q_m$ ve ordinatı kesim noktası ise $1/k_2q_m^2$ olur. (Basibuyuk ve Forster, 2003)

3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözeltideki derişimiyle bağıntısını gösteren denklemlere adsorpsiyon izotermi denilmektedir. (Muslu, 2000) Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağılı olmaktadır.

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözültide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözültide kalan çözünen derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan çözünen miktarı gafiğe geçirilir. (Yalçuk,1999)

Adsorbsiyon izotermi, adsorbanlarla giderilmesi istenilen maddelerin (adsorbat) aralarındaki ilişkileri tanımladığı için adsorban kullanımını yorumlamak için önemlidir.

Langmuir ve Freundlich izotermi literatürde en yaygın olarak kullanılan adsorbsiyon izotermidir. (Allen v.d., 2003. Ve Sarıkaya,Y.,2006)

3.4.1. Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için çok basit bir izoterm denklemleri türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözülti ortamından adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir izotermi denir. Bu izoterm eşitliği çeşitli varsayımlar yapılarak geliştirilmiştir. Bu varsayımlar; (Smith 1981,Kılıç 2004)

1. Adsorpsiyon, yüzeyde tek tabaka üzerinde gerçekleşir.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve birim zamanda adsorplanan madde miktarı ile katı yüzeyinden ayrılan madde miktarı birbirine eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı,sıvının derişimi ve katının kaplanmış yüzeyi ile orantılıdır.
4. Adsorbanın tüm yüzeyinin adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip olduğu kabul edilir. Aslında yüzeyde bazı alanlar aktif olup, ortalama aktivite kullanılır.

Langmuir eşitliği, çözültiden adsorpsiyon için genellikle Eşitlik 1.6'daki gibi yazılabilir;

$$1/q = 1/q_m K_L C + 1/q_m \quad (1.6)$$

Burada; q , 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g); C , çözünmüş maddenin denge derişimi (mg/dm^{-3}); K_L , Langmuir sabiti (mg/dm^{-3}) ve q_m , dengedeki adsorplanan boya miktarıdır (mg/g). Eşitlik-6'daki $1/C$ 'ye karşı $1/q$ değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi $1/q_m$ 'i, ordinatı kesim noktası ise $1/q_m K_L$ 'i verir. (Finqueneisel G., 1998)

Langmuir izotermi; adsorpsiyonun tek tabaka olduğu haller için geçerlidir. Yüksek basınç ve derişimlerde adsorpsiyon bir maksimuma ulaşmaktadır. Oysa ki Freundlich izoterm denkleminin adsorpsiyonun basınç ve derişim ile sürekli artması gerektiğini belirtir. Bu sebeple, Freundlich izotermi; adsorplanan miktar limiti olmayan ve çok tabakalı adsorpsiyon sistemleri için geçerlilik gösterir. Fakat çok tabakalı adsorpsiyon için en başarılı sayılan model B.E.T. izoterm modelidir. (Pekin, B., 1985)

3.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi ise çözültideki adsorbat konsantrasyonu arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığını varsayar. (Duygulu, Y. B., Atımtay, A., 2004)

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen tersine ideal, temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından geliştirilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon verileri çoğunlukla Freundlich adsorpsiyon izotermine uyar. Başlangıçta adsorban tarafından adsorplanan iyon ya da molekül miktarı hızla artarken, adsorban yüzeyinin kaplanması nedeniyle artışta bir yavaşlama gözlenecektir.

Freundlich bağıntısı çözültiden adsorpsiyon için,

$$q = K_F C^{1/n} \quad (1.7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada q birim yüzey veya birim kütle başına adsorplanan iyon ya da molekül miktarını ifade eder. C , adsorplanan iyon ya da molekülün denge derişimini, K_F (dm^3/g) adsorpsiyon kapasitesini ve n ise adsorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich

sabitidir. K_F ve n değerleri adsorplanan ve adsorplayan maddenin cinsine ve sıcaklığa bağlıdır. Freundlich bağıntısının her iki tarafının da logaritması alınırsa,

$$\ln q = \ln K_F + (1/n) \ln C \quad (1.8)$$

elde edilir. Bu denkleme göre $\ln C$ 'e karşı $\ln q$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, ordinatı kesim noktası ise $\ln K_F$ 'i verir.

3.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Etkenler

Adsorpsiyon, büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Çok fazla sayıda gözenek içeren katı maddelerin adsorpsiyon gücü de yüksektir. Adsorplayıcı katı, ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o kadar artacağından adsorpsiyon kapasitesi de artacaktır. Gazların adsorpsiyon derecesi, gazın ve adsorbanın türüne bağlı olduğu gibi gazın kısmi basıncına da bağlıdır. Çözeltiler de ise, çözünen ve çözücü türü ile çözeltinin derişimine bağlı olarak adsorpsiyon derecesi değişmektedir. (Yalçuk,1999)

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik de adsorpsiyon derecesini etkilemektedir. Su, silikat üzerine kuvvetle adsorplanmakta, çünkü su molekülleri silisyum atomlarının koordinasyon tabakasına girerek aynı zamanda yüzeydeki oksijen atomları ile hidrojen bağları yapabilmektedir. Aktif kömür,benzeni ve aromatik hidrokarbonları ve diğer organik buharları, suyu adsorpladığından çok daha büyük bir kuvvetle adsorplayabilmektedir. Genel olarak,birçok -OH grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar ve nişasta, selüloz gibi organik maddeler,su ve polar buharları tercihen adsorpladıkları halde, aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorplarlar. Bu nedenle çözeltilerin adsorpsiyonu sürekli bir yerdeğiştirme ile birlikte gerçekleştiği ve çözücü de adsorplanabildiği için daha karmaşıktır. Örneğin; çözücü, çözünen maddeden daha kuvvetle adsorplanıyor ise, çözeltinin geriye kalan kısmı daha derişik olacaktır. Bu durumda çözünen maddenin adsorpsiyonu negatiftir.

Sıcaklığın etkisi ise, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik veya endotermik olmasına bağlıdır. Eğer adsorpsiyon ekzotermik ise,sıcaklığın artması adsorplanan

madde miktarının ya da adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olur. Adsorpsiyon endotermik ise, sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını artırır.

Adsorpsiyon hızı,çözünen maddenin ortamdaki derişimi ile de orantılıdır.Çözeltinin derişiminin artması ile adsorplanan madde miktarı da hızla artar ancak adsorban yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra,derişimdeki artış adsorpsiyon hızının azalmasına neden olur.Kullanılan adsorbanın miktarı sabit tutulup başlangıç derişimleri değiştirilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir. Adsorpsiyonun adsorpsiyon kapasitesine ve temas süresine bağlı olarak çözelti derişimi deneysel olarak belirlenir. Çalışılan derişim aralıkları genellikle 1-1000 ppm arasında değişmektedir.

Temas süresi ise adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşması için gerekli zaman dilimi olup, adsorban ile çözültide bulunan iyon ya da moleküllerin temas halinde olduğu zaman dilimini kapsamaktadır. Şimdiye kadar yapılan bilimsel çalışmalarda teknolojik ve ekonomik şartlar göz önünde bulundurulması ile zamandan tasarruf amacı esas alınmış ve bu sürenin 10 dk. ile 3 saat arasında sınırlı tutulabileceğini göstermiştir. (Yalçuk,1999)

3.6. Adsorban Olarak Kullanılan Maddeler ve Özellikleri

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az veya çok adsorpsiyon yeteneğine sahiptirler. Adsorpsiyon yeteneği yüksek olan doğal adsorbanlara kömürler, killer ve zeolitleri, yapay adsorbanlara ise polimerle, aktif karbonlar, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jel ve bazı özel seramikler şeklinde sınıflandırılabilir.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar, deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Doğadaki gözeneklerin büyüklüğü bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Gözenek büyüklüğü 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm boyutundan büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmektedir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe

duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorbanın gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorpsiyon yeteneği bu katının doğası yanında özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir. (Patrick, 1995)

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşebilmesi için uygun adsorbanların kullanılması gerekmektedir. Bu adsorbanlarla atık suların içerdiği boyarmaddelerin uzaklaştırılması gerçekleştirilebilmektedir. Kullanılan bu adsorbanlar doğal veya sentetik olabilirler.

Ticari uygulamalar için iyi bir adsorban şu özelliklere sahip olmalıdır:

1. Çok iyi ayrımlar için yüksek seçicilik,
2. Minimum adsorban kullanımı,
3. Hızlı bir tutunma için elverişli kinetik ve taşınım özellikleri,
4. Adsorban miktarı ve özelliklerinin korunması amacı ile temas edilen akışkan içinde oldukça düşük çözünürlük içeren kimyasal ve ısı dayanıklılık,
5. Kırılma ve aşınmanın önlenmesi için katılık ve mekanik dayanıklılık,
6. Tankların kolay dolumu ve boşaltılmasının sağlanması için serbest-akış eğilimli olmak,
7. Uzun bir ömür için kirlenmeye karşı yüksek direnç,
8. İstenmeyen kimyasal reaksiyonlara teşvike meyilli olmamak,
9. Görünür miktarda zor tutunan ve desorbe olan yüksek molekül ağırlıklı bileşik içeren ticari hammadde stoklarıyla kullanıldığı durumda, rejenere edilme kapasitesi,
10. Mümkün olduğunca düşük ücrete sahip olmak.

Aktif karbonun su arıtımında kullanımı giderek yaygınlaşan bir yöntemdir. Bu yöntemle düşük kaliteli sular arıtılarak yüksek kaliteli sular elde edilebilmektedir. Atık su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknolojisinde esas olan husus, aktif yüzey alanı büyük, rejenere edilebilen ve basınçla dejenere olmayan, ayrıca ekonomik değeri bulunmayan adsorbanların kullanılmasıdır. Aktif karbon adsorpsiyon teknolojisi, kirleticilerin klasik arıtma yöntemleriyle (mekanik, kimyasal, biyolojik) giderilemediği durumlarda özellikle biyolojik arıtma ünitelerinde ayrışmaz nitelikteki maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Aktif karbonların adsorplama kapasiteleri ve seçicilik özellikleri üretildiği maddenin cinsine ve üretim koşullarına göre farklılık göstermektedir. Aktif karbon, kabuk kökenli (ceviz, fındık ve badem kabuğu), ağaç kökenli, petrol kökenli ve hayvan kökenli (hayvan kemiği) gibi karbon içerikli maddelerden üretilmektedir. Ortak özellikleri, yüzey polariteleri az olduğundan, diğer adsorbanlara göre polar olmayan molekülleri daha iyi tutmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı hava ve diğer gazlardan organik madde buharlarının geri kazanılmasında önemli uygulamaları vardır.

Piroliz sonrası 2000 °C civarına ısıtılan amorf kokun karbon yapısı grafitte dönüşmektedir. Bu süreç, genellikle, dışarıdan herhangi bir basınç uygulamaksızın gerçekleştiği için sonuçtaki katı yapı gözeneklidir. Hammaddenin izostatik basıncı poroziteyi büyük oranda düşürür, ancak pratik olarak sıfır porozite elde etmek için matriks, vakum altında sıcak zift ile grafitleştirilir ve süreç ikinci kez tekrarlanır. Bu işlem sırasında önemli noktalardan biri grafitin 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksijene direnç göstermemesi ve yüksek sıcaklıklarda CO₂ ile birleşerek CO'e dönüşmesidir. (Demir,2005)

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

Kimyasal aktivasyon genellikle turba ve odun temel kaynaklı çığ materyallerin aktivasyonu için kullanılmaktadır. Çığ materyal çinko klorür, fosforik asit veya potasyum hidroksit ile doyurulmaktadır. Daha sonra karbonu aktive etmek için 500-800 °C sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Aktive edilen karbon yıkanıp, kurutulup ve öğütülüp toz haline getirilmektedir. Kimyasal aktivasyon sonucu oluşturulan aktif karbonlar, genellikle büyük moleküllerin adsorpsiyonu için kullanılırlar ve oldukça geniş gözenek yapısı sergilerler.

Gaz aktivasyonu ise, genellikle kömür ve meyve kabuklarının aktivasyonunda kullanılmaktadır. Çığ materyal öncelikle karbonizasyon olarak adlandırılan ısı bir işleme tabi tutulmaktadır. Bu işlem gözenekleri küçük olan karbonlu bir ürün oluşmasına yardımcı olmaktadır. Daha sonra bir inert gaz atmosferinde ve 800-1100 °C sıcaklık aralığında aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Elde edilen aktif karbon sınıflandırılmaktadır ve elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilmektedir. Gaz aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlarda kimyasal aktivasyondan elde edilenler gibi

iyi bir gözenek yapısı sergilemektedir. Hem sıvı hem de gaz fazdan molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

Toz aktif karbon için iki önemli fiziksel özellik, filtre edilebilirliği ve yoğunluğudur. Filtrasyon ile uzaklaştırılacak olan karbonun filtre edilebilirliği, tanecik şekli ve boyut dağılımı ile kontrol edilmektedir. Yoğunluğu birim hacim başına karbon kütesidir. Kütle, sisteme verilen karbonun adsorplama kapasitesi ile ilgilidir. Yüksek yoğunluk birim hacim başına adsorban için daha fazla adsorplanan giderimi sağlamaktadır.

Granül aktif karbon için önemli fiziksel özellikler sertlik ve tanecik boyutudur. Granül aktif karbon işletme maliyetlerinin çoğu taşıma ve rejenerasyon işlemleri esnasındaki aşınmalardan kaynaklanmaktadır. Sert karbonlar için ise kayıplar daha azdır.

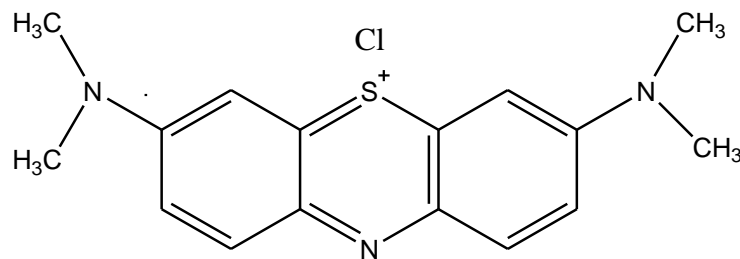
Kirliliğin giderilmesindeki etkili olan parametrelerden biri gözenek büyüklüğüdür. Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenek silindirik veya konik şeklinde olabilir.

Aktif karbonların adsorplayıcı özellikleri adsorpsiyon oranı ve kapasitesi üzerinde önemli etki yapmaktadırlar. Bu durum karbon seçiminde göz önünde bulundurulmalıdır. Bu özellikler arasında spesifik yüzey alanı gözenek boyut dağılımı ve yüzeyin kimyasal yapısı sayılabilir. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak 1000 m²/g'dır. Materyal partiküllerinin veya granüllerin küçük geometrik alanlarını da ihtiva eden toplam alan, iç yüzey porlarının oluşması ile meydana gelmektedir.

Aktif karbonun pahalı olmasına karşın, geniş yüzey alanı, mikrogözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi bu adsorbanı adsorsiyon çalışmalarında cazip kılmaktadır. Homojen dağılma özelliğine sahip aktif karbon, özellikle, organik kökenli maddelerin adsorpsiyon ile gideriminde, ileri arıtım tekniği olarak kullanılmaktadır. (Demir,2005)

4. MATERYAL ve METOT

Deneysel çalışmalarda model boyarmadde olarak metilen mavisi kullanılmıştır. Metilen mavisi parlak yeşilimsi mavi renkte bir boyarmadde ve dimetilanilinden elde edilir. Özellikle keten, kenevir ve jüt gibi yumuşak nebati lifleri boyamakta çok kullanılır. Ayrıca az da olsa kağıt, deri ve mordanlanmış pamuğu boyamada yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında indikatör (belirteç) olarak kullanılır. Metilen mavisinin açık yapısı Şekil-2.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı,

Adsorban olarak ayçiçeği küspesinden elde edilen AYC4 ve kanola bitkisinden elde edilen KAC4 aktif karbon çeşitleri kullanılmıştır. Çalışmada adsorban olarak aktif karbon kullanılmasının nedeni organik bileşikler daha iyi adsorpladıklarından ileri gelmektedir.

Bu çalışmada derişim aralığı 50-500 ppm aralığında seçilmiştir. pH ayarlamasında 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır ve pH metre yardımı ile çözeltilerin pH’ları belirlenmiştir. Çözelti derişimi 250 ppm olarak seçilerek pH 3-9 arasında 10mL çözeltiliye 10 mg adsorban eklenerek pH etkisi incelenmiştir. İzoterm çalışması için derişimi 50-500 ppm arasında 10 mL çözeltiliye 10 mg adsorban eklenerek derişim etkisi incelenmiştir. Kinetik çalışma için, giderimin en iyi olduğu pH 6’da ve 250 ppm’lik 100 mL çözeltiliye 100 mg adsorban eklenerek çeşitli sıcaklıklarda ve çeşitli zaman aralıklarında ölçümler alınarak denge derişimi ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için bir çalışma yapılmıştır. Her bir çözeltilinin son derişimi metilen mavisi için 664nm’de UV spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. Aktif karbon yüzeyinde adsoplanan miktar boya çözeltilisinin başlangıç ve son boya derişimi arasındaki farktan hesaplanmıştır.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

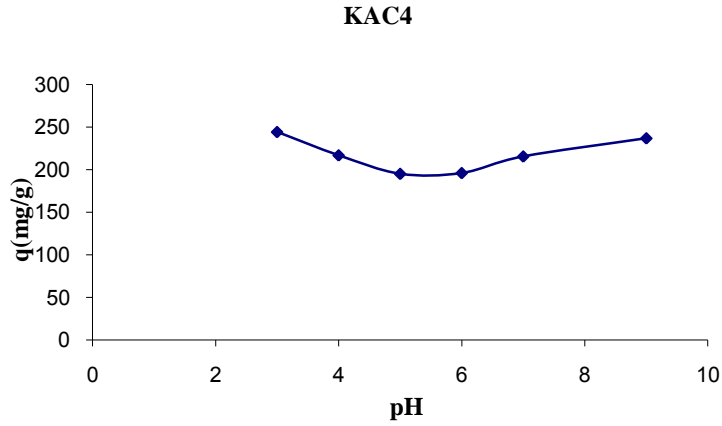
5.1. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

250 ppm sabit derişimindeki metilen mavisi boya çözeltilisinin, oda sıcaklığında, KAC4 ve AYC4 üzerine adsorpsiyonu için pH etkisi incelenmiş, bunun için çözeltilerin pH'ları 3,4,5,6,7 ve 9'a ayarlanarak 10 mL 250 ppm metilen mavisi çözeltilisine 10 mg aktif karbon ilave edilerek 180 dakika boyunca karıştırılmıştır.

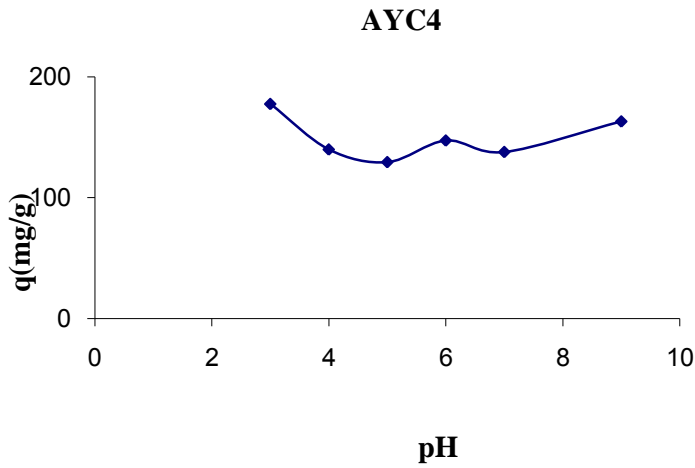
Çözelti pH'ının etkisinin incelendiği çalışma sonunda Çizelge-5.1.'de ve Şekil-5.1 ve Şekil-5.2.'de görüldüğü gibi pH değişiminin adsorpsiyon ile giderim üzerine önemli etkisinin olduğu görülmüştür. Nötral bir pH'a yakın olması nedeni ile diğer çalışmalar için pH 6 olarak belirlenmiştir.

Çizelge-5.1. KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun oda sıcaklığında pH ile değişimi

pH	KAC4- q(mg/g)	AYC4- (mg/g)
3	244,387	177,546
4	216,957	139,873
5	195,197	129,398
6	196,123	147,281
7	215,625	137,789
9	236,975	163,079



Şekil-5.1. KAC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun pH ile değişimi



Şekil-5.2. AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun pH ile değişimi

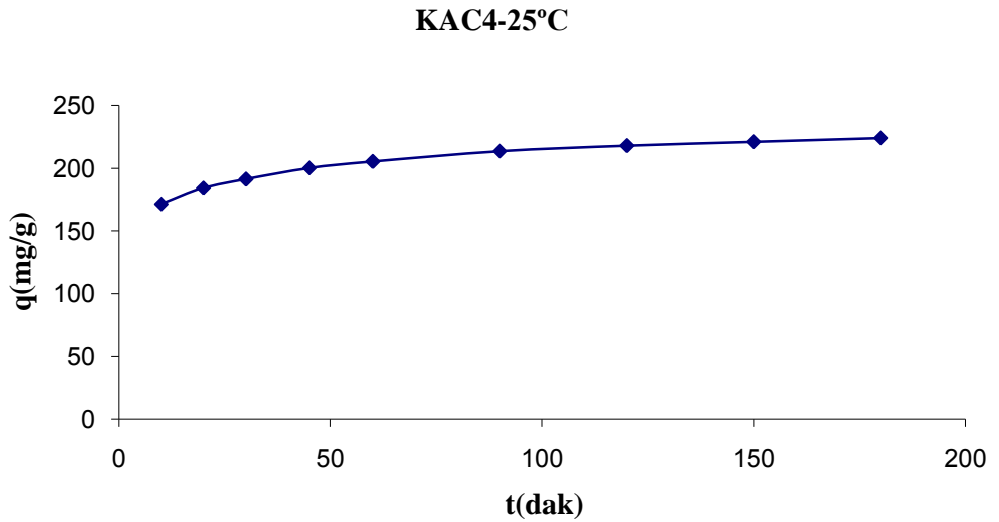
5.2. Kinetik Çalışmalar

KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi gideriminin temas süresinin etkisinin incelendiği çalışmada derişimi 250 ppm olan 100mL'lik metilen mavisi çözeltisi ve 100'er mg adsorban kullanılmıştır. Çalışma sonucu elde edilen veriler incelendiğinde adsorban üzerine boya gideriminde başlangıçta çok hızlı bir artışın olduğu daha sonra yavaşladığı ve dengeye ulaşana kadar artan yönde az bir değişimin olduğu görülmektedir. KAC4 ve AYC4 üzerine denge adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığın değişimi ile de değişmekte ve sıcaklığın 25'den 40'ye çıkması ile giderimin arttığı görülmüştür. Bu durum da KAC4 ve AYC4 yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonunun

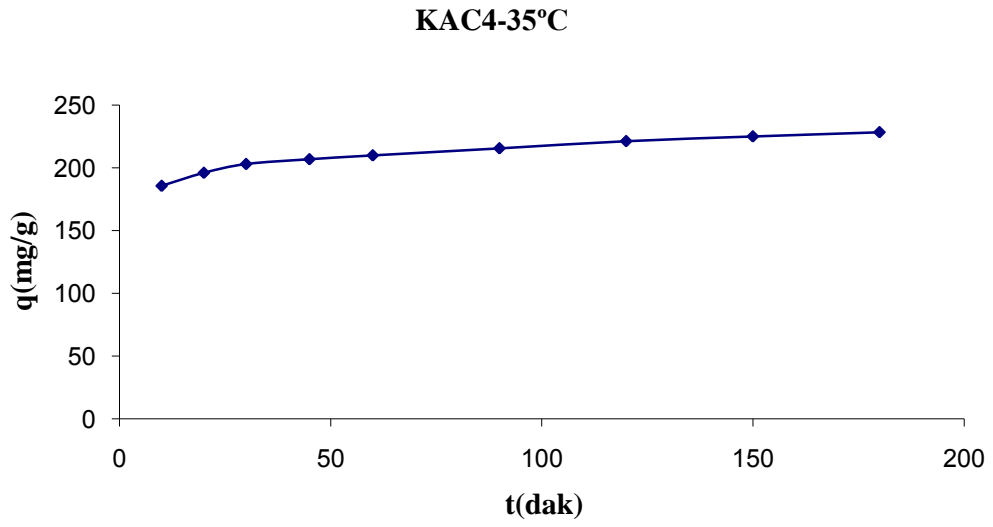
yüksek sıcaklıklarda daha yüksek olduğunu ve prosesinde endotermik olduğunu göstermektedir.

Çizelge-5.2. KAC4 üzerine farklı sıcaklıklarda metilen mavisi adsorpsiyon sonuçları

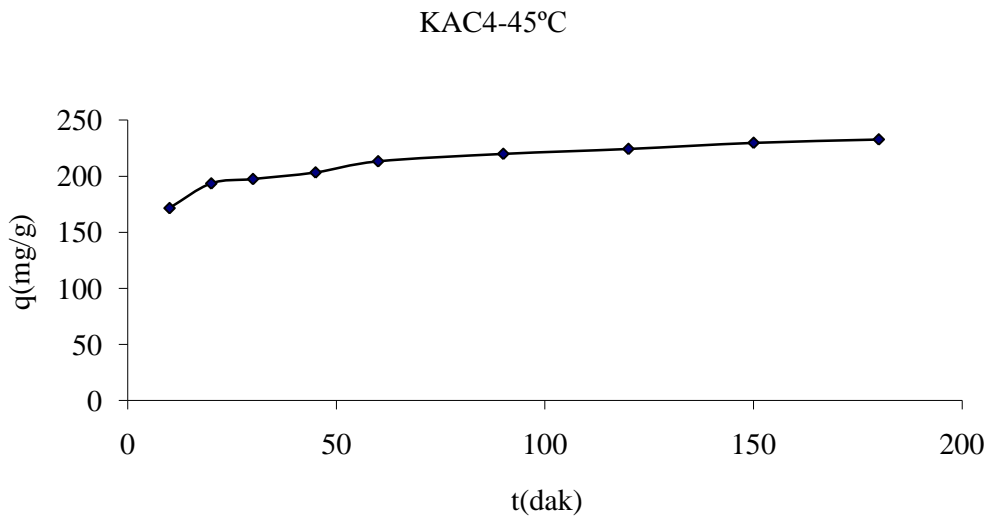
KAC4- q(mg/g)			
Zaman(dak)	T=25°C	T=35°C	T=45°C
10	171,238	185,706	171,528
20	184,375	196,065	193,519
30	191,609	203,067	197,454
45	200,405	206,887	203,299
60	205,556	209,954	213,253
90	213,715	215,567	219,907
120	218,113	221,296	224,306
150	221,181	225,058	229,746
180	224,190	228,414	232,755



Şekil 5.3. Metilen mavisinin 25°C'de KAC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 5.4. Metilen mavisinin 35°C’de KAC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi

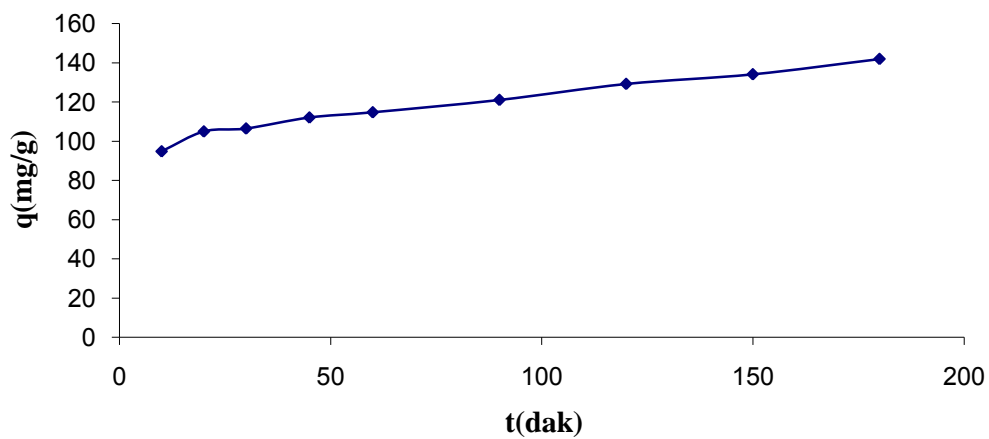


Şekil-5.5. Metilen mavisinin 45°C’de KAC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi

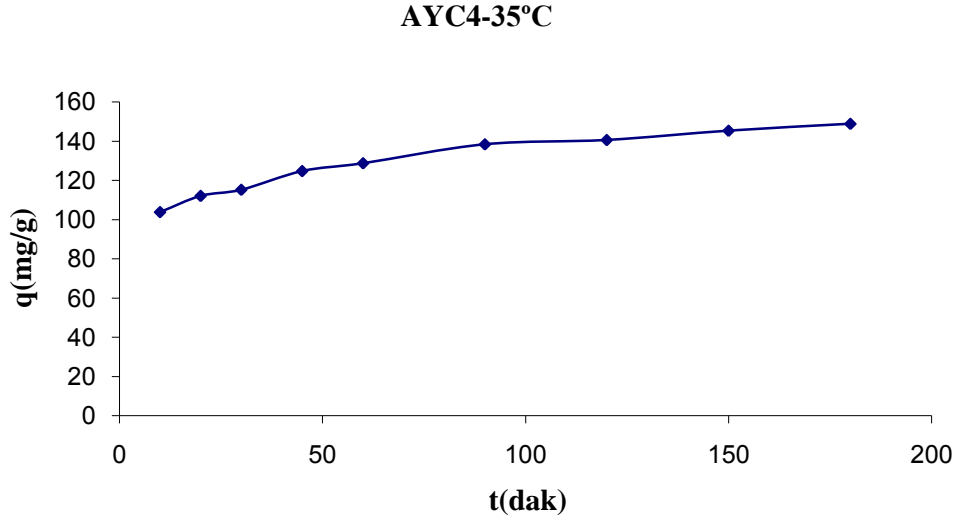
Çizelge-5.3. AYC4 üzerine farklı sıcaklıklarda metilen mavisi adsorpsiyon sonuçları

AYC4- q(mg/g)			
Zaman(dak)	T=25°C	T=35°C	T=45°C
10	94,907	103,819	108,738
20	105,035	112,095	116,146
30	106,539	115,220	122,743
45	112,153	124,769	125,405
60	114,815	128,762	133,970
90	121,123	138,426	142,130
120	129,282	140,625	147,512
150	134,202	145,371	150,926
180	142,014	148,901	155,266

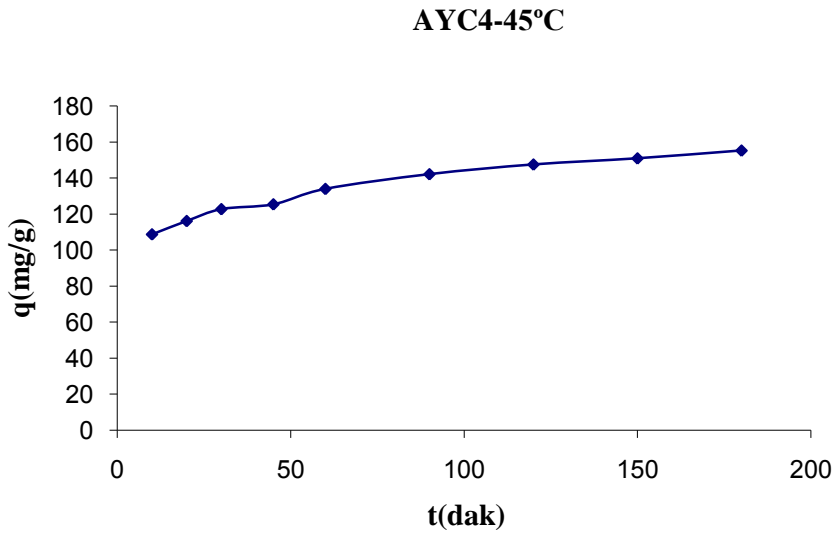
AYC4-25°C



Şekil 5.6. Metilen mavisinin 25°C'de AYC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil-5.7. Metilen mavisinin 35°C’de AYC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil-5.8. Metilen mavisinin 45°C’de AYC4 üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi

Çizelge 5.2. ve Çizelge 5.3. incelendiğinde KAC4'ün adsorpsiyon miktarının, AYC4'ün adsorpsiyon miktarına göre daha fazla olduğu kolayca görülmektedir. KAC4'ün adsorpsiyon miktarının fazla olmasını, gözeneklerinin küçük olmasına buna bağlı olarak duvar sayısının fazla ve özgül yüzey alanının büyük olduğu yorumu yapılabilir. Her iki adsorban ile sıcaklığın arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı görülmektedir.

5.2.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Veriler

Farklı sıcaklıklarda KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden hız ifadeleri için hesaplanan değerler Çizelge 5.4. ve Çizelge 5.5.'te verilmektedir. Bu değerlere göre çizilen $1/t$ 'ye karşı $1/q$ grafiklerinden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden Eşitlik-4'e göre hesaplanan q_m ve K_1 değerleri ise Çizelge 5.6'te gösterilmektedir. Elde edilen grafikler ise denklemleri ile Şekil 5.9-5.14'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.4. KAC4'ün üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik verileri

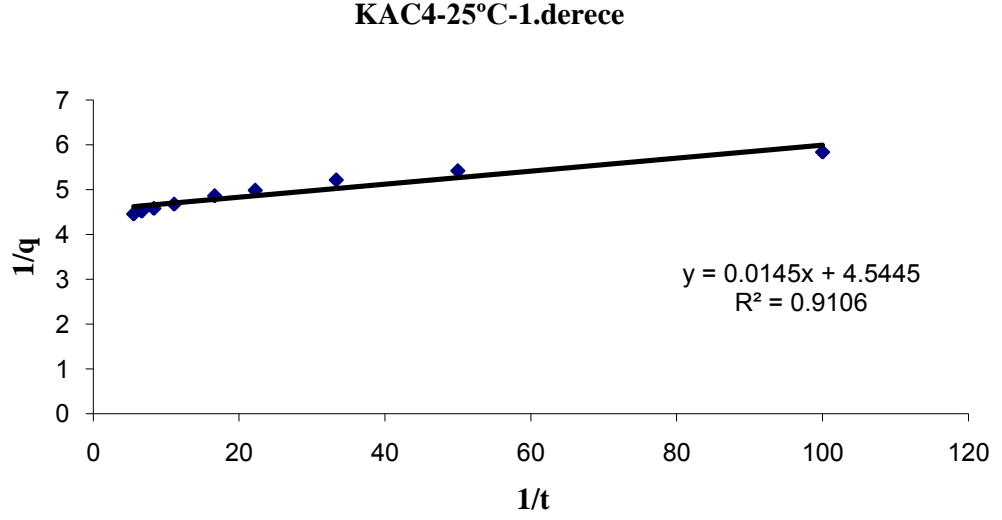
KAC4 $1/q(g/mg) (x10^{-3})$			
$1/t (dak^{-1}) (x10^{-3})$	T=25°C	T=35°C	T=45°C
100	5,839	5,629	5,829
50	5,423	5,288	5,167
33,33	5,219	4,998	5,064
22,22	4,989	4,877	4,918
16,66	4,865	4,778	4,689
11,11	4,679	4,612	4,547
8,33	4,584	4,499	4,458
6,66	4,521	4,456	4,352
5,55	4,460	4,372	4,296

Çizelge-5.5. AYC4'ün üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik verileri

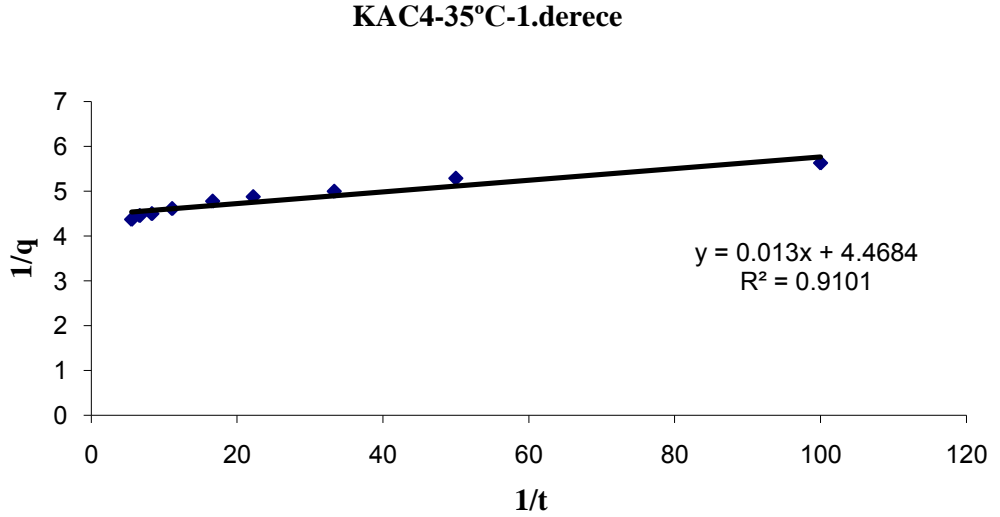
AYC4- $1/q(\text{g/mg}) (\times 10^{-3})$			
$1/t (\text{dak}^{-1}) (\times 10^{-3})$	T=25°C	T=35°C	T=45°C
100	10,536	9,632	9,196
50	9,521	8,921	8,609
33,33	9,386	8,679	8,147
22,22	8,916	8,015	7,974
16,66	8,709	7,766	7,464
11,11	8,256	7,224	7,036
8,33	7,735	7,111	6,779
6,66	7,451	6,878	6,626
5,55	7,042	6,716	6,441

Çizelge 5.6. KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun grafiklerinden hesaplanan yalancı birinci dereceden kinetik değerleri

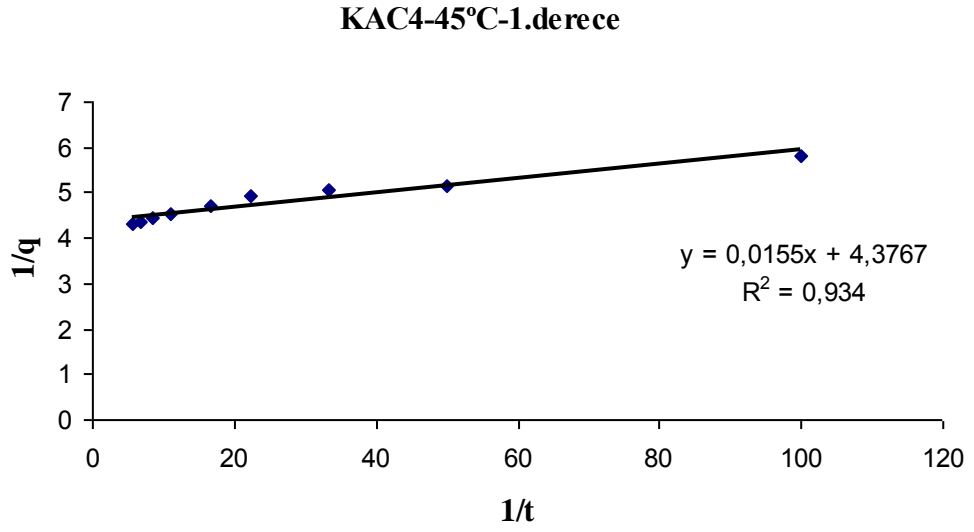
T	KAC4			AYC4		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
r^2	0,9106	0,9101	0,934	0,7938	0,8426	0,8208
$k_1 (\text{dak}^{-1})$	$3,186 \times 10^{-3}$	$2,902 \times 10^{-3}$	$3,539 \times 10^{-3}$	$4,213 \times 10^{-3}$	$4,323 \times 10^{-3}$	$4,169 \times 10^{-3}$
$q_m(\text{mg/g})$	220,046	223,793	228,479	129,843	142,334	147,329



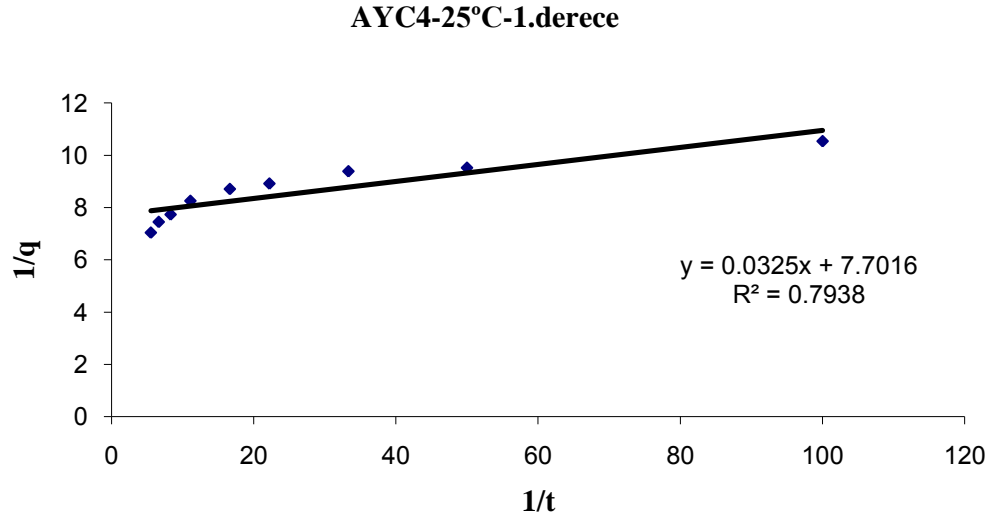
Şekil 5.9. 25°C’de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



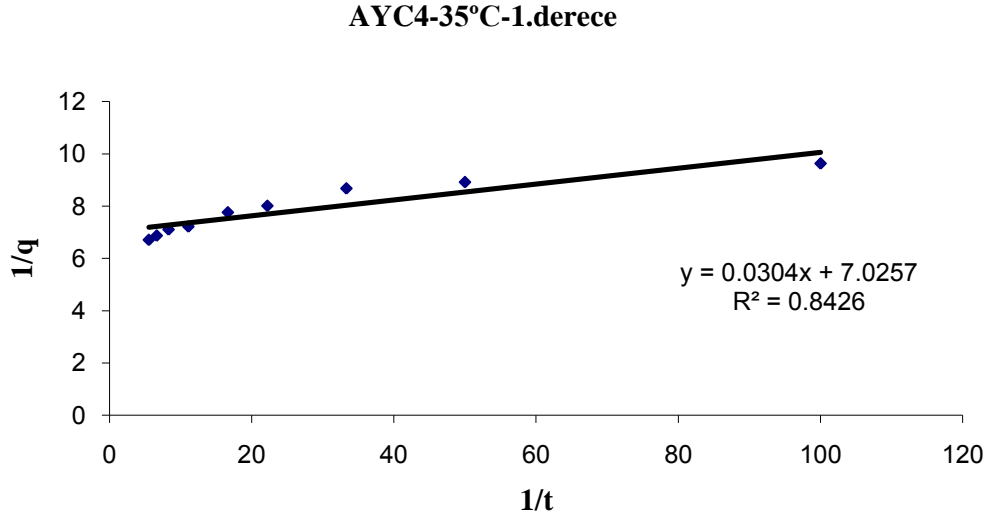
Şekil 5.10. 35°C’de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



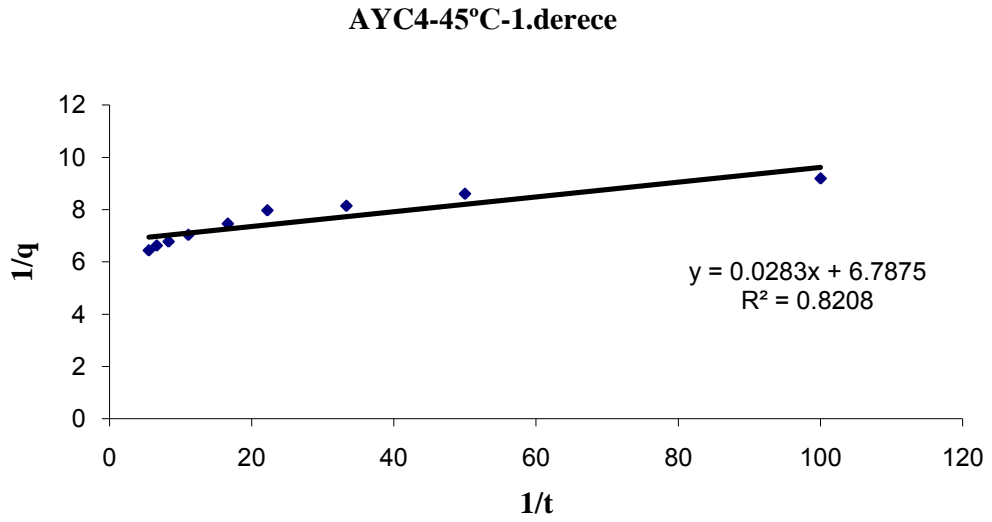
Şekil 5.11. 45°C'de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.12. 25°C'de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.13. 35°C’de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.14. 45°C’de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

Çizelge-5.6.'daki düşük korelasyon (r^2) değerleri, metilen mavisinin KAC4 ve AYC4 üzerine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden olmadığını göstermektedir.

5.2.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Veriler

Metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki KAC4 ve AYC4 üzerine adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden hız ifadeleri için hesaplanan deneysel veriler Çizelge 5.7.'de verilmektedir. Bu veriler kullanılarak çizilen t 'ye karşı t/q grafikleri Şekil 5.15. – 5.20.'de gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından Eşitlik 1.8'ye göre hesaplanan q_m, k_2 ve r^2 değerleri ise Çizelge 5.8.'de verilmektedir.

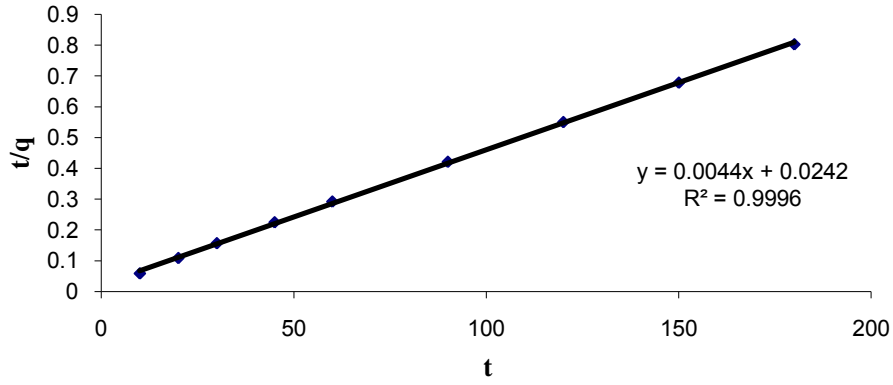
Çizelge-5.7. KAC4 ve AYC4'ün üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik verileri

t (dak)	KAC4-(t/q)(dak.g/mg)			AYC4-(t/q)(dak.g/mg)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
10	0,05839	0,05628	0,05829	0,10536	0,09632	0,09196
20	0,10847	0,10569	0,10334	0,19041	0,17842	0,17219
30	0,15656	0,14995	0,15193	0,28158	0,26037	0,24441
45	0,22454	0,21947	0,22134	0,40123	0,36066	0,35883
60	0,29189	0,28672	0,28135	0,52257	0,46597	0,44786
90	0,42112	0,41505	0,40926	0,74304	0,65016	0,63322
120	0,55017	0,53999	0,53498	0,92820	0,85333	0,81349
150	0,67817	0,66838	0,65289	1,11771	1,03184	0,99386
180	0,80289	0,78704	0,77334	1,26748	1,20885	1,15930

Çizelge 5.8. KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun grafiklerinden hesaplanan yalancı ikinci dereceden kinetik değerleri

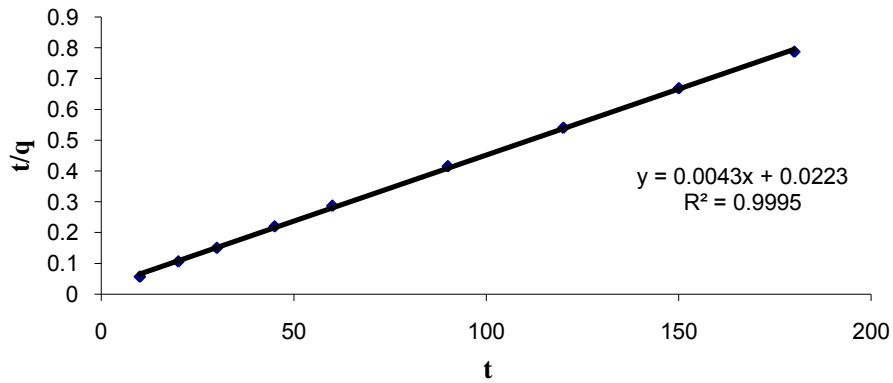
T	KAC4			AYC4		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
r^2	0,9996	0,9995	0,9994	0,9938	0,9984	0,9980
k_2 (dak ⁻¹)	$7,867 \times 10^{-3}$	$8,292 \times 10^{-4}$	$6,994 \times 10^{-4}$	$6,169 \times 10^{-4}$	$7,286 \times 10^{-4}$	$6,734 \times 10^{-4}$
q_m (mg/g)	229,294	232,807	238,191	144,963	153,805	160,390

KAC4-25°C-2.derece

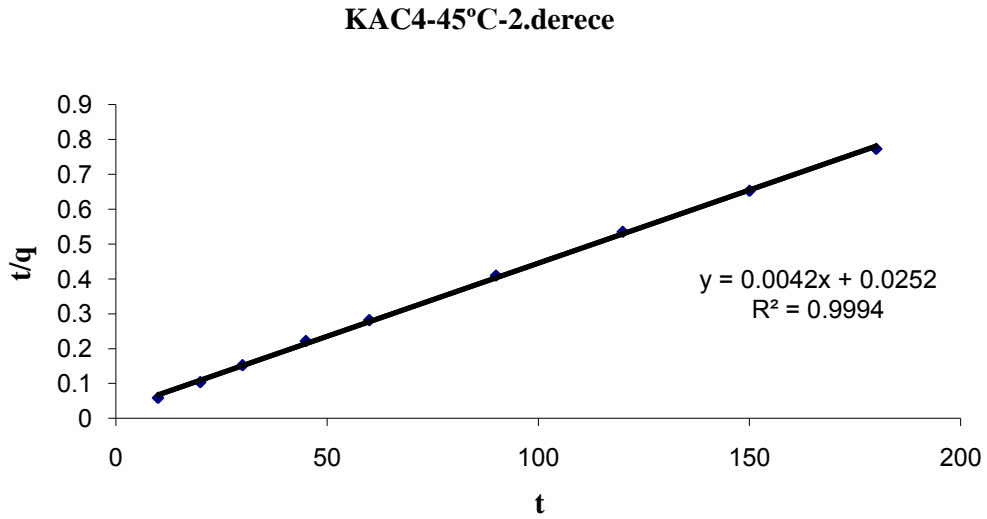


Şekil 5.15. 25°C'de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

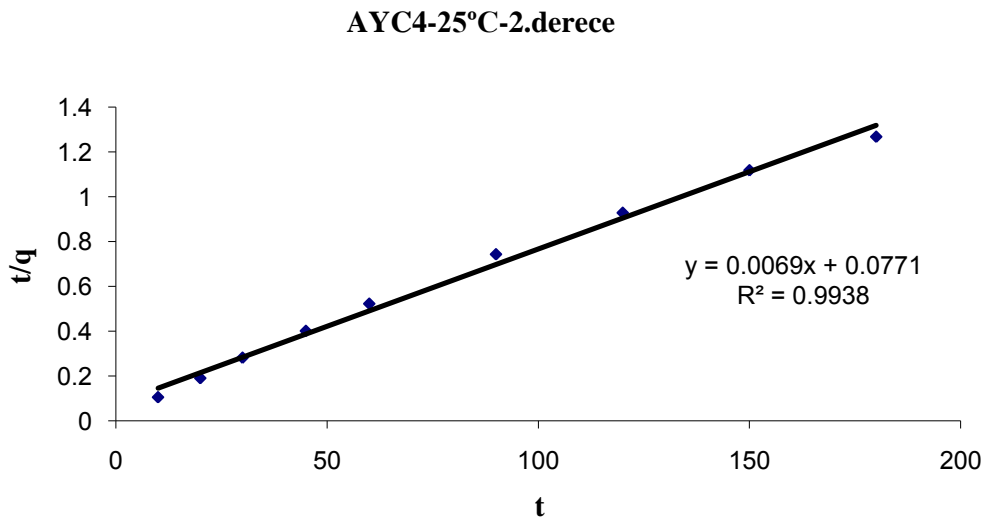
KAC4-35°C-2.derece



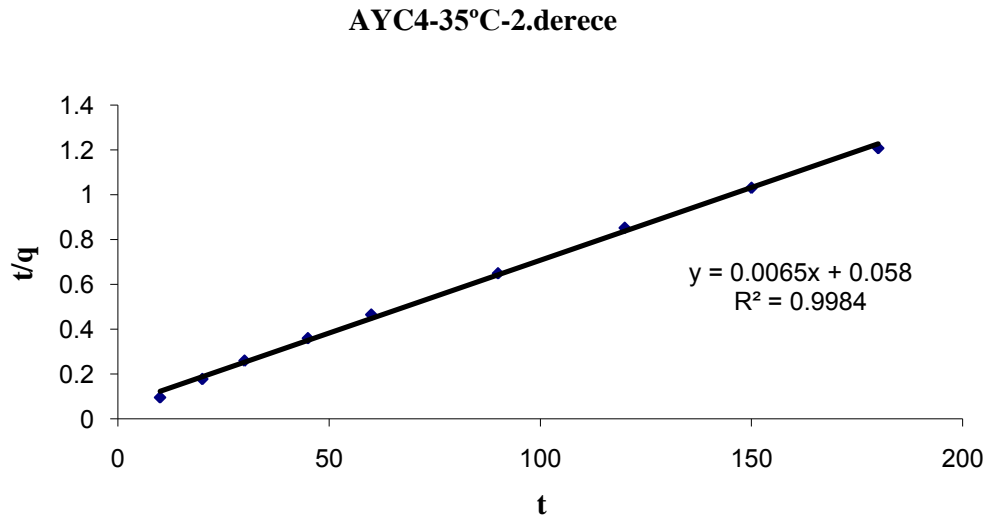
Şekil 5.16. 35°C'de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



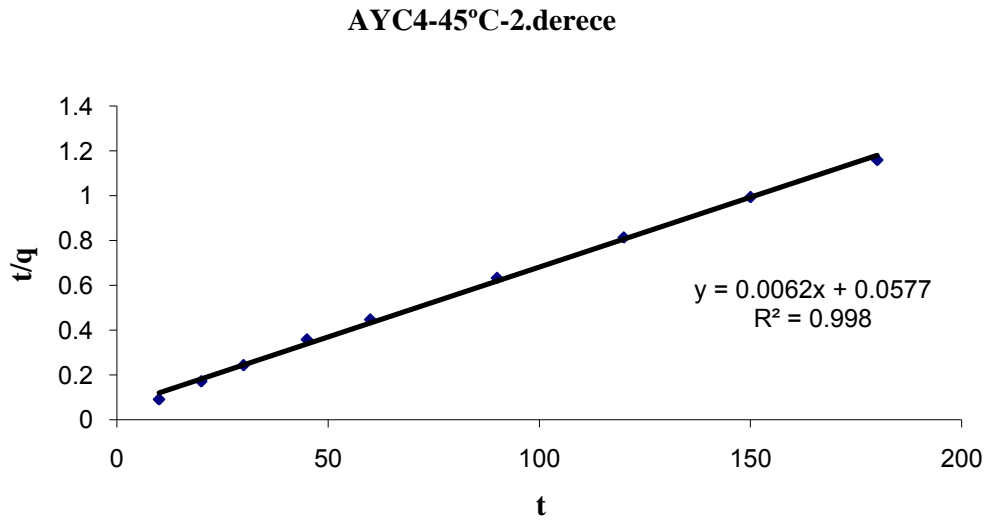
Şekil 5.17. 45°C'de KAC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.18. 25°C'de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.19. 35°C’de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.20. 45°C’de AYC4 üzerine metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

Çizelge-3.7.’deki yüksek korelasyon değerleri,metilen mavisinin KAC4 ve AYC4 üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci kinetik modele uyduğunu

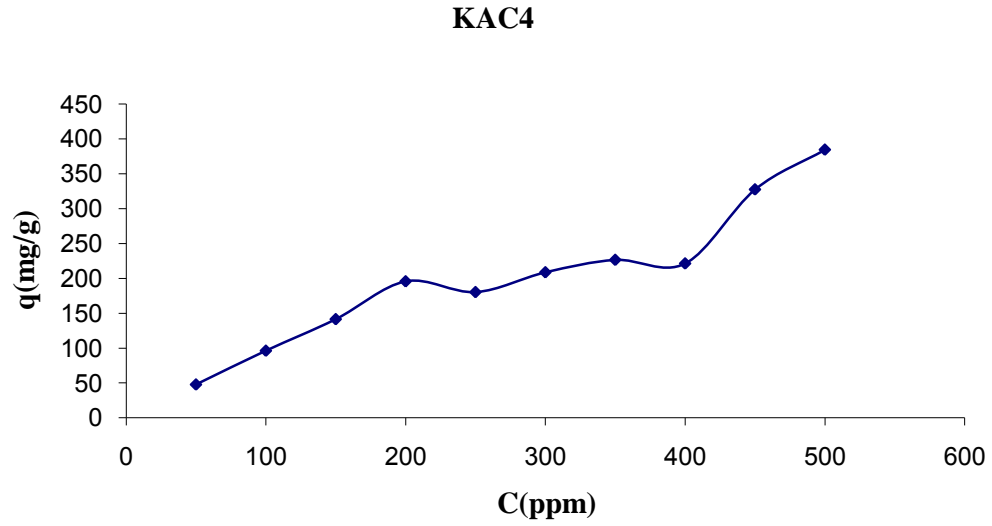
göstermektedir. Bu modelden yararlanarak, KAC4 ve AYC4 adsorpsiyonu için hesaplanan maksimum adsorpsiyon miktarlarıyla deneysel verilerin uyumlu olduğu görülmektedir.

5.3. İzoterm Çalışmaları

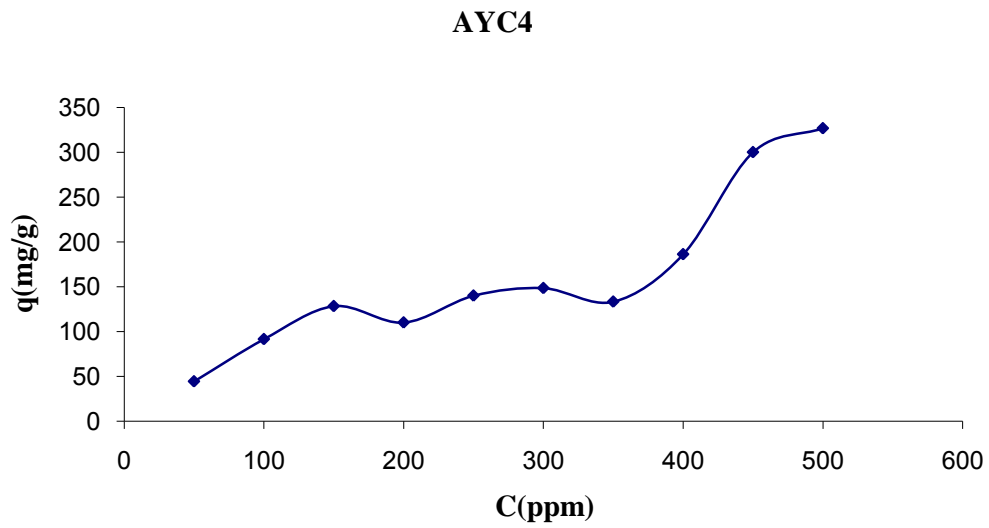
KAC4 ve AYC4 üzerine farklı derişimlerdeki (50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500 ppm) metilen mavisi adsorpsiyon sonuçları Çizelge-5.9.'da verilmektedir ve adsorplanan miktarın derişim ile değişimini gösteren grafikler Şekil 5.21 ve Şekil 5.22.'de mevcuttur. KAC4 ve AYC4 için Eşitlik1.7 kullanılarak Langmuir izotermine ait ve Eşitlik1.8 kullanılarak Freundlich izotermine ait deneysel veriler Çizelge 5.10 ve Çizelge 5.11'de verilmektedir. Bu veriler kullanılarak çizilen Langmuir izotermi için $1/C$ 'ye karşı $1/q$ ve Freundlich izotermi için $\ln C$ 'ye karşı $\ln q$ grafikleri Şekil-5.23., Şekil-5.24., Şekil-5.25 ve Şekil-5.26.'te gösterilmektedir. Bu grafiklerden hesaplanan Langmuir izotermine ait n, r^2 ve K_L değerleri ile Freundlich izotermine ait r^2, q_m ve K_F değerleri Çizelge-5.12. ve Çizelge-5.13.'te verilmektedir.

Çizelge 5.9. KAC4 ve AYC4 üzerine farklı derişimlerdeki metilen mavisi adsorpsiyonu sonucu elde edilen veriler

C(ppm)	AYC4 q(mg/g)	AYC4-(mg/dm ³)	KAC4 q(mg/g)	KAC4-C(mg/dm ³)
50	44,503	5,497	47,801	2,199
100	91,667	8,333	96,296	3,704
150	128,531	21,469	141,551	8,449
200	110,244	89,756	195,834	4,166
250	140,220	109,780	180,382	69,618
300	148,669	151,331	208,797	91,203
350	133,507	216,493	226,621	123,379
400	186,459	213,541	221,470	178,530
450	300,406	149,594	327,720	122,280
500	327,084	172,916	384,723	115,277



Şekil-5.21. KAC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun derişim ile değişimi

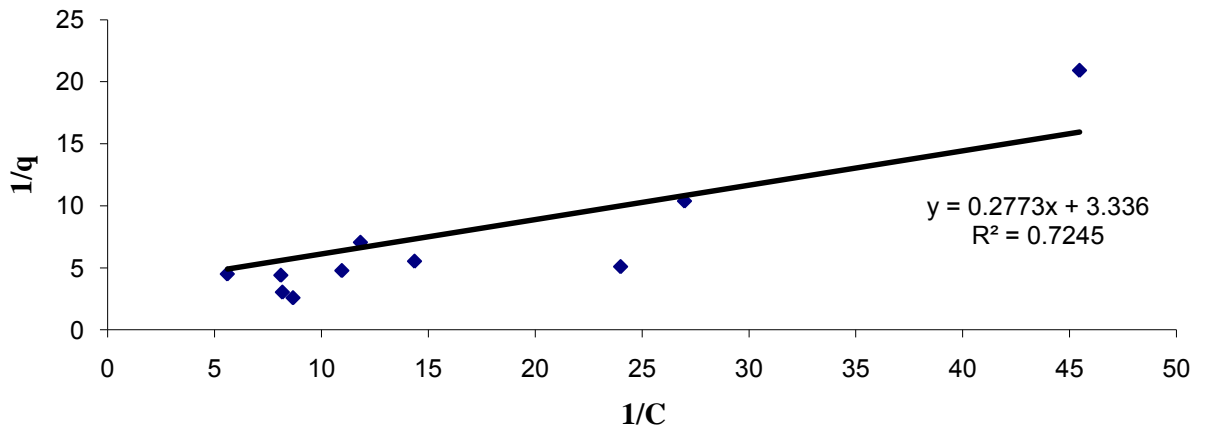


Şekil- 5.22. AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun derişim ile değişimi

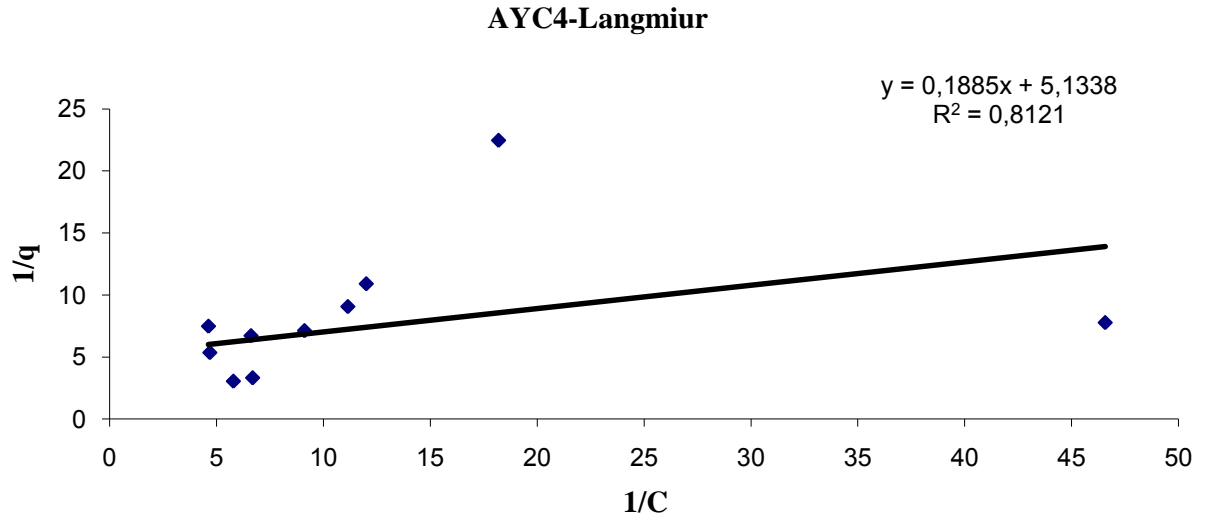
Çizelge-5.10. KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi verileri

C(ppm)	KAC4- 1/q(g/mg) (x10 ⁻³)	KAC4- 1/C(dm ⁻³ /mg) (x10 ⁻³)	AYC4- 1/q (g/mg) (x10 ⁻³)	AYC4- 1/C (dm ⁻³ /mg)(x10 ⁻³)
50	20,92	45,47	22,47	18,19
100	10,39	26,99	10,91	12,00
150	7,065	11,83	7,781	46,57
200	5,106	24,00	9,071	11,14
250	5,543	14,36	7,132	9,109
300	4,789	10,96	6,726	6,608
350	4,413	8,105	7,490	4,619
400	4,515	5,601	5,363	4,683
450	3,051	8,178	3,329	6,684
500	2,599	8,675	3,057	5,783

KAC4-Langmiur



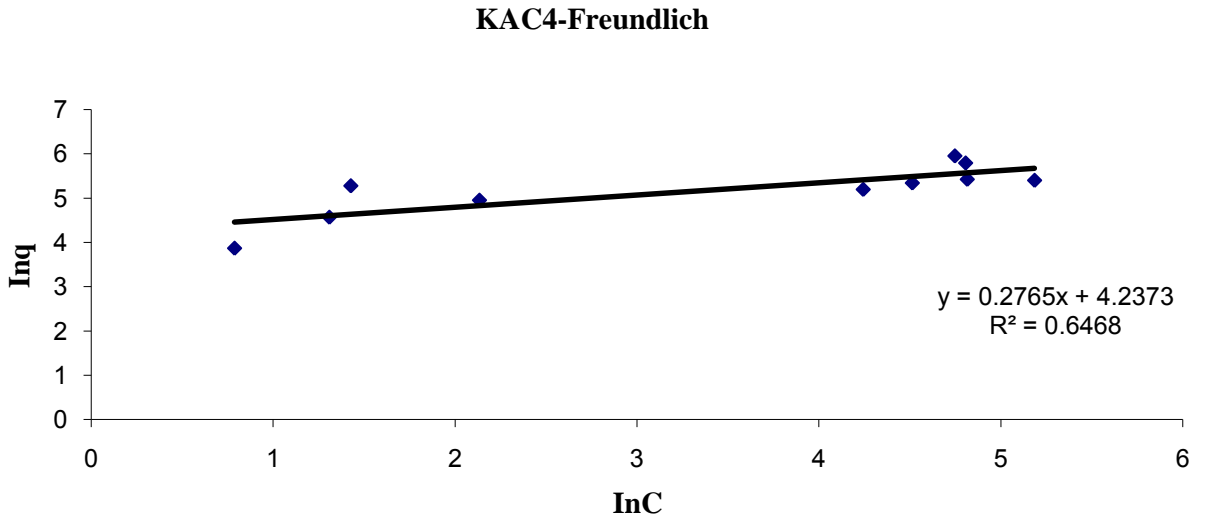
Şekil-5.23. KAC4 üzerine metilen mavisinin Langmuir adsorpsiyon izotermi



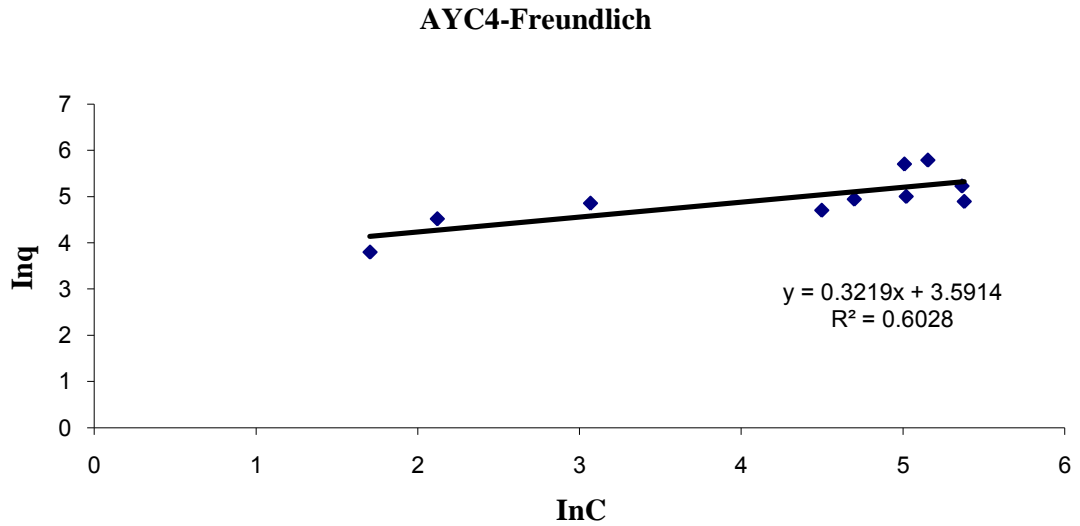
Şekil-5.24. AYC4 üzerine metilen mavisinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

Çizelge-5.11. KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi verileri

C(ppm)	KAC4- Inq	KAC4- InC	AYC4-Inq	AYC4-InC
50	3,867	0,788	3,796	1,704
100	4,567	1,309	4,518	2,120
150	4,952	2,134	4,856	3,067
200	5,277	1,427	4,703	4,497
250	5,195	4,243	4,943	4,698
300	5,341	4,513	5,002	5,019
350	5,423	4,815	4,894	5,378
400	5,400	5,185	5,228	5,364
450	5,792	4,806	5,705	5,008
500	5,952	4,747	5,790	5,153



Şekil-5.25. KAC4 üzerine metilen mavisinin Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil-5.26. AYC4 üzerine metilen mavisinin Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 5.12. Metilen mavisinin KAC4 ve AYC4 üzerine Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri

İzoterm	Langmuir	
	KAC4	AYC4
Adsorban	KAC4	AYC4
$q_{max}(mg/g)$	299,760	194,787
$K_L(mg/dm^3)$	0,10848	0,06373
R^2	0,7245	0,8121

Çizelge 5.13. Metilen mavisinin KAC4 ve AYC4 üzerine Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

İzoterm	Freundlich	
	KAC4	AYC4
Adsorban		
n	3,6166	3,1069
$K_F(\text{dm}^3/\text{g})$	69,2207	36,2848
R^2	0,6468	0,6028

Metilen mavisinin KAC4 ve AYC4 üzerine adsorpsiyonunun derişim ile değişimi incelendiğinde, derişimdeki artışa paralel olarak adsorpsiyon miktarının artması, derişim artışı ile adsorban ve boya arasındaki etkileşimin fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

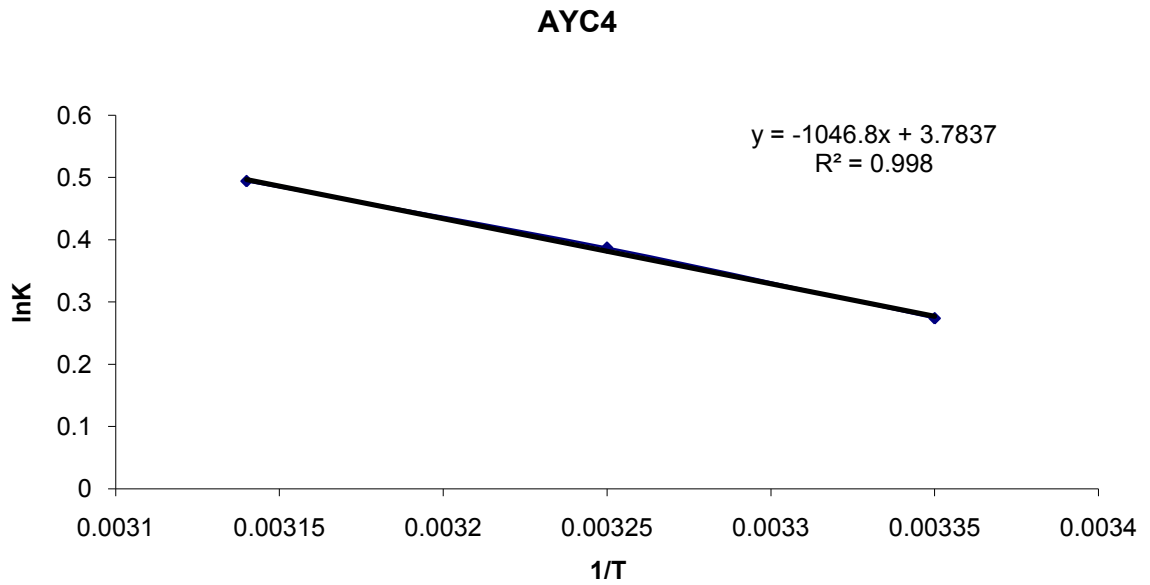
Oda sıcaklığında, her iki adsorpsiyon için de, Langmuir adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon değerlerinin; Freundlich adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon değerlerinin üzerinde olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir.

5.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

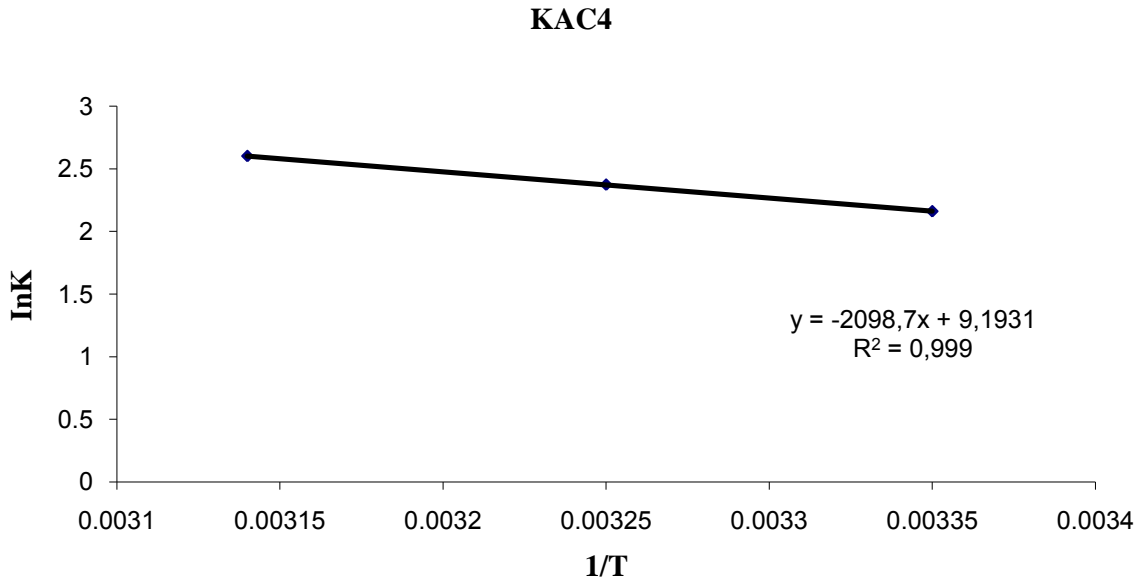
KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu 25, 35 ve 45°C sıcaklıklardaki adsorpsiyonu Eşitlik 1.2 kullanılarak hesaplanan denge sabiti K değerleri kullanılarak Eşitlik-3'e göre $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafikleri çizilerek eğimlerden hesaplanan entalpi ve korelasyon değerleri Çizelge5.14.'te görölmektedir. Eşitlik 1.1 ve Eşitlik 1.3'e göre yapılan hesaplamalar sonucu farklı sıcaklıklardaki her bir adsorpsiyon deneyi için elde edilen ΔG ve ΔS değerleri de aynı çizelge de görölmektedir.

Çizelge 5.14. KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisinin 25, 35 ve 45 °C'lik sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçları

Adsorban	T (°C)	K	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	R^2	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
KAC4	25	8,6862	17,448	0,999	-5,359	76,49
	35	10,7393			-6,08	76,35
	45	13,4969			-6,88	76,46
AYC4	25	1,3151	8,703	0,998	-0,679	31,470
	35	1,4728			-0,992	31,461
	45	1,6389			-1,307	31,463



Şekil-5.27. AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiği



Şekil-5.28. KAC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için 1/T'ye karşı lnK grafiği

Kinetik verilerden hesaplanan K değerlerine bakıldığında sıcaklıkla KAC4 ve AYC4 için adsorpsiyon hızının arttığı görülmektedir. Çizelge 5.14. incelendiğinde, metilen mavisi adsorpsiyonunda ΔH değeri; KAC4 için 17,448kJ/mol, AYC4 için 8,703kJ/mol olarak elde edilmiştir. Bu değerlerin 40kJ/mol 'den küçük olması prosesin fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca ΔH değerlerinin pozitif çıkması KAC4 ve AYC4 üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun endotermik bir olay olduğunu göstermektedir. Her iki adsorban için K değerleri kullanılarak bulunan ΔG değerlerinin negatif olması olayın bu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olan ΔS değerleri sıcaklıkla fazla değişmemekle birlikte bu değerlerin pozitif olması yüzeyde tutunmanın kararsız olduğunu göstermektedir.

6. SONUÇ

Yapılan bu tez çalışması sonucunda aktif karbon yardımıyla sulu çözülden metilen mavisinin uzaklaştırılmasında pH, sıcaklık, derişim ve zaman etkisinin adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Metilen mavisinin sulu çözülden uzaklaştırılması için pH 6'nın uygun olduğu ve her iki aktif karbon için yapılan kinetik çalışmalar da sistemin ikinci dereceden hız eşitliğine uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterm çalışmalarında ise Langmuir izotermine Freunlich adsorpsiyon izoterminden daha çok uyduğu bulunmuştur. Hesaplanan maksimum adsorban kapasitelerine bakıldığında ise KAC4'dün AYC4'e göre adsorplama kapasitesinin daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Adsorption of acid dye onto organobentonite. *J. Hazard. Mater.*, 128, 138-144.

Ilen, S. J., Gan, Q., Matthews, R. and Johnson, P. A., 2003. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, 88/2, 143-152.

Balcı, B., 2007, “Atıksulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Sürekli Ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu(*Eucalyptus Camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon İle Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana.

Banat, I., Nigam, P., Singh, D. And Marchant, R., 1996. Microbial Decolorization Of Textile Dye-Containing Effluents: A Review. *Biosource Technology*, 58:217-227

Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006.

Başer, İ., İnancı, Y., 1990., Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, Yayın No:482, İstanbul.

Basıbuyuk, M. And forster, C.F, 2003. An Examination Of Adsorption Characteristics Of Basic Dye On To Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, 38:1311-1316

Brown, M.A., ve Devito, S.C., 1993. Predicting Azo Dye Toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* , 23: 249-324.

Büyükgüngör, H., 2003. Atık Su Arıtma Yöntemleri. Samsun, 194 s.

Demir, R., (2005), “Visne Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sudan Nikel Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Doğan, A., 1989. Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Droste R., L.,1997. Theory And Practice Of Water And Wastewater Treatment. John Wiley & Sons Inc. 799s.

Duygulu, Y. B. ve Atımtay, A., 2004. Bazik boyaların sulu çözeltilerden bazalt tüfleri üzerine adsorpsiyonu. İ.T.Ü. 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu EKK 2004, İstanbul 2-4 Haziran 2004, 1-7, Türkiye.

Erdem,B., 2004., Na-Bentonit Ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi,Anadolu Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı Eskişehir.

Gerçel, Ö., Öğütveren, B.Ü., Gerçel, F.H., Koparal, S.A., Eryıldız, M., 2007 ,“Adsorpsiyon Yöntemi İle Boyar Madde,Ağırmetal Ve Pestisit Giderimi”, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No:040222, Eskişehir.

Gürel, L., 2005. Akü sanayi atıksularından kurşunun emülsiyon sıvı membran tekniği kullanılarak giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 144 s

Gurusamy A., 2002. Adsorption of Basic Dye on Strongly Chelating Polymer: Batch Kinetics Studies. Iranian PolynterJourual, 1: 237-244

Kapdan, I., Kargı, F., 1998. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences, 24:161-169

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Karapınar, İ., Kargı,F., 1996. Atıksulardan Boyarmaddelerin Adsorpsiyonla Giderimi, Çevre Bilimleri, Hacettepe Üniversitesi Çevre Uygulamaları Ve Araştırma Merkezi, Sayı: 4, Ankara.

Kılıç, M., 2004. Kursun(II) ve Cıva (II) iyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi. S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 156s, Isparta.

Koyuncu, İ.,Topacık, D., 2002. Zeytinyağı Endütrisi Atıksularının Arıtılmasında Membran Teknolojisi Uygulamalarının Değerlendirilmesi, 1.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları Ve Çözümleri Uluslar Arası Çalıştayı Bildiriler Kitabı,179-181,Balıkesir.

Machenbach, I., 1998. Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, Membrane Technology, 96, 7-11.

McKay, G., Bino, M.J., Altamemi, A.R., 1997, The Adsorption of

Muslu, Yılmaz, 2000 Çözümlü Problemlerle Temel Prosesler, Aktif Yayın

Nıgam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, d., Marchant, R., 2000. Physical Removal Of Textile Dyes And Solid State Fermentation Of Dyeadsorbed Agricultural Residues. Bioresour. Technol. 72: 219-226.

Özcan, A., Işıldak, İ., ve Şahin, M., 2005. “Çevresel Ve Biyolojik Numunelerde Anyon Ve Katyonların İletkenlik-İyon, Spektrofotometrik-İyon, Potansitometrik-İyon, Kromatografik Hibrit Sistemleri İle Tayinlerinin Araştırılması”, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No:021026, Eskişehir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Özcan, Y. Ve Ulusoy, E., 1978, Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 2557, Yayın No: 39, İstanbul.

Patrick, P.J., (1995) "Porosity in Carbons", Edward Arnold, ISBN: 0340544732, 8: 209- Great Britain.

Pekin, B., 1986, Fizikokimya Iı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.

Reynold, T., D., ve Richards, P., A., Unit Operations and Processes in Environmental Engineering 2nd ed. PWS Publishing Co, p. 25, 350, 749

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation Of Dyes İn Textile Effluents: A Critical Review On Current Treatment Technologies With A Proposed Alternative, Bioresource Technology: 77, 247-255.

Roulia, M., Vassiliadis, A. A., 2005. Interactions between C:I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. J. Colloid Inter. Sci., 291, 37-44.

Sarıkaya, Y., 2006. "Fizikokimya", Gazi Büro Basımevi, Ankara.

Slokar, y. M., ve Marechal, A.M.L., 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments, 37(4), 335-356.

Smith, J.M., 1981. Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill, No:22, 90s. New York.

Socha, K., 1991. Treatment of Textile Effluents, Textile Month, 12, 52-56.

Şengül, F., 1989. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. İzmir, 476.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tahir, S. S., Rauf, N., 2006. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 63, 1842-1848.

Teng, M. Y., Lin, S.H., 2006. Removal of methyl orange dye from water onto raw and acid activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination*, 201, 71-81.

Tsai, W. T., Chang, Y. M., Lai, C.W., Lo, C. C., 2005. Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth, *Appl Clay Sci* 29, 149-154.

Tünay, O. ve Kapdaşlı, 1996. I .Fiziksel Kimya İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, 168s.

Ucun, H., 2001. Sarı Çam (*Pinus sylvestris*) kozalağı biyoması kullanılarak atıksulardaki ağır metallerin biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 54 s.

Various Pollutants from Aqueous Solutions onto Activated Carbons, *Chemeca* 97.

Willmott, N., Guthrie, J., ve Nelsov, G., 1998. The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114: 3841.

Yalçuk, A., 1999. Sürekli karıştırmalı reaktörlerde *Rhizopus arrhizus* ile çoklu metal karışımlarında yarışmalı biyosorpsiyonun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 167 s.

Yavuz, Y., 1998 ,“Tekstil Atık Sularından Boyar Maddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yurteri, C., Yetiş, Ü., Atımtay, A. Ve Gökçay, C.F., 1992. İleri atıksu arıtım yöntemleri.
Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu,
Ankara 27 Nisan-1 Mayıs,1992. Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 231-270, Türkiye.