

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL BOYAR MADDESİ İÇEREN SULU ORTAMDAN  
RENK GİDERİMİ

121365

Zeynep EREN

121365

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

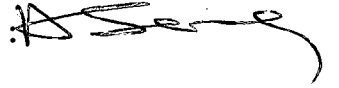
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ERZURUM  
2002

Her hakkı saklıdır.

Yrd. Doç. Dr. Filiz N. ACAR danışmanlığında, Zeynep FREN  
tarafından hazırlanan bu çalışma 27.12.2022 tarihinde aşağıdaki jüri  
tarafından, Ceyne Kükrekesli Anabilim Dalı'nda  
Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

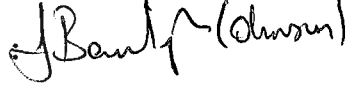
Başkan : ..... Prof. Dr.  
Hanifi SARAC

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Filiz N. ACAR İmza :



Doç. Dr.  
Recep BONCUKCUOĞLU  
Çevre Müh. Böl.  
Üye : .....

İmza : 

Üye : .....

İmza :

Üye : .....

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)



Enstitü Müdürü

## ÖZET

Y. Lisans Tezi

### TEKSTİL BOYAR MADDESİ İÇEREN SULU ORTAMDAN RENK GİDERİMİ

Zeynep Eren

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilimdalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Filiz Nuran Acar

Bu çalışmada, Chemazol Black B ve Chemactive D Black N tekstil boyar maddelerinin Soma uçucu külü, Elbistan uçucu külü ve aktif karbon üzerine adsorpsiyonu kesikli çalışan bir sistemde araştırılmıştır.

Karıştırma hızı, adsorplayıcı dozu, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve pH'nin bu sistem üzerindeki etkileri araştırılarak, sulu çözeltiden boyar maddeleri gidermede uçucu küller ve aktif karbonun adsorplama kapasiteleri ölçülmüştür.

Tekstil boyar maddeleri için adsorplayıcı maddelerin denge adsorpsiyon kapasiteleri Freundlich ve Langmuir izotermelerinden elde edilmiştir. En yüksek giderim %100 ile pH=1'de, 50 mg/L Chemazol Black B konsantrasyonunda, 1 g/L doz için aktif karbon adsorplayıcısıyla ve %100 giderim ile pH=3, 4 ve 5'te, 50 mg/L Chemactive D Black N konsantrasyonunda, 1 g/L doz için aktif karbon adsorplayıcısıyla gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon hız sabitleri Lagergren eşitliği kullanılarak tespit edilmiştir.

**2002, 51 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** Tekstil boyar maddeleri, adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon kinetiği, renk giderimi

## **ABSTRACT**

**Master Thesis**

### **THE REMOVAL OF COLOUR FROM AQUEOUS SOLUTION INCLUDE TEXTILE DYES**

**Zeynep Eren**

**Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Asst.Prof.Dr. Filiz Nuran Acar**

In this study, the adsorption of Chemazol Black B and Chemactive D Black N textile dyes on Soma fly ash, Elbistan fly ash and activated carbon has been investigated during a series of batch adsorption experiments.

The effectiveness of fly ashes and activated carbon in adsorbing dyes from aqueous solutions has been studied as a function of agitation time, adsorbent dosage, initial dye concentration and pH.

The equilibrium adsorption capacity of adsorbents for textile dyes was obtained by using Freundlich and Langmuir isotherms. A maximum removal of 100 % was obtained at pH=1 for an adsorbent dose of 1 g/L of 50 mg/L Chemazol Black B concentration on activated carbon and a maximum removal of 100 % was obtained at pH=3, 4 and 5 for an adsorbent dose of 1 g/L of 50 mg/L Chemactive D Black N concentration on activated carbon.

The rate constants for adsorption were determined using Lagergren's equation.

**2002, 51 pages**

**Keywords:** Textile dyes, adsorption, adsorption isotherms, adsorption kinetic, removal of colour

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Filiz Nuran ACAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezime fikirleriyle katkıda bulunan Yrd. Doç. Dr. Sayın Zeynep ÇELİK'e ve laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Sayın Şahset İRDEMEZ'e teşekkür ederim.

Yine laboratuvar çalışmalarımda büyük yardımlarda bulunan kardeşim Emre EREN'e ve her zaman olduğu gibi bu çalışmamda da desteğini benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Zeynep EREN

Eylül 2002

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ÖZET</b> .....                                                                         | <b>i</b>   |
| <b>SUMMARY</b> .....                                                                      | <b>ii</b>  |
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....                                                                     | <b>iii</b> |
| <b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....                                                              | <b>vi</b>  |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....                                                              | <b>vii</b> |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....                                                            | <b>ix</b>  |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....                                                                     | <b>1</b>   |
| <b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....                                                         | <b>3</b>   |
| 2.1. Tekstil Boyar Maddeleri ve Renk Parametresi.....                                     | 3          |
| 2.1.1. Tekstil Boyar Maddeleri.....                                                       | 3          |
| 2.1.2. Renk .....                                                                         | 3          |
| 2.2. Renk Giderme Yöntemleri .....                                                        | 4          |
| 2.2.1. Kimyasal Çöktürme.....                                                             | 5          |
| 2.2.2. Ozonlama .....                                                                     | 6          |
| 2.2.3. Fenton Oksidasyonu .....                                                           | 7          |
| 2.2.4. UV ile Giderme .....                                                               | 8          |
| 2.2.5. Biyolojik Arıtım .....                                                             | 9          |
| 2.3. Adsorpsiyon .....                                                                    | 10         |
| 2.3.1. Aktif Karbon ile Adsorpsiyon .....                                                 | 10         |
| 2.3.1.1. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Renk Giderimi Üzerine Yapılmış<br>Çalışmalar ..... | 11         |
| 2.3.2. Uçucu Kül ile Adsorpsiyon .....                                                    | 12         |
| 2.3.2.1. Uçucu Kül ile Renk Giderimi Üzerine Yapılmış Adsorpsiyon<br>Çalışmaları .....    | 14         |
| 2.3.3. Diğer Adsorplayıcı Maddeler ile Adsorpsiyon.....                                   | 14         |
| 2.3.3.1. Diğer Adsorplayıcı Maddelerle Yapılmış Renk Giderme Çalışmaları ...              | 15         |
| 2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....                                                            | 17         |

|                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.1. Langmuir İzotermi.....                                               | 17        |
| 2.4.2. Freundlich İzotermi .....                                            | 18        |
| 2.5. Adsorpsiyon Dinamiği .....                                             | 19        |
| 2.5.1. Hız Sabiti.....                                                      | 19        |
| <b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>                                           | <b>20</b> |
| 3.1. Materyal .....                                                         | 20        |
| 3.2. Deneysel Yöntem ve Analizler .....                                     | 20        |
| 3.2.1 Adsorpsiyon Çalışmaları .....                                         | 20        |
| 3.2.2. Analizler .....                                                      | 21        |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....</b>                                          | <b>23</b> |
| 4.1. Çalışma Süresi ve Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi ..... | 23        |
| 4.2. Karıştırma Hızının Etkisi .....                                        | 28        |
| 4.3. Adsorplayıcı Madde Dozunun Etkisi .....                                | 29        |
| 4.4. Sulu Çözeltinin Başlangıç pH'sinin Etkisi.....                         | 32        |
| 4.4.1. Chemazol Black B'ye Ait Bulgular.....                                | 34        |
| 4.4.2. Chemactive D Black N'e Ait Bulgular .....                            | 34        |
| 4.5. Adsorpsiyon İzotermi.....                                              | 35        |
| 4.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....                                  | 35        |
| 4.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....                                 | 37        |
| 4.6. Adsorpsiyon Dinamiği .....                                             | 40        |
| 4.6.1. Hız Sabiti.....                                                      | 40        |
| <b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>                                           | <b>43</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                       | <b>46</b> |
| <b>EK 1 .....</b>                                                           | <b>49</b> |
| <b>EK 2 .....</b>                                                           | <b>50</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                       | <b>51</b> |

## SİMGELER DİZİNİ

|                 |                                                                                                                                                      |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a               | Langmiur adsorpsiyon izoterminde tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarını gösteren sabit (kg/kg) |
| b               | Langmiur adsorpsiyon izoterminde ait deneysel sabit                                                                                                  |
| BOI             | Atıksulardaki organik maddenin biyolojik olarak parçalanması için gerekli oksijen miktarı (kg/m <sup>3</sup> )                                       |
| C <sub>0</sub>  | Çözeltilerin başlangıç konsantrasyonu (kg/m <sup>3</sup> )                                                                                           |
| C <sub>e</sub>  | Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (kg/m <sup>3</sup> )                                                                  |
| KOI             | Atıksulardaki organik maddenin kimyasal olarak parçalanması için gerekli oksijen miktarı (kg/m <sup>3</sup> )                                        |
| k <sub>ad</sub> | Adsorpsiyonun denge hız sabiti (saniye <sup>-1</sup> )                                                                                               |
| K <sub>f</sub>  | Freundlich izoterminde adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit                                                                                       |
| M               | Adsorplayıcının kütlesi (kg/m <sup>3</sup> )                                                                                                         |
| n               | Freundlich izoterminde adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit                                                                                          |
| q <sub>e</sub>  | Denge anında asorplayıcının birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı (kg/kg)                                                                 |
| q               | Herhangi bir t anında Adsorplayıcının birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı (kg/kg)                                                       |
| R               | Korelasyon katsayısı                                                                                                                                 |
| t               | Zaman (saniye)                                                                                                                                       |
| X               | Adsorplanan maddenin kütlesi (kg/m <sup>3</sup> )                                                                                                    |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusal şekli .....                                                                                                                    | 18 |
| Şekil 2.2. Freundlich izoterminin doğrusal şekli .....                                                                                                                              | 19 |
| Şekil 4.1. Zamana karşı adsorpsiyon veriminin incelenmesi ve çalışma süresinin belirlenmesi (Chemactive D Black N, aktif karbon için $M=1$ g/L, uçucu küller için $M=10$ g/L) ..... | 24 |
| Şekil 4.2. Zamana karşı adsorpsiyon veriminin incelenmesi ve çalışma süresinin belirlenmesi (Chemazol Black B, aktif karbon için $M=1$ g/L, uçucu küller için $M=10$ g/L) .....     | 24 |
| Şekil 4.3. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Chemazol Black B, aktif karbon için $M=1$ g/L, uçucu küller için $M=10$ g/L) .....            | 26 |
| Şekil 4.4. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Chemactive D Black N, aktif karbon için $M=1$ g/L, uçucu küller için $M=10$ g/L) .....        | 26 |
| Şekil 4.5. Karıştırma hızının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi (Chemazol Black B $C_0=50$ mg/L, Soma uçucu külü $M=10$ g/L).....                                                | 29 |
| Şekil 4.6. Adsorplayıcı madde (adsorbent) dozunun adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Aktif karbon $C_0=50$ mg/L ) .....                                                             | 31 |
| Şekil 4.7. Adsorplayıcı madde (adsorbent) dozunun adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Soma uçucu külü $C_0=50$ mg/L ) .....                                                          | 31 |
| Şekil 4.8. Adsorplayıcı madde (adsorbent) dozunun adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Elbistan uçucu külü $C_0=50$ mg/L ) .....                                                      | 32 |
| Şekil 4.9. Boyar maddelerin adsorpsiyonunda pH'nin etkisi (Chemazol Black B $C_0=50$ mg/L, aktif karbon için $M=1$ g/L, uçucu küller için $M=10$ g/L).....                          | 33 |
| Şekil 4.10. Boyar maddelerin adsorpsiyonunda pH'nin etkisi (Chemactive D Black N, $C_0=50$ mg/L, aktif karbon için $M=1$ g/L, uçucu küller için $M=10$ g/L) .....                   | 33 |

|                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.11. Deneylerden elde edilen sonuçların Langmuir adsorpsiyon izotermine uyarlanmış hali (Aktif karbon $M=1$ g/L, Chemazol Black B $C_0=50$ mg/L) .....                 | 35 |
| Şekil 4.12. Deneylerden elde edilen sonuçların Freundlich adsorpsiyon izotermine uyarlanmış hali (Aktif karbon $M=1$ g/L, Chemazol Black B $C_0=50$ mg/L) .....               | 38 |
| Şekil 4.13. Chemazol Black B' nin adsorpsiyonu için Lagergren eğrisi (Chemazol Black B $C_0=50$ mg/L, aktif karbon için $M=1$ g/L, uçucu küller için $M=10$ g/L) .....        | 40 |
| Şekil 4.14. Chemactive D Black N' in adsorpsiyonu için Lagergren eğrisi (Chemactive D Black N $C_0=50$ mg/L, aktif karbon için $M=1$ g/L, uçucu küller için $M=10$ g/L) ..... | 41 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1. Uçucu küllerin yüzey alanları .....                                                                                                                         | 20 |
| Çizelge 3.2. Boyar maddelerin etkili dalga boyları .....                                                                                                                 | 22 |
| Çizelge 4.1. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında adsorpsiyonunda<br>adsorplayıcılar bazında elde edilen denge değerleri.....                               | 27 |
| Çizelge 4.2. Aktif karbon, uçucu kül Soma ve uçucu kül Elbistan<br>adsorplayıcılarına boyar maddelerin adsorpsiyonundan elde<br>edilen Freundlich izoterm sabitleri..... | 36 |
| Çizelge 4.3. Literatürlerdeki farklı adsorpsiyon çalışmalarından alınan<br>a ve b sabitleri .....                                                                        | 37 |
| Çizelge 4.4. Aktif karbon, uçucu kül Soma ve uçucu kül Elbistan<br>adsorplayıcılarına boyar maddelerin adsorpsiyonundan<br>elde edilen Freundlich izoterm sabitleri..... | 38 |
| Çizelge 4.5. Literatürlerdeki farklı adsorpsiyon çalışmalarından alınan Kf<br>ve n sabitleri .....                                                                       | 39 |
| Çizelge 4.6. Lagergren eşitliğine ait hız sabitleri ( $C_0 = 50$ mg/L) .....                                                                                             | 41 |

## 1. GİRİŞ

Sanayi devriminden sonra endüstriyel faaliyetler hızla artmıştır ve bu artış günümüzde de devam etmektedir. Yeni teknolojiler ve ürün yelpazesinin hızla genişlemesi, yeni sentezlenmiş ve kompleks yapıdaki maddelerin çeşitliliğinin de artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle endüstriyel atıklar alıcı ortamları yoğun bir kirliliğe maruz bırakmaktadırlar. Özellikle endüstriyel atık suların miktarlarındaki artış ve karakteristiğindeki karmaşıklık alıcı su ortamlarında ve toprakta geriye dönüşü olmayan tehlikeli durumlar ortaya çıkarmaktadır.

Endüstri tesisleri aynı alt kategorilerde olsalar bile hiçbir zaman birbirinin aynı olmadığı, bu nedenle standart arıtma sistemlerinin tanımlanamayacağı, her endüstri için spesifik atıksu arıtımı endüstriyel atıksu arıtımının temel prensibidir. Öte yandan her endüstri için özel çözüm üretmek ancak o endüstriyi çok iyi tanımakla ve kullandığı maddelerden hangilerinin atık oluşturabileceğini belirlemekle mümkün olmaktadır.

Ülkemizde de önemli bir yer tutan tekstil sanayiinde boyar maddeler, ağartıcılar gibi pek çok kompleks yapıda madde kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil endüstrisi atıksuları da ağır bir kirlilik yüküne sahip olmaktadır. Bununla birlikte tekstil endüstrisi en çok su tüketen sanayilerden biridir. Bu nedenle deşarj sularının miktarı da yüksektir. Hem yoğun bir kirlilik yükü hem de atık su miktarındaki fazlalık bu atıksuların arıtımının üzerinde önemle durulması gerektiğini göstermektedir.

Tekstil endüstrisi atıksularının en önemli iki parametresi KOI ve renktir. Renkli atık sular genellikle boyama ve yıkama proseslerinden açığa çıkmaktadır. Renkliliği oluşturan maddelerin çoğu uzun hidrokarbon zincirine sahip, toksik maddeler olduklarından, alıcı ortamda biodegradasyona uğrayamamaktadırlar ve alıcı ortamdaki canlı hayatı üzerine bir çok zararlı etkiye sahip olmaktadır.

Bu sebeple son yıllarda renk parametresi üzerinde önemle durulmaktadır. Renk parametresinin deşarj standartlarında yer alması ve arıtılması gerekmektedir. Renk

giderilmesi aynı zamanda boyar maddelerin de ortamdan eliminasyonu demektir. Boyar maddelerin arıtılması için de adsorpsiyon son yıllarda üzerinde önemle durulan bir arıtım tekniği olmuştur.

Adsorpsiyonla renk giderimi konusunda bir çok çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Adsorpsiyonla renk giderilmesi konusunda ayrıca son yıllarda pek çok alternatif, ucuz, kolay elde edilebilen ve bol bulunan maddeler adsorplayıcı olarak seçilmiştir. Seçilen bu maddelerin tekstil endüstrisi atıksularından renk giderilmesinde iyi birer adsorplayıcı madde oldukları yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır.



## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Tekstil Boyar Maddeleri ve Renk Parametresi**

#### **2.1.1. Tekstil Boyar Maddeleri**

Boyar maddeler organik ve inorganik kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılırlar. Organik boyar maddelerin esas kaynağı petrokimyasal maddelerdir. Petrol ve kömürden hidrokarbonlar, hidrokarbonlardan ise çeşitli ara maddelerle boyar maddeler üretilir. İnorganik boyar maddeler ise pigmentlerden elde edilir. Boyar maddeler tekstil endüstrisinden plastik ve kağıt endüstrisine kadar bir çok alanda kullanılırlar (Shreve ve Brink 1985).

Tekstil endüstrisinin ülkemiz sanayisindeki payı %20'nin üzerindedir. Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon ipliklerinin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir. Bunlar içinde en çok su tüketimi terbiye işlemlerinde olur. Boyama için her aşamada farklı boya türleri kullanılır. Pamuklu tekstil boyamada reaktif naftol, direkt, kükürtlü, indigo gibi çeşitli boya türleri kullanılırken, yünlü tekstil boyamada başlıca asit, metalize ve mordant boyalar, sentetik tekstil boyamada ise diğerlerinden farklı olarak bazik boyalar kullanılır (Tünay 1996-a).

#### **2.1.2. Renk**

Su, doğal ortamda bile renkli olabilmektedir. Yüzey sularının renkliliği içinde bulundurduğu çözünmüş veya askıda katı maddenin çeşidine göre değişmektedir. Suyu renk veren bu maddeler arasında hümik asit ve hümatlar, tanin, lignin ve suda ferrik hümat halinde bulunan demir bileşikler sayılabilir. Doğal bileşiklerden kaynaklanan renk suya toksik veya zararlı özellikler vermez. Renk içeren atık suların yüzey sularına karışmasıyla renk kirliliği ortaya çıkar. Bu özelliğe sahip atık sular, genellikle kağıt

endüstrisinde kağıt hamuru üretilmesi esnasında ve tekstil endüstrisinde boyama ve yıkama işlemleri esnasında oluşmaktadır (Samsunlu 1999).

Ülkemizdeki kanun ve yönetmeliklerde renk parametresi yeterli bir şekilde yer almamaktadır. Yalnızca atık suyun renginin alıcı ortamın renginden farklı olmaması ve doğal su içi yaşam için gerekli fotosentez aktivitesinin normal değerini %90'dan fazla etkilemeyecek kadar olması istenmektedir (Uslu ve Türkman 1987). Renkli endüstriyel atıksulardaki boyar maddelerin moleküler özellikleri ile çevresel açıdan taşıdıkları önem nedeniyle arıtılabilirliklerinin araştırılması ve arıtma seçeneklerinin ortaya konulması konusu büyük önem taşımaktadır. Büyük bir kısmı biyolojik olarak bozunmayan ve kimyasal maddelerle kolay reaksiyon vermeyen boyar madde molekülleri bu özelliklerinden dolayı diğer organik maddelerden daha önemle ele alınmalıdır. Özellikle Avrupa Birliği ülkelerindeki ithalatçıların gündeme getirdikleri ISO 9000, ISO 14000 ve EKOTEKS 100 gibi standartlar ve ekolojik etiketler bu ülkelere tekstil ürünleri ihraç eden işletmeleri, atıksularının renklerini gidermeye zorlamaktadır. Bu noktada rengin giderilmesiyle ilgili çalışmalarda ve atıksuların deşarjlarının kontrolü sırasında "renk parametresi" ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Ülkemizdeki bu boşluğu gidermek amacıyla Avrupa Birliği normları arasında yer alan uygulanması kolay bir renk parametresi (RES) önerilmiştir (Barlas 1999).

## 2.2. Renk Giderme Yöntemleri

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların en önemli kirletici parametreleri BOI, KOI, askıda katı madde, yağ ve gres, toplam krom, fenol, sülfür, ve renktir. Bu atık sulara uygulanan arıtma işlemleri şu şekilde olmaktadır. İlk arıtımda atıksuların askıda madde giderimi, dengeleme ve pH ayarı yapılır. Tekstil endüstrisi atıksularında ön arıtımda krom indirgeme ve sülfür oksidasyonu gibi arıtma yöntemleri kullanılır. Kimyasal arıtımda koagülasyon ve flokülasyon ile organik çözünmeyen organik atıkların arıtımı yapılır. Son arıtımda genellikle biyolojik arıtım (havalandırmalı aktif çamur sistemleri ve damlatmalı filtreler) uygulanır. Bu ise biyolojik olarak parçalanabilen organik maddeler üzerinde etkili olmaktadır (Tünay 1996-a).

Atık sularda rengin giderilmesi içme sularından rengin giderilmesinden daha zordur. Çünkü endüstriyel atıksularda rengin kaynakları, yapısı, arıtılabilirliği çok farklıdır. Biyolojik arıtma çoğu rengin giderilmesinde etkili olmaz. Kimyasal çöktürme rengin metal iyonları gibi çöktürülebilir yapılardan oluştuğu hallerde ve bazı çözünmeyen organik boyar maddelerde etkili olur. Kimyasal oksidasyon atık sularda renk giderilmesinde en yaygın ve en etkin yöntemlerden biridir. Ozonlama ekstrem pH gerektirmeden oldukça yüksek verim sağlamaktadır. Ayrıca ozonun zehirli bileşik oluşturma potansiyeli çok düşüktür. Ancak ozonlama yönteminin maliyeti bu konudaki sınırlayıcı faktördür. Klorlama ile yapılan kimyasal oksidasyonda ise özellikle asidik pH değerlerinde verim alınmaktadır. Ancak gereken dozlar çok yüksek olmakta bu da klorun zaten yüksek olan zehirli bileşik oluşturma potansiyelini büsbütün artırmaktadır. Diğer taraftan yüksek dozaj uygulaması da maliyeti artırmaktadır. Bu nedenle klorlama daha çok arıtılmış atık sulardaki kalıntı rengin giderilmesi için kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit daha az etkili bir renk gidericidir. Çoğunlukla asidik veya bazik pH düzeylerinde etkili sonuç vermektedir. Maliyeti de yüksek olduğundan kullanımı sınırlıdır (Tünay 1996-b).

Renk kirliliği meydana getiren boyar maddelerin çoğu su ortamında bozunmaya karşı dirençli, toksik organik bileşikler olduğu için renk giderimi üzerinde önemle durulması gereken bir konu olmuştur. Yukarıda sayılan sınırlayıcı sebepler araştırmacıları bu konuda daha etkin yöntemler bulmaya itmiştir. Buradan hareketle alternatif ve ucuz adsorplayıcı maddelerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları ağırlık kazanmıştır. Aktif karbonun adsorplayıcı madde olarak kullanıldığı adsorpsiyon çalışmalarında renk gideriminde oldukça etkin sonuçlar elde edilmiştir. Ancak aktif karbonun zor şartlarda elde edilmesi, pahalı bir adsorplayıcı olması ve rejenerasyonunun (özellikle toz aktif karbon kullanıldığında) hemen hemen hiç mümkün olmaması gibi sebepler araştırmacıları bu konuda alternatif adsorplayıcı maddeler bulmaya itmiştir.

### **2.2.1. Kimyasal Çöktürme**

Kimyasal çöktürme endüstriyel atıksu arıtımında sık sık kullanılan bir yöntemdir. Bu teknikte bulanıklık, renk, zararlı bakteri ve patojenler, alg ve diğer planktonlar, koku



yaratan ve alg çoğalmasına sebep olan fosfatlar giderilmiş olur. Taşıdıkları zehirlilik unsurları yüzünden biyolojik arıtımı güç ve pahalı olan; tekstil sanayi atık suları koagülant ilave edilerek kimyasal çöktürme ile arıtılabilir (Samsunlu 1999).

Tekstil boyar maddelerinin kimyasal çöktürme (koagülasyon-flokülasyon) metoduyla koagülantlar, örneğin kireç, magnezyum ve demir tuzları kullanılarak uzun zamandan beri arıtımı yapılmaktadır. Ancak, son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin bu kimyasal maddelerle arıtımını güçleştirmiştir. Bu amaçla kimyasal çöktürme ile renk giderimi yapılırken organik polimerler kullanılmaya başlanılmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi sağlamasına ve daha az çamur oluşturmaya rağmen tam da bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Ayrıca katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta veya hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi zayıf olup ortama flokülant ilave edilmesi bile çökelme verimini pek artıramamaktadır (Başibüyük vd 1998).

Bu bakımından yukarıda bahsedilen tipteki boyar maddelerin koagülasyon-flokülasyonla uzaklaştırılmasında iyi sonuç alınamamaktadır. Öte yandan sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmakta ve bundan dolayı da son derece kolay çöküp iyi bir renk giderimi sağlanmaktadır. Bu yüzden kimyasal çöktürme bu tür boyalar için son derece uygundur (Başibüyük vd 1998).

### **2.2.2. Ozonlama**

Ozon oksidasyon gücü çoğu element ve bileşiği gerekli koşullar sağlandığında en yüksek oksidasyon kademesine çıkartmaya yeterlidir. Ozonun sularda oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Ozon organik maddelerde karbon bağlarını kolayca parçalar aromatik halkayı kırar. Bazı organik maddeleri kısmen parçalar ve reaksiyon ürünleri ozonla daha fazla okside olmaz. Buna karşı çoğu oksidasyon ürünü başlangıç maddelerine göre biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılır (Tünay 1996-b).

Ozon tekstil atık sularının arıtılmasında uygun bir arıtma yöntemi gibi görünmekle birlikte oldukça pahalı bir arıtma yöntemi olabilir. Özellikle tekstil endüstrisinin fazla miktarda su kullandığı göz önüne alındığında sistemin gerek ilk yatırım ve gerekse işletme maliyetinin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca ozon çoğu zaman rengin tamamını ortadan kaldırmakta başarılı olamamaktadır. Bununla birlikte ozonlama teknolojisinde bir çok işletme problemleri ortaya çıkmaktadır. Boyar maddelerin ozon tarafından parçalanma ürünlerinin özellikle omurgasız su canlıları üzerlerinde olumsuz etkilerinin olması başka bir dezavantajdır. Bazı boyar maddeler ozonla hemen reaksiyona girerken, metal içeren ve antrakinin boyar maddelerin ozonla parçalanmaya karşı oldukça dayanıklı olduğu belirtilmiştir. Pek çok boyar maddede kükürt klorür ve klor içerdiğinden dolayı parçalanma ürünleri oldukça toksik olabilmektedir. Yinede ozonla gerçekleşen reaksiyonlar oldukça hızlıdır (Başbüyük vd 1998).

### 2.2.3. Fenton Oksidasyonu

Oksidatif katalitik bir sistem olan fenton oksidasyonun ( $H_2O_2/Fe^{+2}$ ) atık su arıtmındaki başarısı çok yüksek derecede oksitleyici özelliğe sahip olan hidroksil radikallerinin ( $OH^\cdot$ ) oluşumuna dayanmaktadır. Fenton oksidasyonu ile oluşan hidroksil radikallerinin alkoller, eterler, boyalar, klorlu bileşikler, pestisitler ve aromatik bileşikler ile hızlı ve etkili bir şekilde tepkimeye girdiği bilinmektedir. Fenton arıtımı oksidasyon ve koagülasyonu birleştirmiş olma avantajını taşımaktadır. Bu yöntem atık suda bulunan kirleticilerin oksidasyon yolu ile arıtımının yanı sıra koagülasyon yoluyla da ikinci bir giderimini sağlamaktadır (Gülkaya vd 2000).

Bunlara istinaden yapılmış bir çalışmada halı fabrikası boyalı atık sularının arıtımında fenton oksidasyon yöntemi kullanılmıştır. Asidik, bazik ve dispers boyama atık sularından hazırlanan kompozit bir numunenin KOI, TOK ve pH değerleri belirlenmiştir. Ortama  $FeSO_4$  ve takiben  $H_2O_2$  eklenmek suretiyle fenton oksidasyonu metodu uygulanmıştır. Sonuç olarak bu tekniğin boya atık sularında yüksek miktarda KOI giderimi sağladığı görülmüştür (Gülkaya vd 2000).

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan azo boyalarının fenton oksidasyonu ile arıtımının yapıldığı bir çalışmada adsorbsiyonun asidik şartlarda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, güneş ışığının etkisi altında adsorbsiyonun daha hızlandığı görülmüştür. Adsorbsiyonun esasını yalnızca oksidatif reaksiyonların oluşturduğu, fenton oksidasyonunun KOI yükseltgenmesinden daha önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir (Solozhenko *et al.* 1995).

Tekstil endüstrisi atık sularının oksidasyonu ve koagülasyonu birlikte içeren fenton oksidasyonu ile arıtıldığı başka bir çalışmada düşük  $H_2O_2$  ve  $Fe^{+2}$  dozajlarında 5 dakikalık reaksiyon süresinde %90 boyar madde giderimi sağlanmıştır. Boyar maddenin temel olarak fenton oksidasyonu ile giderildiği görülmüştür. KOI öncelikle fenton koagülasyonu tarafından uzaklaştırılmıştır. Fenton proses ile demir koagülasyonu arasındaki renk uzaklaştırma etkinlik oranı 5.6 iken KOI için bu oran 1.2 bulunmuştur. Bu nedenle, tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında fenton oksidasyonunun metodunun KOI'den daha iyi olduğu tespit edilmiştir (Kang *et al.* 2001).

#### 2.2.4. UV ile Giderme

Son yıllarda özellikle organik maddelerin oksidasyonu için yeni yöntem ve uygulamalar geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin bir kısmı araştırma aşamasındadır. Bazıları ise küçük ölçeklerde uygulamaya konulmuştur. Bu oksidasyon yöntemlerinin önemli bir kısmı oksidanların UV ile birlikte uygulanmasına dayanmaktadır. UV ışınları tek başına kullanıldığında sınırlı bir oksidasyon gücüne sahiptir. UV'nin oksidan olarak bazı organik maddeler üzerine etkinliği bulunmaktadır. UV ile oksidasyonda metal tuzları katalizör olarak kullanılmaktadır. UV ışınlarının kuvvetli dezenfektan etkiye sahip olması ve dezenfeksiyon amacıyla UV teknolojisinin geliştirilmesi sonucu UV'nin oksidan olarak kullanımı konusundaki araştırmaları artırmıştır. UV bazı organik maddeleri moleküllerde bağ ayrılması ve serbest radikal oluşumu ile parçalar. Bundan başka hidrojenperoksitin UV ile birlikte kullanılması vardır. Hidrojen peroksitin UV ile ışınlaması foto-dekompozisyon ile önce çok kuvvetli bir oksidan olan OH radikali oluşturur. OH radikali klordan 2.05 kat, hidrojen peroksitten 1.58 kat ve ozondan 1.35 kat daha güçlüdür. Oksitleme etkisi pH'ye bağlıdır (Tünay 1996-b).

UV kaynağı olarak civa buharlı lambalar kullanıldığı gibi güneş ışığı da kullanılabilir. Güneş ışığının yere ulaşan UV kısmı 292 nm dir. UV kaynağı olarak güneş ışığının kullanıldığı bir çalışmada uçucu kül kullanılarak tekstil boyar maddelerinin arıtımı yapılmıştır. Uçucu kül üzerine boyar madde adsorpsiyonuna görünür güneş ışığının fotokatalitik etkisi araştırılmıştır. Ve kullanılan organik boyaların parçalanması üzerine güneş ışığının yardımcı bir etkisi olduğu tespit edilmiştir (Cahtterjee *et al.* 2001)

### 2.2.5. Biyolojik Arıtım

Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersiz olarak bilinmekteydi. Ancak boyar maddeleri parçalayabilen aerobik, anaerobik bakteri türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemler tekrar önem kazanmıştır (Banat vd 1996). Özellikle beyaz çürükçül küflerle (white-rot fungi) renk giderimi üzerine yapılan çalışmalardan yüksek verim elde edilmiştir (Kirby vd 1995, Knapp vd 1997, Kapdan vd 2000-a-b). Aktif çamur ünitesine toz aktif karbon (PAC) ilavesiyle renk, fenol ve krezol gibi aktif çamur sistemlerinde giderimi zor olan maddelerin arıtımında olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Xiaojian vd 1991, Marquez ve Costa 1996, Kapdan ve Kargı 2000). PAC-aktif çamur olarak isimlendirilen bu sistemde, toz aktif karbon ilavesiyle toksik ve biyolojik parçalanabilirliği az olan organik maddeler aktif karbon üzerinde adsorplanarak biyolojik sistemi etkilemeden giderilmektedir. Adsorplanan maddelerin sistem içerisindeki kalış süresi artarak bakteri tarafından biyodegradasyonu da sağlanmaktadır. Ancak toz aktif karbonun maliyetinin yüksek olmasından dolayı bu sistemin uygulanabilirliği tartışma konusudur. Ancak toz aktif karbon yerine daha ucuz adsorplayıcı maddelerin bulunması sistemin gelişimini sağlayacaktır (Kapdan ve Kargı 2000).

Kapdan ve Kargı (2000) tarafından yapılan adsorpsiyon çalışmasında tekstil boyar maddelerini parçalayabilen beyaz çürükçül küf, *C.versicolor* ve aktif çamur kültürleri kullanılarak odun kültü ilavesiyle aktif çamur ünitesinde renk giderimi amaçlanmıştır. Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi kullanılarak çamur yaşı, boyar madde ve adsorplayıcı derişimi gibi işletim parametrelerinin renk giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

### 2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir çözültiden belirli maddeleri uzaklaştırmak amacıyla bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren maddelerin kullanılması işlemidir. Adsorpsiyon, göz önüne alınan bir maddenin bir yüzey veya ara yüzeydeki konsantrasyonunda bulkteki (fazın bütününde) konsantrasyonuna göre meydana gelen artış olarak da tarif edilebilir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere başlıca iki tip adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorpsiyonda tanecikler katı yüzeyine zayıf Wander Walls kuvvetleriyle tutunurlar. Adsorpsiyon dengesine çok hızlı erişilir ve adsorpsiyon geri dönüşümlüdür. Yani sıcaklık artışı desorpsiyona neden olur. Fiziksel adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi sıfırdır. Bu sebeple bu tip bir adsorpsiyon çok düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyonda ise tanecikler katı yüzeyine çok kuvvetli spesifik bağlarla tutunurlar. Adsorpsiyon geri dönüşümsüzdür. Yani sıcaklık artışı daha ileri adsorpsiyonlara sebep olur. Bu tip bir adsorpsiyon genellikle yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir. Bu tip adsorpsiyonda bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (150-500kJ/mol). Bu yüzden kimyasal adsorpsiyon genellikle çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir (Gürses 1999). Çevre mühendisliği uygulamalarında daha çok fiziksel adsorpsiyon kullanılır (Keskinler vd 1994).

#### 2.3.1. Aktif Karbon ile Adsorpsiyon

Aktif karbon, organik maddelerin moleküler adsorpsiyonu için büyük bir kapasiteye sahiptir. Aktif karbon belirli karbonlu maddelerin dehidrosyon, karbonizasyon aktivasyonu olarak adlandırılan bir seri işleme maruz bırakılmalarıyla üretilir. Bu prosesler, ham maddelerdeki safsızlıkları parçalayarak azaltır ve birim hacim başına son derece yüksek yüzey alanına sahip bir yapıya kavuşturur. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için, büyük yüzey/hacim oranı bir adsorplayıcı için önemli bir özelliktir. Aktif karbon bu özelliği gösteren önemli maddeler arasında olup, su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Keskinler vd 1994).

Aktif karbon, kömür, hindistan cevizi kabuğu, odun testere talaşı, linyit, petrol kökenli atıklar ve bataklık çamuru gibi çok farklı yapılardaki karbonlu maddelerden üretilmektedir. Üretimde ilk aşama olan dehidrotasyonda; fazla suyu uzaklaştırmak amacıyla ham madde 170°C'ye kadar ısıtılır. Dehidrotasyonu takiben, 400-600°C'de havasız bir ortamda karbonizasyon işlemi yapılır. Karbonizasyon işleminde; katran ve metanol gibi safsızlıklar uzaklaştırılır ve maddenin yeniden yapılanması sağlanır. Uçucu bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması, maddenin içinde gözenekli yapı oluşmasını sağlar (Keskinler vd 1994).

Yüzey alanı karbonizasyon sırasında oluşmaya başladığı halde kömürleşmiş olan maddenin gözenekleri içerisinde yanma sırasında oluşan ve işe yaramayan artıkların olmasından dolayı nispeten zayıf bir adsorpsiyon gücüne sahiptir. Karbonizasyonda oluşan ve gözenekleri tıkararak faydalı yüzey alanını sınırlandıran safsızlıkların uzaklaştırılması ve mevcut gözeneklerin daha fazla genişletilmesi için aktivasyon işlemi denilen üçüncü ve son aşama ile aktif karbon üretimi tamamlanır. Son aşamada safsızlıkların yakılarak uzaklaştırılması için CO<sub>2</sub>, hava ve su buharından oluşan ortamın sıcaklığı 750-950°C'ye kadar çıkartılır ve proses tamamlanır (Keskinler vd 1994).

Aktif karbon atıksu arıtımında çok etkin bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına rağmen elde edilmesi bu kadar zor ve pahalı, geri kazanılması ise çok az olan bir madde olduğu için yerine, kolaylıkla bulunabilen, ucuz ve geri kazanılması önemli olmayan alternatif adsorplayıcı maddeler üzerine yapılan çalışmalara ağırlık verilmiştir.

#### **2.3.1.1. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Renk Giderimi Üzerine Yapılmış Çalışmalar**

Aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonu yapan Dai (1994), kationik boyalar (metil green ve metil violet) ile aktif karbon yüzeyi arasındaki elektrostatik çekimin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu tespit etmiştir. Adsorpsiyon prosesi üzerinde bazı boyar maddelerin pH'sinin büyük bir etkiye sahip olduğunu göz önünde bulundurarak, aktif karbonun zeta potansiyelinin prosese etkisini



incelemiştir. Sonuçta, çözelti pH'sinin  $pH_{zpc}$  (karbonun zeta potansiyel pH'si)'den büyük olduğu durumlarda aktif karbon yüzeyinin katyonik boyaları adsorplamada etkin olduğu görülmüştür.

Walker ve Weatherley (1998), aktif karbonu adsorplayıcı olarak kullanıp asit boyalarının arıtımı yapmışlardır. Kullanılan boyalar di-azo yapısında olduğu ve asit fonksiyonel gruplar içerdiği için diğer adsorplayıcı maddelerle arıtımının zor olduğu görülmüştür. Bu yüzden etkin bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olan granüler aktif karbon seçilerek sabit yataklı aktif karbon kolonlarında adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçta düşük lineer akış hızı ve iyi bir adsorplayıcı partikül boyutuyla başlangıç boya konsantrasyonu istenilen seviyeye düşürüleceği belirlenmiştir.

Marquez ve Costa (1997)'nin yaptığı bir çalışmada tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonu için aktif çamurla birlikte toz aktif karbon kullanılmıştır. Böylelikle biyolojik olarak parçalanabilir moleküllerin aktif çamur tarafından arıtımının yapılması sağlanmıştır. Sonuçta toz karbon-aktif çamur prosesinin boyar madde moleküllerini adsorpladığı görülmüştür.

### 2.3.2. Uçucu Kül ile Adsorpsiyon

Uçucu kül, endüstride yakıt olarak kullanılmayan toz halinde veya öğütülmüş taş kömürü veya linyit kömürünün yüksek sıcaklıklarda yanması sonucunda oluşan ve baca gazları ile sürüklenen toz halinde bir yanma kalıntısıdır. Kömürün 1100-1600°C'deki fırına püskürtülmesi sonucu çok ince toz halindeki parçalar baca çekişi ile yukarı alınmakta ve burada birdenbire soğuyarak puzolanik bir özellik kazanmaktadırlar. İnceliklerine ve elektriksel yüklerine göre çeşitli elektrofiltrelerde toplanan ve incelikleri 1-100 mikron arasında değişen bu küllere uçucu kül adı verilmektedir (Sönmez ve Öneş 1996).

Çeşitli uçucu küller üzerinde yapılan çalışmalar, küllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini genel olarak şu şekilde belirtmiştir:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  ve  $SO_3$ . Ancak uçucu külün niteliği, kimyasal ve fiziksel özellikleri kömür yatağına, yakılış

düzen ve yöntemlerine, kazanın yüküne ve kül toplama sistemine bağlı olarak büyük değişiklikler gösterebilmektedir. Belirli cinste kömür yakan ve sabit şartlar altında çalışan bir santralden elde edilen küllerin özellikleri genellikle sabit kalmaktadır (Gül ve Yıldız 1996).

Ülkemizdeki linyitlerin kükürt ve kül içeriklerinin yüksek olması nedeniyle büyük miktarlarda linyit kömürü tüketen termik santrallerin kirletici emisyonları da çok yüksek çıkmakta ve çevreye verdikleri zarar da buna bağlı olarak artmaktadır (Sönmez ve Öneş 1996).

Bir termik santral atığı ve çevreye son derece zararlı, yok edilmeyen bir kirletici olarak uçucu kül ülkemizde sayıları giderek artan termik santrallerde her yıl milyonlarca ton üretilmektedir. Bunların değerlendirilmesi ve çevre kirliliğinin önüne geçilmesi için uçucu kül son yıllarda betona katkı maddesi sağlamak amacıyla yapıdan atıksu arıtımına kadar birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır (Sönmez ve Öneş 1996).

Uçucu kül ile yapılan çalışmalar daha çok metal giderimi üzerinde olmuştur. Bunun sebebi uçucu külün alkalilik özelliğinden dolayı metalleri hidroksitleri halinde çöktürmesinden kaynaklanmaktadır (Boybay vd 1989). Literatürlerde uçucu kül ile renk giderimi üzerine yapılmış çok az çalışma bulunmaktadır. Ve son yıllarda hem iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu için hem de düşük maliyetle bol miktarlarda elde edilebilir olduğu için atıksu adsorpsiyonunda en çok kullanılan adsorplayıcı olmuştur.

Uçucu kül atıksu arıtımında birçok maddenin giderilmesinde kullanılmıştır. Uçucu külün adsorplayıcı olarak kullanıldığı bir çalışmada metal endüstrisi atıksularından kadmiyum ve bakır giderilmiştir. Sonuç olarak uçucu kül alkali özelliğe sahip olduğundan metalleri hidroksitleri halinde adsorpladığı görülmüştür. Uçucu külün içeriğindeki alüminyum, silika, demir oksit ve kalsiyum oksitler atıksuyu nötralize etmiştir (Ayala *et al.* 1998).



Uçucu külün adsorplayıcı olarak kullanıldığı çalışmaların birinde atık sulardan fenol ve krezol giderimi yapılmıştır. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun ve temas süresinin adsorpsiyon prosesi üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak uçucu külün bu maddeleri adsorplama kapasitesinin yüksek olduğu, dengeye ulaşmak için gerekli temas süresinin aktif karbondan daha yüksek olduğu görülmüştür (Kumar *et al.* 1987).

Yine adsorplayıcı olarak uçucu külün kullanıldığı bir çalışmada endüstriyel atıksularda bulunan ve EPA'nın kirletici listelerinde ilk sırayı alan organik bir madde olan o-xylene giderilmiştir. Sonuçta uçucu külün o-xylene'i adsorplama veriminin yüksek olduğu görülmüştür. Uçucu külün organik içeriğinin bu adsorpsiyon prosesindeki rolünün büyük olduğu, organik içeriğin artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür (Banerjee *et al.* 1997).

#### **2.3.2.1. Uçucu Kül ile Renk Giderimi Üzerine Yapılmış Adsorpsiyon Çalışmaları**

Uçucu kül kullanılarak yapılan bir adsorpsiyon çalışmasında boyar madde (thionine, eosin Y ve rhodamine B) görünür ışık altında giderilmeye çalışılmıştır. UV kaynağı olarak 50 W tungsten lamba seçilmiştir. Reaksiyonlarda katalizör olarak görev yapan etkin madde uçucu külde bulunan Fe(III) iyonları olmuştur. Bu demir iyonları görünür ışık altında  $O_2^-/HO_2$  radikalleri oluşturmuşlardır. Bu radikaller ise boyar maddeyi oksitleyerek zararsız yan ürünlere dönüştürmüştür. Sonuç olarak bu adsorpsiyon olayında, uçucu külün adsorplayıcılığının yanı sıra güneş ışığının fotokatalizleme reaksiyonları da etkili olmuştur ve adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir (Chatterjee *et al.* 2001).

#### **2.3.3. Diğer Adsorplayıcı Maddeler ile Adsorpsiyon**

Bu adsorplayıcı maddelerin en önemli özellikleri ya başka bir endüstri atığı olması ya da doğada kolaylıkla ve bol miktarda bulunabilen adsorplayıcı maddeler olmasıdır. Bunlardan bazıları; bu çalışmada da kullanılan uçucu baca külü (Banerjee *et al.* 1996, Chatterjee *et al.* 2001), ağaç materyaller (McKay and Poots 1980), toprak türleri (Jhonson 1990), kil (Gupta *et al.* 1992), aktifleştirilmiş çamur (Xiaojian *et al.* 1991,

Navasivayam and Arasi 1992, Kapdan ve Kargı 2000, Kapdan *et al.* 2000-b), portakal kabuğu (Sivaraj *et al.* 2001, Namasivayam *et al.* 1996), elma posası ve buğday samanı (Robinson *et al.* 2001), hurma ağacı özü (Nassar and Magdy 1997) gibi çeşitli bitki özleri (Namasivayam and Kanchana 1993), biosorbentler (Wu *et al.* 2001) ve daha bir çok özel adsorplayıcı maddelerdir. Bazı araştırmalarda bu materyallerin bir veya bir kaç bir arada kullanılarak en etkin adsorplayıcı madde tespit edilmeye çalışılmıştır.

### 2.3.3.1. Diğer Adsorplayıcı Maddelerle Yapılmış Renk Giderme Çalışmaları

Portakal kabuğunun adsorplayıcı olarak kullanıldığı bir çalışmada asit boyar maddelerden Asit Violet 17 giderilmeye çalışılmıştır.  $\text{pH}=6.3$  'te adsorpsiyon kapasitesi 19.88 mg/g olarak ölçülmüştür. Denge zamanı 80 dakika olarak belirlenmiştir. Maksimum giderim 10 mg/L boyar madde konsantrasyonu, 600 mg/50 ml adsorplayıcı madde dozu ve  $\text{pH}=2.0$  'de %87 olarak belirlemiştir. Adsorpsiyonun artan pH ile arttığı görülmüştür. Sulu ortamda pH 10 'da %60 desorpsiyona ulaşılmıştır (Sivaraj *et al.* 2001).

Robinson *et al.* (2001), tekstil boyar maddelerinin arıtıldığı çalışmalarında adsorplayıcı madde olarak düşük maliyetli, kolay bulunabilir ve yenilenebilir biyoadsorplayıcılar olan buğday samanı ve elma posası kullanmışlardır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça samanın adsorplama kapasitesi artmıştır. Boyar madde giderim yüzdesi düşük konsantrasyonlarda daha az olmuştur. Elma posası için adsorplama kapasitesinin artan başlangıç konsantrasyonu ile azaldığı görülmüştür. Ayrıca partikül çapı ne olursa olsun elma posasının her gram substrat başına buğday samanından daha fazla boyar madde giderdiği ve boyar madde giderim hızının daha yüksek olduğu görülmüştür.

Namasivayam and Arasi (1997), yaptıkları çalışmada boksit endüstrisinin bir yan ürünü olan atık kırmızı çamur adsorplayıcı madde olarak kullanılmış ve Congo Red boyar maddesi giderilmiştir. Atık çamurun adsorplama kapasitesi 4.05 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca temas süresinin, konsantrasyonun ve de pH'nin adsorplama kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Boyar madde konsantrasyonu arttıkça boyar madde adsorpsiyonunun dengeye ulaşması azalmıştır. Denge zamanı tüm boyar madde

konsantrasyonları için 90 dakika olarak belirlenmiştir. Boyar madde çözeltisinin başlangıç pH değeri arttıkça uzaklaştırma yüzdesi büyük oranda azalmıştır.

El Zawahry and Kamel (2001)'in suda yaşayan bir bitki olan *Eichhornia Crassipes*'i adsorplayıcı madde olarak seçip azo, reaktif ve antrakinon boyalarının adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sonuçta, bu maddenin boyar maddeleri uzaklaştırmada iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Ortam pH'sinin adsorpsiyon üzerinde baskın bir rol oynadığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon parametrelerinin Freundlich ve Langmuir izotermine uygunluğu kontrol edilmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda ise denge değerlerinin Freundlich adsorpsiyon izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir.

Chitosan adında özel bir biosorbent (Mucorales olarak adlandırılan, bazı mantarların hücre çeperinde bulunan asetaldehit glikozamin biopolimer) kullanılarak renk ve bazı metal iyonlarının giderimi üzerinde çalışılmıştır. Bu biosorbentin yapısında bulundurduğu amino ( $\text{NH}_2$ ) ve hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) grupları sayesinde etkin bir adsorplayıcı kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon deneyleri EDTA, sitrik asit ve tartarik asit varlığında yapılmıştır. Sonuçta bu biosorbentin aktif karbona göre daha ekonomik ve etkin bir adsorplayıcı olduğu bulunmuştur (Wu *et al.* 2001)

Khatti and Singh (2000), çalışmalarında adsorplayıcı olarak Neem talaşı kullanarak boyar madde (Crystal Violet, Methylene Blue, Malachite Green ve Rhodamine B) gidermişlerdir. Hem asidik hem de bazik boyaların adsorplanma kapasitesi ölçülerek Neem talaşının bazik boyaları gidermede daha etkili olduğu bulunmuştur. Çalışmalarda sıcaklığın, pH'nin, partikül çapının, başlangıç zamanının ve başlangıç konsantrasyonunun adsorplama kapasitesi üzerinde etkileri incelenmiştir. Sıcaklık  $30^\circ\text{C}$ , pH=7.2 ve boyar madde konsantrasyonu 6 mg/L'den 12 mg/L'ye artırıldığında Crystal Violet'in giderilme verimi %91.56'dan %78.94'e düşerken; Malachite Green'in giderilme verimi %84.93'den %71.25'e düşmüştür. Diğer boyar maddelerinde giderme verimleri artan boyar madde konsantrasyonuyla azalmıştır. Azalan partikül çapıyla, azalan boya konsantrasyonuyla, artan sıcaklıkla ( $25^\circ\text{C}$ 'den  $40^\circ\text{C}$ 'ye kadar) ve artan pH ile (4.2'den 7.2'ye kadar) adsorpsiyon veriminde artış görülmüştür.

Al-Qodah (2000), SOA olarak adlandırılan petrolün enerji amaçlı yakılmasından sonra geriye kalan inorganik atıklardan oluşan maddeyi adsorplayıcı olarak kullanmıştır. Petrol yakıldıktan sonra geriye kalan bu inorganik atıklar Ca, Al, Fe, Si, K, Mg ve Na bileşikleri içermektedir. Ayrıca petrol yüksek sıcaklıklarda yandığı için bu inorganik atık porlu yüzeye sahip olmaktadır. Bu porlu yüzeylerin ise adsorpsiyon verimini artırdığı gözlemlenmiştir. Sonuçta SOA'nın renk gideriminde potansiyel bir adsorplayıcı olacağı bulunmuştur. Ayrıca artan başlangıç konsantrasyonuyla, artan adsorplayıcı dozu ile ve artan sıcaklıkla adsorpsiyon hızının arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi bu çalışmada incelenmemiştir.

## 2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon prosesini açıklamak için kullanılır ve deneysel sonuçlara dayandırılır. Birim adsorplayıcı maddenin adsorpladığı kirletici miktarıyla, o kirleticinin denge konsantrasyonunun ilişkilerini açıklar. Bu şekilde izotermi adsorpsiyon mekanizması ve adsorplayıcı madde-adsorplanan madde hakkında bilgi almak mümkün olur. Bu amaçla kullanılan başlıca izotermi, Langmuir ve Freundlich izotermi (Şengül ve Küçükgül 1990).

### 2.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$X/M = q_e = a \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (2.1)$$

$q_e$ , Adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g),

$X$ , Adsorplanan maddenin kütlesi (mg/L),

$M$ , Adsorplayıcının kütlesi (g/L),

$C_e$ , Çözünenin denge konsantrasyonu (mg/L),

$b$ , Deneysel sabit,

$a$ , Tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarını gösteren sabiti (mg/g) ifade eder.

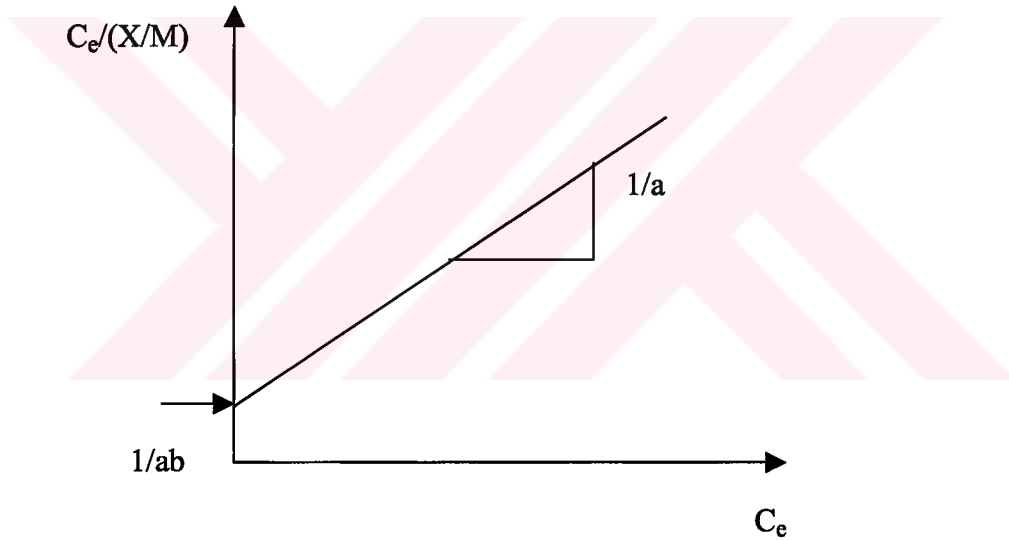
Langmuir izoterminin çıkartılmasında aşağıdaki kabuller yapılmıştır:

- 1- Adsorpsiyon için adsorplayıcının yüzeyindeki kullanılabilir alan sınırlıdır.
- 2- Adsorplanan madde tek bir tabaka şeklinde adsorplanmaktadır.
- 3- Adsorpsiyon olayı tersinirdir ve bir denge durumu (adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının bir birine eşit olma halı)elde edilmektedir.

Aşağıdaki ifade izotermin lineerize edilmiş halidir:

$$C_e/q_e = C_e/(X/M) = (1/a)(C_e) + 1/ab \quad (2.2)$$

Şekil (2.1)'de ise bu ifadenin grafiksel hali görülmektedir.  $C_e$ 'ye karşı  $/(X/M)$  değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla a ve b sabitleri bulunur.



Şekil 2.1. Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusal şekli

#### 2.4.2. Freundlich İzotermi

Bu izoterm çözünen madde konsantrasyonunun sınırlı olduğu değerlerde adsorpsiyonu açıklamaktadır. Freundlich izotermi şu şekilde ifade edilir:

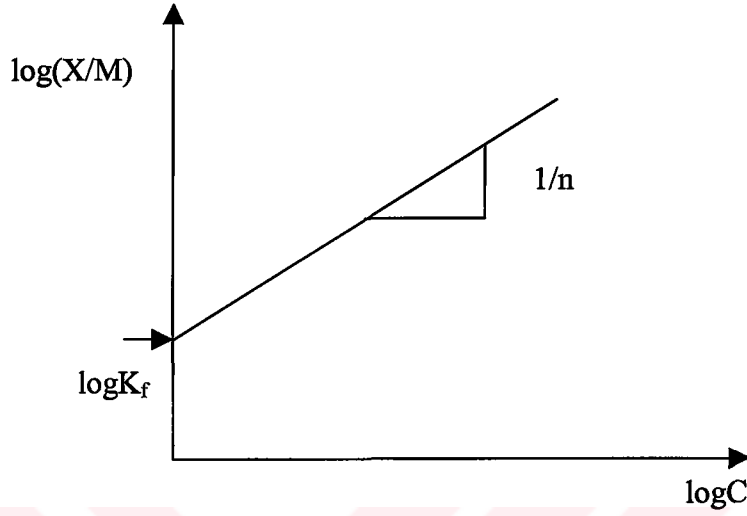
$$q_e = X/M = K_f \cdot C^{1/n} \quad (2.3)$$

$K_f$ , Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit

$n$ , Adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit

Freundlich bağıntısının lineerize edilmesi ile aşağıdaki eşitlik oluşur:

$$\log(X/M) = \log K_f + 1/n(\log C_e) \quad (2.4)$$



Şekil 2.2. Freundlich izoterminin doğrusal şekli

## 2.5. Adsorpsiyon Dinamiği

Adsorpsiyon hızları zamanın bir fonksiyonu olarak adsorplanan madde ve adsorplayan maddenin konsantrasyonundaki değişimin belirlenmesiyle ölçülür.

### 2.5.1. Hız Sabiti

Adsorplayıcı madde üzerine adsorplanan maddenin hız sabiti Lagergren eşitliği ile açıklanmaktadır. Bu eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - [k_{ad}/2.303]t \quad (2.5)$$

$q_e$ , Denge anında adsorplayıcının birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı (kg/kg),

$q$ , Adsorplayıcının herhangi bir  $t$  anında birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

$k_{ad}$ , Adsorpsiyonun denge hız sabiti (zaman<sup>-1</sup>)

Bu ifade yardımıyla zamana karşı adsorplanan maddelerin miktarları grafiğe aktarılırsa grafiğin eğiminden adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ad}$ ) hesaplanabilir (Gupta *et al.* 1992).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Adsorplayıcı malzeme olarak, uçucu kül ve aktif karbon kullanılmıştır. Uçucu küller, Afşin-Elbistan Termik Santralinden ve Soma Termik Santralinden temin edilmiştir. Bu küllerin yüzey alanları Quantasorb Yüzey Alan Analizatörü (Model QS – 17) ile belirlenmiştir (çizelge 3.1). Ayrıca uçucu küllerin karakteristiği x-ray difraktometresinde belirlenmiştir (ek 1).

**Çizelge 3.1.** Uçucu küllerin yüzey alanları

| Uçucu kül                                      | Yüzey alanı<br>m <sup>2</sup> /g |
|------------------------------------------------|----------------------------------|
| Afşin Elbistan Termik Santrali uçucu baca külü | 3.55                             |
| Soma Termik Santrali uçucu baca külü           | 5.35                             |

Diğer adsorplayıcı madde Merck kalitesinde toz aktif karbondur.

Renkli sulu çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan boyar maddeler Chemactive D Black N ve Chemazol Black B Dizdar Tekstil (Bursa)'den temin edilmiştir.

Çalışmalarda pH ayarlamaları NaOH (Merck) ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck) kullanılmıştır.

#### 3.2. Deneysel Yöntem ve Analizler

##### 3.2.1. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon denemeleri kesikli çalışan bir sistemde sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar şu sıralamada gerçekleştirilmiştir.

- 1- Öncelikle her iki boyar maddeden 1000 mg/L'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır.

- 2- Daha sonra sistemin optimum karıştırma hızını belirlemek amacıyla 50 mg/L'lik Chemazol Black B çözeltisine 10 g/L Soma uçucu külü atılarak, 100 ml'lik çalışma hacmine sahip, 250 ml'lik şilifli erlenlerin kullanıldığı sabit sıcaklık ve karıştırma hızlarında çalışabilen Thermolyn ROSI 1000 marka çalkalayıcıda adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. En uygun karıştırma hızı 200 rpm olarak tespit edildikten sonra çalışmalar bu karıştırma hızında ve 20°C sabit sıcaklıkta sürdürülmüştür.
- 3- Adsorpsiyon denemeleri değişik deneysel şartlar açısından irdelenmiştir. Uçucu küllerin ve aktif karbonun boyar maddeyi adsorplamada optimum dozunu belirlemek için yine aynı sistemde farklı adsorplayıcı madde dozları denenerek (aktif karbon için 0.5, 1, 2 ve 5 g/L; uçucu küller için 2.5, 5, 10 ve 15 g/L) adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür.
- 4- Her iki boyar maddenin adsorplanma kapasiteleri farklı başlangıç konstrasyonlarında da incelenmiştir. Bunun için boyar maddelerden 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L aralığında bir seri numuneler hazırlanmıştır. Optimum karıştırma hızında, optimum dozda ve sabit sıcaklıkta aynı sistemde denemeler sürdürülmüştür.
- 5- Son olarak adsorpsiyonun farklı pH'lerdeki değişimini görmek amacıyla boyar maddelerden pH=1-8 aralığında numuneler hazırlanmıştır ve farklı pH'lerde boyar maddelerin adsorplanma verimleri incelenmiştir.

### 3.2.2. Analizler

- 1- Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler Whatman GF/A filtre kağıdından süzölmüştür.
- 2- Süzöntüde renk analizi yapılabilmesi için önce her iki boyar maddenin etkin dalga boyları tespit edilmiştir. Her bir boyadan 1000 mg/L'lik stok çözelti hazırlanarak, bu çözeltilerden belirli oranlarda seyreltme yapılmış ve geniş bir standart aralığı oluşturulmuştur.
- 3- Bu standartlar ile spektrofotometrede pik taraması yapılmış ve boyar maddelerin dalga boyları belirlenmiştir. Süzöntüde renk analizleri boyar maddelerin dalga



boylarına göre UV-160A Shimadzu marka spektrofotometrede yapılmıştır (çizelge 3.2).

**Çizelge 3.2.** Boyar maddelerin etkili dalga boyları

| Boyar madde          | Etkin Dalga Boyları |
|----------------------|---------------------|
| Chemactive D Black N | 600 nm              |
| Chemazol Black B     | 598 nm              |

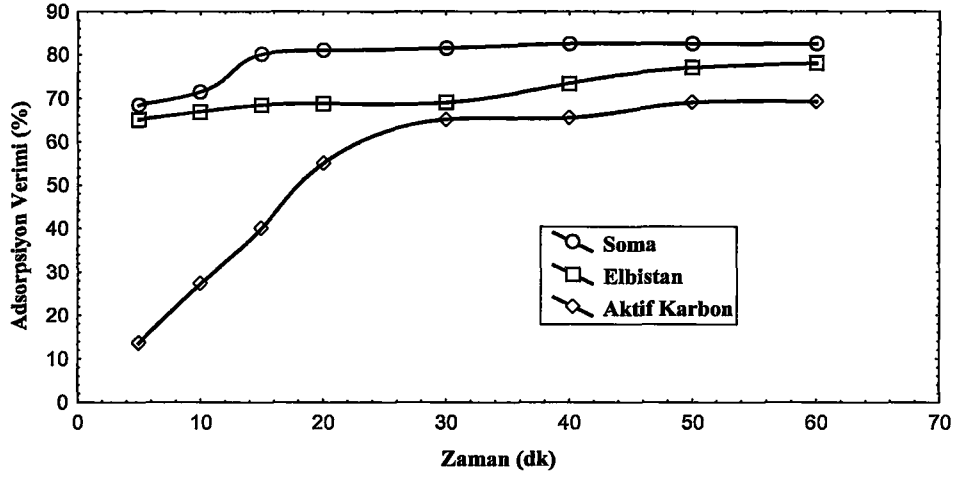
#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada, aktif karbon ve termik santrallerden çıkan bir atık olan uçucu kül adsorplayıcı madde olarak seçilerek, tekstil atıksularında bulunan boyar maddelerin giderimi ve adsorplayıcıların adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon denemelerinde boyar maddelerin sulu ortamdan gideriminde adsorpsiyonun süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, karıştırma hızı, adsorplayıcı madde dozu ve pH'ye bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Deneysel sonuçların Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır. Buna ilaveten Lagergren eşitliğine göre adsorpsiyon hız sabitleri tespit edilmiştir.

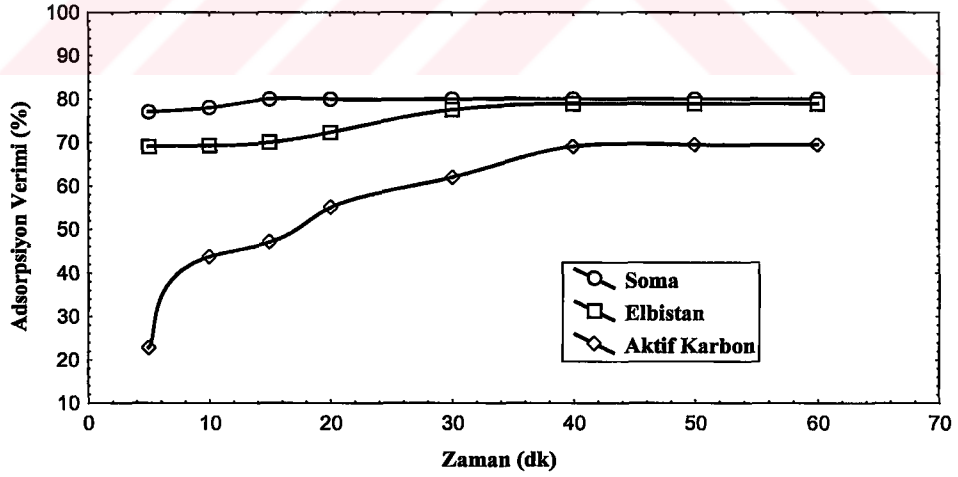
##### 4.1. Çalışma Süresi ve Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Boyar maddeler Chemazol Black B ve Chemactive D Black N'in adsorpsiyonlarında sürenin etkisini araştırmak ve adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek seviyede bulunduğu alıkonma süresinin belirlemek amacıyla 120 dakika süreyle ön denemeler yapılmıştır. Uçucu küller ve aktif karbonla yapılan tüm ön denemelerde genellikle 30. ve 40. dakikalardan itibaren tam bir dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. Aynı ön denemelerde 60. ve 70. dakikalardan sonra dengenin bozulduğu desorpsiyona doğru ilerleyişin olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle ön denemelerden hareketle daha sonraki adsorpsiyon deneylerinde çalışma süresi 60 dakika olarak seçilmiştir.

Zamana karşı adsorpsiyonun değişimini belirlemek amacıyla başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan Chemactive D Black N ve Chemazol Black B çözeltileri hazırlanmıştır. 60 dakikalık alıkonma süresinde belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak renk konsantrasyonları ölçülmüştür. Zamana karşı Chemactive D Black N ve Chemazol Black B boyar maddelerinin adsorplayıcılar tarafından giderilme verimleri sırasıyla şekil 4.1 ve şekil 4.2'de verilmiştir.



**Şekil 4.1.** Zamana karşı adsorpsiyon veriminin incelenmesi ve çalışma süresinin belirlenmesi (Chemactive D Black N, aktif karbon için  $M=1$  g/L, uçucu küller için  $M=10$  g/L)



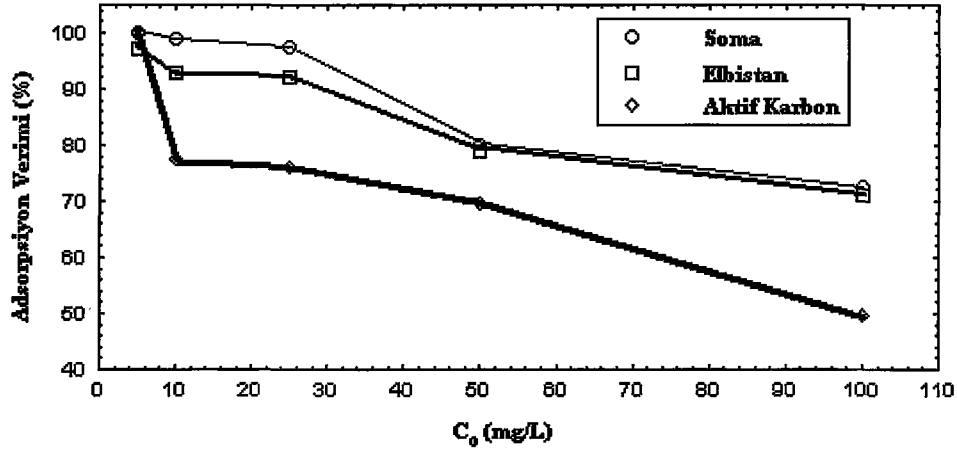
**Şekil 4.2.** Zamana karşı adsorpsiyon veriminin incelenmesi ve çalışma süresinin belirlenmesi (Chemazol Black B, aktif karbon için  $M=1$  g/L, uçucu küller için  $M=10$  g/L)

Şekil 4.1 ve 4.2'den de görüldüğü gibi her iki boyar maddenin uçucu kül üzerine adsorpsiyonunun büyük bir kısmı ilk 5 dakikada meydana gelmiştir. Zamanla adsorpsiyon

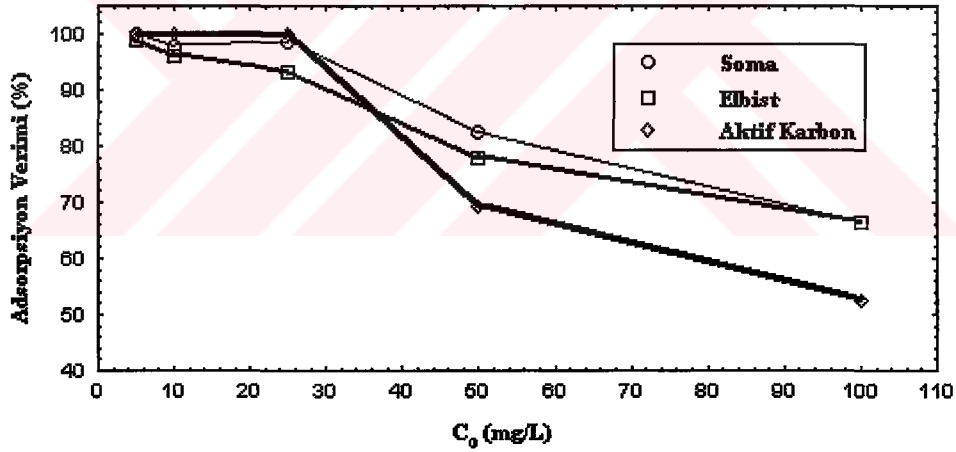
hızının yavaşlayarak azaldığı ve dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Her iki boyar maddenin Soma uçucu külü üzerine adsorpsiyonunda 15. dakikadan sonra tam bir dengeye ulaşma söz konusu iken, Elbistan uçucu külünün boyar maddeleri adsorplaması daha uzun sürmüştür: Chemazol Black B'yi adsorplaması 30. dakikaya kadar; Chemactive D Black N'i adsorplaması 50. dakikaya kadar sürmüştür. Aktif karbon adsorpsiyonu ise hemen meydana gelmemiştir. Aktif karbonun Chemactive D Black N adsorpsiyonunda 30. dakikadan itibaren dengeye ulaştığı gözlenirken (şekil 4.1), Chemazol Black B adsorpsiyonunda 40. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir (şekil 4.2).

Başlangıç kirletici derişimlerinin denge zamanına ait adsorpsiyon verimleri ise Chemazol Black B için şekil 4.3 ve Chemactive D Black N için şekil 4.4'te gösterilmiştir. Soma uçucu külü Chemazol Black B'nin düşük başlangıç konsantrasyonlarında hemen hemen (5 ve 10 mg/L'de) %100 adsorplama kapasitesine sahip olmuştur. Elbistan uçucu külü ise Chemazol Black B'yi Soma uçucu külünden daha az adsorplayarak, 5 mg/L'de %97 ve 10 mg/L'de %93 verime sahip olmuştur. Aktif karbon ile yapılan çalışmalarda ise Chemazol Black B'nin 5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %100 giderme verimi elde edilirken, 10 mg/L'de bu verim %77.6'ya düşmüştür (şekil 4.3). Yüksek başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında ise örneğin; 100 mg/L'de Soma uçucu külünün Chemazol Black B'yi adsorplama verimi (boyar maddenin kendi pH'sinde) %72.62 olurken, Elbistan uçucu külünün adsorplama verimi %71.21'de kalmıştır. Bunu en az adsorplama verimiyle %49.6 ile aktif karbon izlemiştir (şekil 4.3).

Diğer boyar madde yani Chemactive D Black N'de durum farklı olmaktadır. Aktif karbon ve Soma uçucu külü düşük başlangıç Chemactive D Black N konsantrasyonlarında (boyar maddenin kendi pH'sinde) yani 5 mg/L'de yaklaşık %100 adsorplama kapasitesi gösterirken, %99 giderme verimiyle Elbistan uçucu külü bunlardan daha az adsorplama kapasitesine sahip olmuştur. Yüksek başlangıç Chemactive D Black N konsantrasyonlarında yani 100 mg/L'de uçucu küllerin her ikisi de yaklaşık %66.3 giderme verimleriyle hemen hemen eşit adsorplama kapasitesine sahip olurken, aktif karbon %52.6 giderme verimi göstermiştir (şekil 4.4).



**Şekil 4.3.** Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Chemazol Black B, aktif karbon için M=1 g/L, uçucu küller için M=10 g/L)



**Şekil 4.4.** Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Chemactive D Black N, aktif karbon için M=1 g/L, uçucu küller için M=10 g/L)

Şekil 4.3 ve şekil 4.4'ten yola çıkarak uçucu küllerin her ikisinin de Chemazol Black B'yi Chemactive D Black N'den daha iyi adsorpladığı gözlenmiştir. Aktif karbonun ise Chemactive D Black N'i Chemazol Black B'den daha iyi adsorpladığı gözlenmiştir. Genel olarak boyar maddelerin her ikisinin de başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla, kullanılan adsorbentten bağımsız olarak adsorplanma kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. Ancak dengede birim adsorbent başına adsorplanan kirletici

miktarları ( $q_e$ ) başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artışıyla artmıştır. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında denge zamanında birim adsorplayıcı başına adsorplanan boyar madde miktarları çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında adsorpsiyonunda adsorplayıcılar bazında elde edilen denge değerleri

|                             | $C_0$<br>(mg/L) | Aktif Karbon        | Uçucu Kül Soma      | Uçucu Kül Elbistan  |
|-----------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                             |                 | $q_e=X/M$<br>(mg/g) | $q_e=X/M$<br>(mg/g) | $q_e=X/M$<br>(mg/g) |
| <b>Chemazol Black B</b>     | 5               | 5.00                | 0.50                | 0.48                |
|                             | 10              | 7.76                | 0.99                | 0.93                |
|                             | 25              | 19.03               | 2.44                | 2.31                |
|                             | 50              | 34.75               | 4.00                | 3.95                |
|                             | 100             | 49.60               | 7.26                | 7.12                |
| <b>Chemactive D Black N</b> | 5               | 5.00                | 0.50                | 0.49                |
|                             | 10              | 10.00               | 0.98                | 0.96                |
|                             | 25              | 25.00               | 2.46                | 2.32                |
|                             | 50              | 34.60               | 4.12                | 3.90                |
|                             | 100             | 52.60               | 6.63                | 6.63                |

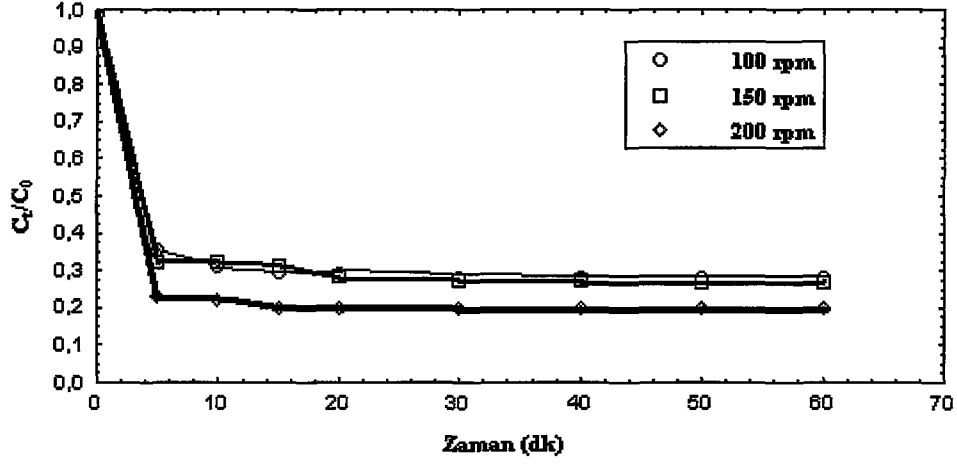
Çizelge 4.1’den görüldüğü gibi her iki boyar maddenin 100 mg/L’lik başlangıç konsantrasyonlarında aktif karbon üzerine adsorpsiyon verimi düşük olmasına rağmen, aktif karbonun sahip olduğu geniş yüzeyden dolayı 1 gram aktif karbon başına adsorplanan boyar madde miktarı yüksek olmaktadır. 100 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip Chemazol Black B için  $q_e$  değeri 49.6 dır. Yani 1 gram aktif karbonun adsorpladığı boyar madde 49.6 mg dır. Aynı şekilde Chemactive D Black N için bu değer 52.6 dır. Bu sonuçtan yola çıkarak Chemactive D Black N’in aktif karbonun üzerine daha iyi adsorplandığı tespit edilmiştir.

Uçucu küller için  $q_e$  değerlerine bakıldığında adsorpsiyon verimlerinin aktif karbondan yüksek olmasına rağmen 1 gram uçucu kül başına adsorplanan boyar madde miktarı aktif karbondan çok çok düşük olmaktadır. Bunun için kullanılan uçucu kül miktarları

da fazla olmaktadır. Uçucu küller kendi aralarında kıyaslandığında ise Soma uçucu külünün yüzey alanı Elbistan uçucu külünden yüksek olduğu için Soma uçucu külünün  $q_e$  değeri daha büyük olmaktadır. 100 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip Chemazol Black B'nin Soma uçucu külü üzerine adsorpsiyonunda  $q_e$  değeri 7.26 iken, bu değer Elbistan uçucu külü için 7.12'dir (Aynı şartlar için Chemactive D Black N'nin  $q_e$  değeri 6.63'tür). Böylelikle uçucu küllerin Chemazol Black B'yi Chemactive D Black N'den daha fazla adsorpladığı görülmüştür (çizelge 4.1).

#### 4.2. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızı, sistem verimi üzerinde etkili olan önemli parametrelerden biridir. Kesikli adsorpsiyonda, yüksek verim için adsorplanacak maddenin adsorplayıcı ile en etkin şekilde temasının sağlanması istenir. Düşük karıştırma hızlarında adsorplayıcının dibe çökmesi veya çok yüksek hızlarda, stabilitenin bozulması istenmeyen durumlardır. Bu nedenlerle uygun karıştırma hızının belirlenmesi gerekir. Pratikte karıştırma hızı enerji maliyeti açısından da önemlidir. Optimum karıştırma hızını bulmak aynı zamanda karıştırma hızının sistem verimi üzerindeki etkisini incelemek için 50 mg/L'lik Chemazol Black B çözeltisinden 10 g/L Soma uçucu külü ile renk giderimi 100, 150 ve 200 rpm karıştırma hızlarında araştırılmıştır (şekil 4.5).



**Şekil 4.5.** Karıştırma hızının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi (Chemazol Black B  $C_0=50$  mg/L, Soma uçucu külü  $M=10$  g/L)

Yaklaşık olarak ilk 5 dakikalık çalışma süresinde adsorpsiyon verimi büyükten küçüğe doğru sırayla 200, 150 ve 100 rpm'de gerçekleşmiştir. Bu süre içinde %65 ile %80 civarlarında renk giderimi olmuştur. Kullanılan karıştırma hızlarının tümünün adsorpsiyonda etkisi olduğu ancak çalışma süresinin tamamında en etkin renk gideriminin 200 rpm'de gerçekleştiği gözlenmiştir (şekil 4.5). Bu nedenle 200 rpm uygun karıştırma hızı olarak seçilmiştir. Diğer adsorpsiyon denemeleri de 200 rpm karıştırma hızına göre yürütülmüştür.

#### 4.3. Adsorplayıcı Madde Dozunun Etkisi

Aktif karbonun birim ağırlığına düşen etkili yüzey alanının uçucu külünkinden daha fazla olması nedeniyle, bu çalışmada aktif karbon dozu uçucu kül dozundan daha az seçilmiştir. Bu seçim yapılırken aktif karbonun elde edilmesi zor, pahalı bir adsorplayıcı oluşu da göz önünde bulundurulmuştur. Çizelge 4.1'de belirtilen aktif karbonun  $q_e$  değerlerinin yüksek olduğu göz önünde bulundurularak bu seçimin isabetli olduğu görülmüştür. En etkin adsorplayıcı madde dozunu belirlemek amacıyla uçucu küller için 2.5, 5, 10 ve 15 g/L değerleri seçilirken, aktif karbon için 0.5, 1, 2 ve 5 g/L değerleri seçilmiştir. Doğal olarak her iki adsorplayıcı madde de düşük dozlarda daha az

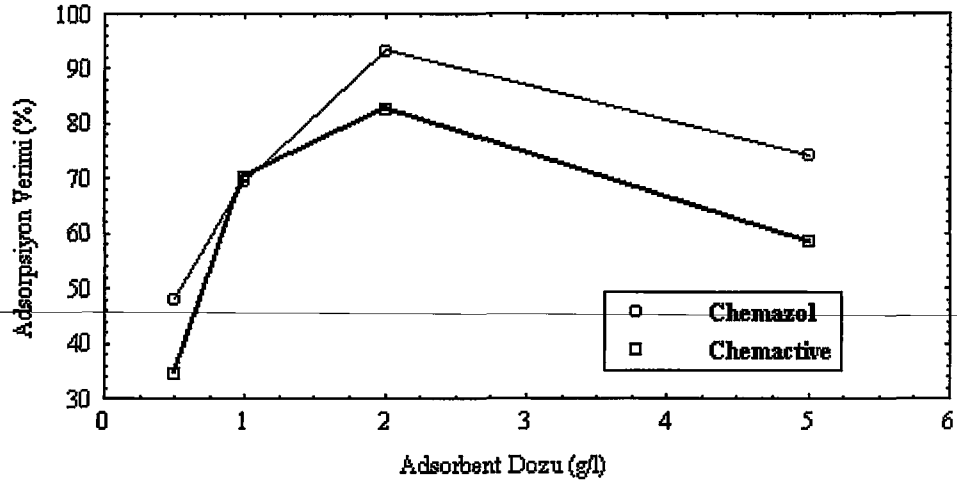


adsorplama verimi göstermiştir. Adsorplayıcı madde dozu arttıkça adsorplama verimi de artmıştır. Ancak kullanılan bütün adsorplayıcı maddeler için adsorplayıcı madde dozunu çok fazla arttırmak adsorpsiyon veriminde çok büyük artışlar göstermemiştir.

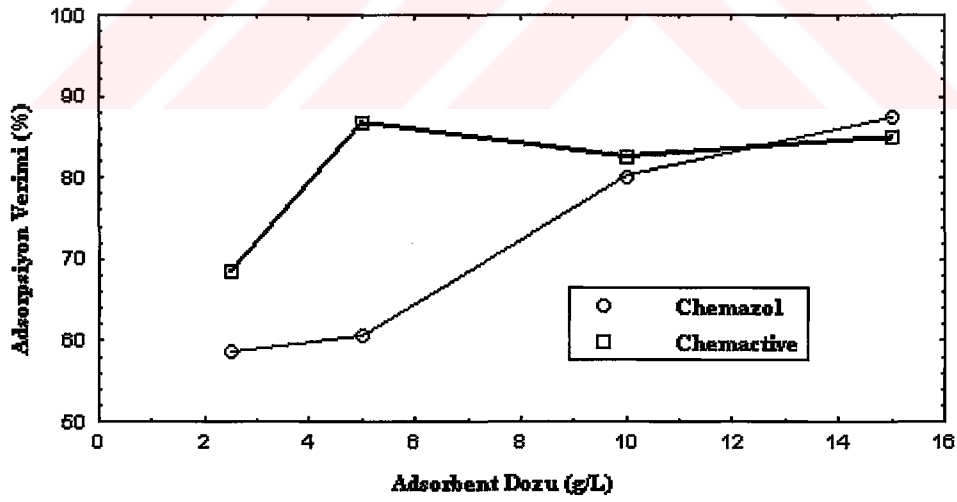
Aktif karbonun boyar maddeleri adsorplamasında 0.5 g/L adsorplayıcı dozunda en az giderme verimi gözlenmiştir. Aktif karbon dozunun artmasıyla adsorplanan boyar madde miktarı da artmıştır. Aktif karbon dozu 1 g/L iken her iki boyar maddenin giderilme verimleri yaklaşık %70 olurken, aktif karbon dozu 2 g/L'ye çıkarıldığında Chemazol Black B'nin giderilme verimi %95'e, Chemactive D Black N'nin giderilme verimi %81'e çıkmıştır. Ancak adsorplayıcı dozu daha da artırılıp 5 g/L'ye çıkarıldığında adsorpsiyon verimi azalmıştır (şekil 4.6). Bu fazla miktardaki aktif karbon taneciklerinin boyar maddenin adsorplanacağı etkili yüzeyi sıkıştırarak azaltmasından ileri gelmektedir. Yani fazla miktarlardaki aktif karbonun hemen hepsi etkili bir şekilde kullanılamamaktadır. Daha sonraki çalışmalarda yapılan pH ayarlamalarında 1 g/L aktif karbon dozunda adsorpsiyon veriminde %100'e yakın sonuçlar elde edildiği için aktif karbon dozu 1 g/L seçilmiştir (şekil 4.9 ve şekil 4.10).

Soma uçucu külünün etkin adsorplayıcı dozunu belirlemek amacıyla yapılan deneylerde düşük adsorplayıcı dozunun boyar maddeyi yeterince gidermediği tespit edilmiştir. Chemactive D Black N'in giderildiği bir çalışmada Soma uçucu külü dozu 10 g/L alındığında verim yaklaşık %83 iken, adsorplayıcı dozu 15 g/L'ye çıkarıldığında verim %85-90 arasında olmaktadır. Soma uçucu külünün 10g/L dozunda her iki boyar maddeyi yaklaşık aynı verimde giderdiği gözlenmiştir (şekil 4.7).

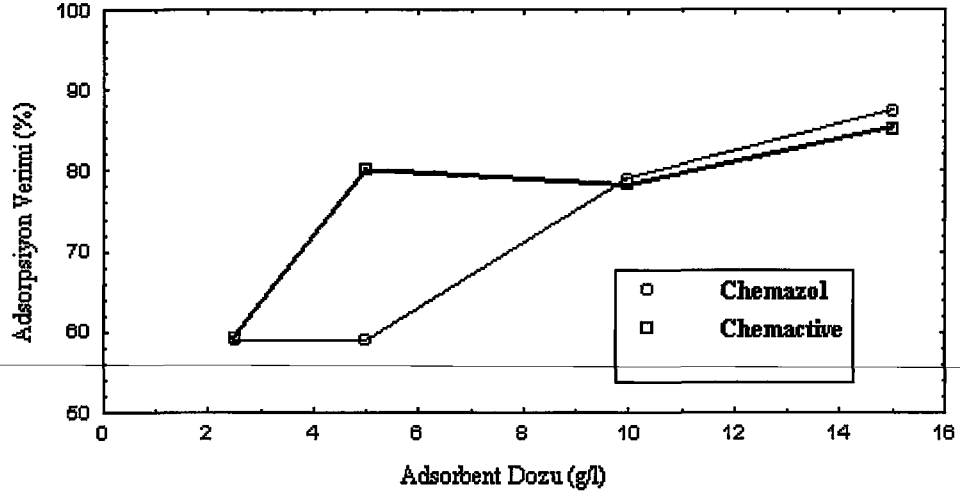
Elbistan uçucu külü ile yapılan adsorpsiyon dozu çalışmalarında yine düşük adsorplayıcı dozlarında boyar maddelerin giderimi yetersiz olmuştur. Adsorplayıcı dozu arttıkça adsorpsiyon verimi artmıştır. Elbistan uçucu külü dozu 10 g/L iken Chemazol Black B'yi giderme verimi %80'lere yaklaşırken dozun 15 g/L'ye çıkmasıyla verim %85'e çıkmıştır. Boyar maddelerin her ikisini de aynı verimlerde gideren optimum uçucu kül dozunun 10 g/L olduğu tespit edilmiştir (şekil 4.8) Ayrıca fazla miktarlarda kullanılan uçucu külün zamanla kütle halinde dibe çöktüğü gözlenmiştir.



**Şekil 4.6.** Adsorplayıcı madde (adsorbent) dozunun adsorpsiyon verimi üzerine etkisi  
(Aktif karbon C<sub>0</sub>=50 mg/L)



**Şekil 4.7.** Adsorplayıcı madde (adsorbent) dozunun adsorpsiyon verimi üzerine etkisi  
(Soma uçucu külü C<sub>0</sub>=50 mg/L)



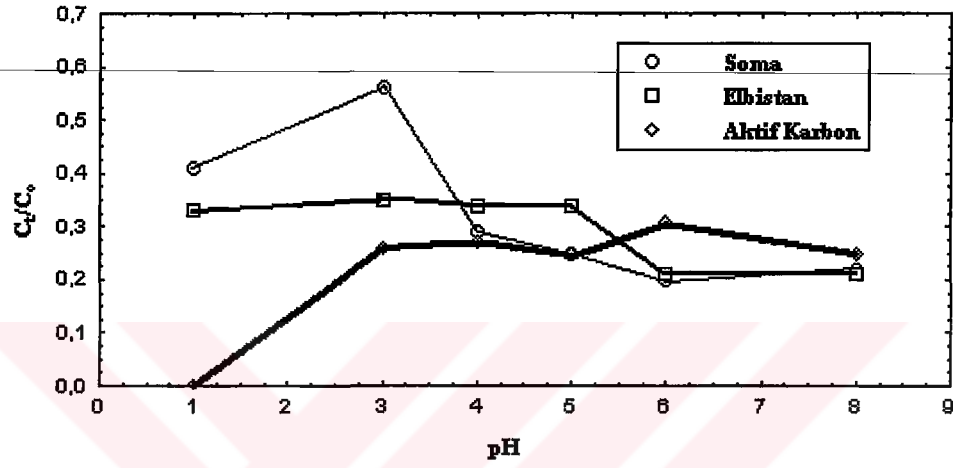
**Şekil 4.8.** Adsorplayıcı madde (adsorbent) dozunun adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Elbistan uçucu külü  $C_0=50$  mg/L)

#### 4.4. Sulu Çözeltinin Başlangıç pH'sinin Etkisi

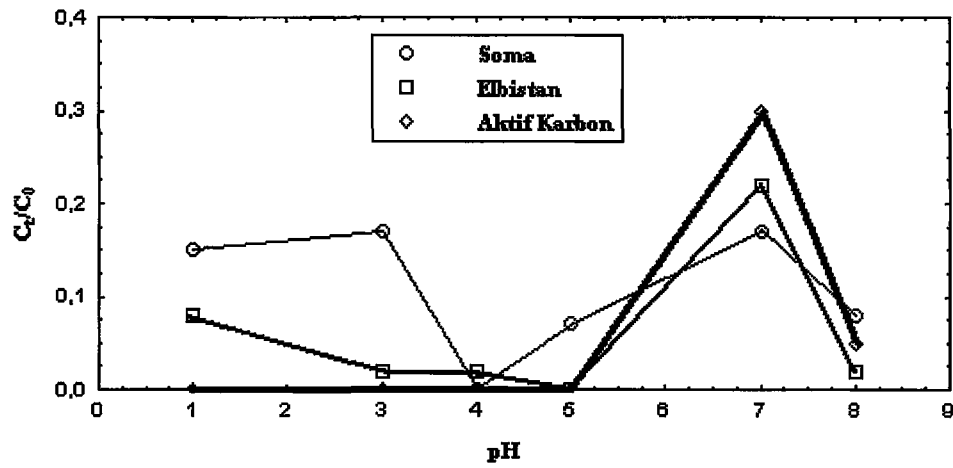
Chemazol Black B ve Chemactive D Black N içeren sulu ortamdan renk giderimi, tüm adsorplayıcılarla pH=1-8 aralığında incelenmiştir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda yapılan denemelerde Chemazol Black B aktif karbon ile pH=1'de %100, Soma Uçucu külü ile pH=6'da %80 ve Elbistan uçucu külü ile pH=6 ve 8'de %78-80 olarak maksimum değerde giderilmiştir. Chemazol Black B'nin tüm adsorplayıcılarda en etkin giderilme verimlerinin elde edildiği pH aralığı 6-8'dir (şekil 4.9). Chemactive D Black N tüm adsorplayıcılarda en az pH=7'de giderilmiştir. Chemactive D Black N'in maksimum adsorpsiyonu aktif karbonla pH=1, 3, 4 ve 5'te, Soma uçucu külü ile pH=4'te, Elbistan uçucu külü pH=5'te gerçekleşmiştir ve bu pH'lerde %100 verim elde edilmiştir. Chemactive D Black N'in tüm adsorplayıcılarda en etkin giderildiği pH aralığı 3-5'tir (şekil 4.10).

Ortamin pH'si adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sinden etkilenmektedir. Denemelerden elde edilen sonuçlarda en yüksek renk giderme veriminin gerçekleştiği pH değerlerinin birbirinden farklı olması, boyar

maddenin türüne ve ortamın pH'sine göre aktif karbon, Soma uçucu külü ve Elbistan uçucu külünün adsorpsiyonunda farklı mekanizmaların baskın olmasına dayanmaktadır.



Şekil 4.9. Boyar maddelerin adsorpsiyonunda pH'nin etkisi (Chemazol Black B  $C_0=50$  mg/L, aktif karbon için  $M=1$  g/L, uçucu kül için  $M=10$  g/L)



Şekil 4.10. Boyar maddelerin adsorpsiyonunda pH'nin etkisi (Chemactive D Black N,  $C_0=50$  mg/L, aktif karbon için  $M=1$  g/L, uçucu kül için  $M=10$  g/L)

#### 4.4.1. Chemazol Black B'ye Ait Bulgular

Aktif karbonla yürütülen işlemde, pH=1'de aktif karbon pozitif olarak yüklenmekte ve ilgili boyar maddenin giderimi yüksek olmaktadır. pH'nin artmasıyla birlikte  $H^+$  iyon konsantrasyonunun azalması, ortamda daha fazla negatif yük yoğunluğunun oluşması, renk giderme verimini az da olsa düşürmüştür. Soma uçucu külü ile yapılan çalışmada, en düşük verim pH=3'de %45 olarak bulunurken, pH=4-8 aralığında verimlerin birbirine yakın bir şekilde %72-78 arasında olduğu görülmüştür. pH'nin artışı verimin de artmasına sebep olmuştur. Elbistan uçucu külünde ise pH=1, 3, 4 ve 5 değerlerinde %60-70 oranında elde edilen verim, pH=6 ve 8'de %80'lere yükselmiştir. Yüksek pH değerlerinde her iki uçucu küle ait sonuçlar birbirine paralel seyretmiştir. Sonuçlara bakıldığında boyar maddeye bağlı olarak adsorplayıcının türünün ortamın pH'sinden etkilendiği görülmektedir (şekil 4.9).

#### 4.4.2. Chemactive D Black N'e Ait Bulgular

Aktif karbon ile pH=1, 3, 4 ve 5'te %100 civarlarında adsorplanma gerçekleşmiştir. pH=1'den 5'e kadar gidildiğinde aktif karbonun pozitif yüklenmesi bir miktar azalmaktadır. Ancak bu azalmadan boyar maddenin adsorplanması fazla etkilenmemiştir. Ancak boyar madde pH=7 değerinde düşük pH'lere oranla %70 verimle daha az adsorplanmıştır. Bu durum pH=7'de aktif karbon yüzeyindeki aktif merkezlerin izoelektrik noktalarında bulunmalarıyla, dolayısıyla yüzeydeki pozitif yüklerin azalmasıyla açıklanabilir. pH'nin artışı ile pH=8'de tekrar verimin %95'e yükselmesi adsorpsiyonda aktif başka merkezlerin ortaya çıkmasına bağlanabilir (şekil 4.10).

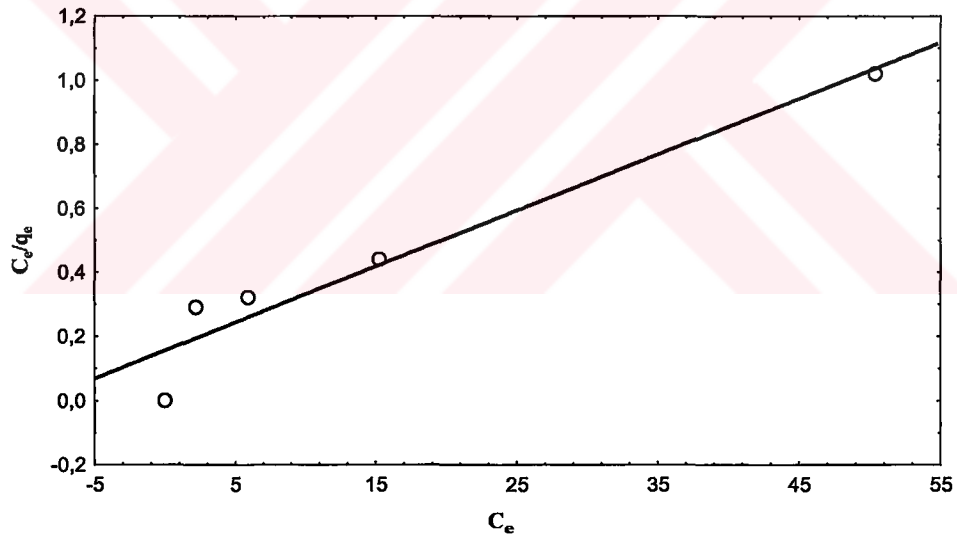
Soma ve Elbistan uçucu küllerinde renk giderme verimleri farklı pH'lerde farklı da olsa, şekil 4.10'dan görüldüğü üzere her iki adsorplayıcıya boyar maddenin en yüksek adsorpsiyonu pH=4 ve 5 değerlerinde gerçekleşmiştir. Aktif karbonda olduğu gibi uçucu küllerde de pH=7'de verim düşerken pH=8'de tekrar yükselmiştir. Aynı şekilde pH=7'de aktif merkezlerin izoelektrik noktalarında bulunduğu, pH=8'de başka aktif merkezlerin faaliyeti olduğu düşünülmektedir.

#### 4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Aktif karbon ve uçucu küllerin adsorplayıcı olarak kullanıldığı adsorpsiyon denemelerinde her iki boyar madde için elde edilen değerler, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ile değerlendirilmiştir.

##### 4.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Chemazol Black B'nin aktif karbona adsorpsiyonu ile ilgili Langmuir adsorpsiyon izotermi şekil 4.11'de verilmiştir.



**Şekil 4.11.** Deneylerden elde edilen sonuçların Langmuir adsorpsiyon izotermine uyarlanmış hali (Aktif karbon  $M=1$  g/L, Chemazol Black B  $C_0=50$  mg/L)

Diğer denemelerle ilgili Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri çizelge 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Aktif karbon, uçucu kül Soma ve uçucu kül Elbistan adsorplayıcılarına boyar maddelerin adsorpsiyonundan elde edilen Langmuir izoterm sabitleri

|                             | Aktif Karbon |       |      | Uçucu Kül Soma |       |      | Uçucu Kül Elbistan |       |      |
|-----------------------------|--------------|-------|------|----------------|-------|------|--------------------|-------|------|
|                             | a            | b     | R    | a              | b     | R    | a                  | b     | R    |
| <b>Chemazol Black B</b>     | 58.823       | 0.109 | 0.96 | 7.936          | 0.189 | 0.96 | 7.194              | 0.529 | 0.96 |
| <b>Chemactive D Black N</b> | 52.632       | 0.475 | 0.98 | 6.757          | 0.635 | 0.99 | 6.944              | 0.298 | 0.97 |

Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen sabitler incelendiğinde, en iyi uyum 0.99 korelasyon katsayı değeri ile Soma uçucu külüne Chemactive D Black N'in adsorpsiyonudur. İlgili boyar madde ve adsorplayıcının Freundlich adsorpsiyon izotermindeki korelasyonu ise 0.93'tür. Bu durum, Chemactive D Black N'in Soma uçucu külüne tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği şeklinde açıklanabilir.

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi teorik bir model olup, yüzeydeki tüm merkezlerin aynı olduğu, adsorplanmış moleküllerin kendi aralarında etkileşmediği ve yüzeylerin homojen olduğu kabulüne dayanır. Genel olarak Chemactive D Black N'in adsorpsiyonunda Langmuir Adsorpsiyon İzotermi daha iyi uygunluk görülürken Chemazol Black B'nin üç adsorplayıcı için de Freundlich adsorpsiyon izotermine daha fazla uyduğu belirlenmiştir. Chemazol Black B ile yapılan denemelerde çalışılan konsantrasyon aralığında Langmuir Adsorpsiyon İzotermine göre adsorplayıcı yüzeyinin tek tabaka doygunluğuna erişmesi kabulünün yapılması, ancak adsorpsiyonun buna uymaması olarak ifade edilebilir. Langmuir Adsorpsiyon İzoterminden elde edilen sonuçlarda adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu değer 58.823 mg/g değeri ile Chemazol Black B'nin aktif karbona adsorpsiyonudur (çizelge 4.2).

**Çizelge 4.3.** Literatürlerdeki farklı adsorpsiyon çalışmalarından alınan a ve b sabitleri

|                      | Adsorplayıcı Madde   | a     | b     | Kaynak          |
|----------------------|----------------------|-------|-------|-----------------|
| Boyar madde          | Pirinç samanı        | 1.01  | 0.870 | <sup>1</sup>    |
|                      | Atık kırmızı çamur   | 4.05  | 0.036 | <sup>2</sup>    |
|                      | Atık muz özü         | 20.29 | 0.090 | <sup>3</sup>    |
|                      | Atık portakal kabuğu | 22.44 | 0.068 | <sup>4</sup>    |
| Chemazol Black B     | Soma-uçucu kül       | 7.94  | 0.189 | Bu çalışma için |
|                      | Elbistan-uçucu kül   | 7.19  | 0.529 |                 |
|                      | Aktif karbon         | 58.82 | 0.109 |                 |
| Chemactive D Black N | Soma-uçucu kül       | 6.76  | 0.635 |                 |
|                      | Elbistan-uçucu kül   | 6.94  | 0.298 |                 |
|                      | Aktif karbon         | 52.63 | 0.475 |                 |

Çizelge 4.3'e bakıldığında a sabitlerinin yüksek değerde çıkması bu çalışmada kullanılan uçucu küllerin iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.

#### 4.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Aktif karbona Chemazol Black B adsorpsiyonundan elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi şekil 4.12'de verilmiştir.

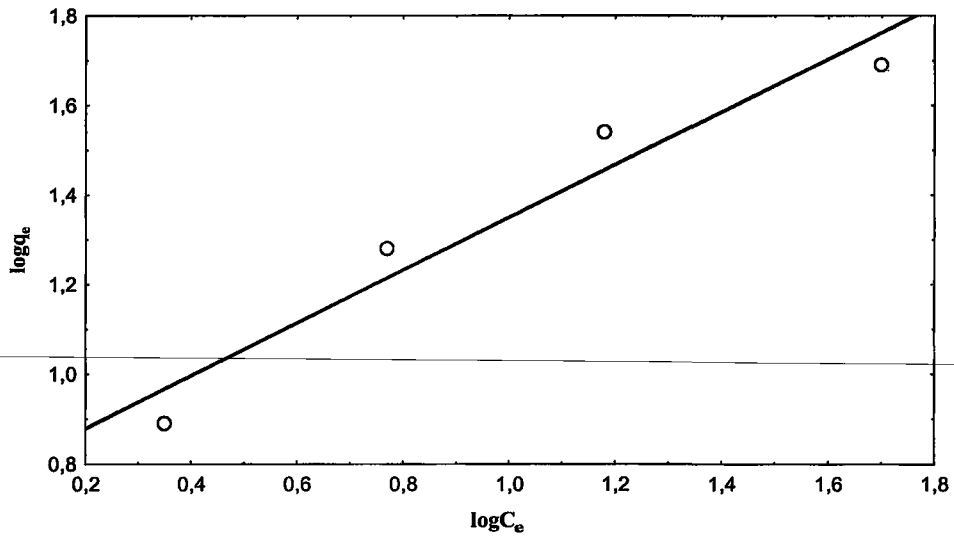
<sup>1</sup> Namasivayam *et al.* 1994

<sup>2</sup> Namasivayam and Arasi 1997

<sup>3</sup> Namasivayam and Kanchana 1993

<sup>4</sup> Namasivayam *et al.* 1996





**Şekil 4.12.** Deneylerden elde edilen sonuçların Freundlich adsorpsiyon izotermine uyarlanmış hali (Aktif karbon  $M=1$  g/L, Chemazol Black B  $C_0=50$  mg/L)

Deneylerin sonucunda elde edilen uçucu küller Soma ve Elbistan ile aktif karbona ait Freundlich izoterm sabitleri çizelge 4.4’de görülmektedir.

**Çizelge 4.4.** Aktif karbon, uçucu kül Soma ve uçucu kül Elbistan adsorplayıcılarına boyar maddelerin adsorpsiyonundan elde edilen Freundlich izoterm sabitleri

|                             | Aktif Karbon |        |      | Uçucu Kül Soma |       |      | Uçucu Kül Elbistan |       |      |
|-----------------------------|--------------|--------|------|----------------|-------|------|--------------------|-------|------|
|                             | N            | $K_f$  | R    | n              | $K_f$ | R    | n                  | $K_f$ | R    |
| <b>Chemazol Black B</b>     | 1.697        | 5.754  | 0.97 | 3.106          | 2.291 | 0.97 | 1.965              | 1.285 | 0.99 |
| <b>Chemactive D Black N</b> | 4.032        | 22.542 | 0.94 | 3.279          | 2.249 | 0.93 | 2.506              | 1.596 | 0.99 |

Çizelge 4.4’den görüldüğü üzere aktif karbon ve uçucu küllere Chemazol Black B boyar maddesinin adsorpsiyonu korelasyon katsayılarına göre Freundlich modeline iyi bir uyum göstermektedir. Bunun nedeni çalışılan konsantrasyon aralığında Freundlich eşitliğine göre konsantrasyon arttıkça adsorplayıcının adsorpsiyon kapasitesinin de

artmasıdır. Bu durum çizelge 4.1’de verilen denge değerleri ile kanıtlanmaktadır. Zira Freundlich Adsorpsiyon İzotermi gerçekçi bir model olup kirletici konsantrasyonu arttıkça adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir. Chemactive D Black N’in adsorpsiyonunda ise korelasyon katsayılarının Soma uçucu külü ve aktif karbonda biraz düştüğü, Elbistan uçucu külünde ise 0.99 değeri ile Chemazol Black B ile aynı olduğu görülmektedir. Çizelge 4.4 incelendiğinde en yüksek  $K_f$  değerinin aktif karbonla Chemactive D Black N’in adsorpsiyonunda elde edildiği görülmektedir.  $K_f$ ’nin büyük olması, aktif karbonun Chemactive D Black N’i yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğunun bir ifadesidir. Aynı şekilde en yüksek  $n$  değeri de 4.032 ile Chemactive D Black N’nin aktif karbona adsorpsiyonundan elde edilmiştir. Bu sonuç, adsorpsiyon ilgisinin aktif karbon ile Chemactive D Black N gideriminde yüksek olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.5’de ise literatürlerdeki farklı boyar madde giderme çalışmalarının sonucunda bulunan  $K_f$  ve  $n$  sabitleriyle bir karşılaştırma yapılmıştır.

**Çizelge 4.5.** Literatürlerdeki farklı adsorpsiyon çalışmalarından alınan  $K_f$  ve  $n$  sabitleri

|                      | Adsorplayıcı Madde | $K_f$ | $n$  | Kaynak          |
|----------------------|--------------------|-------|------|-----------------|
| Boyar madde          | Pirinç samanı      | 4.79  | 7.69 | <sup>5</sup>    |
|                      | Atık kırmızı çamur | 0.22  | 1.46 | <sup>6</sup>    |
|                      | Atık muz özü       | 1.20  | 1.46 | <sup>7</sup>    |
|                      | Wollastonite       | 1.21  | 1.82 | <sup>8</sup>    |
| Chemazol Black B     | Soma-uçucu kül     | 2.29  | 3.11 | Bu çalışma için |
|                      | Elbistan-uçucu kül | 1.29  | 1.96 |                 |
|                      | Aktif karbon       | 5.75  | 1.69 |                 |
| Chemactive D Black N | Soma-uçucu kül     | 2.25  | 3.28 |                 |
|                      | Elbistan-uçucu kül | 1.59  | 2.51 |                 |
|                      | Aktif karbon       | 22.54 | 4.03 |                 |

<sup>5</sup> Deo and Ali, 1993

<sup>6</sup> Namasivayam and Arasi, 1997

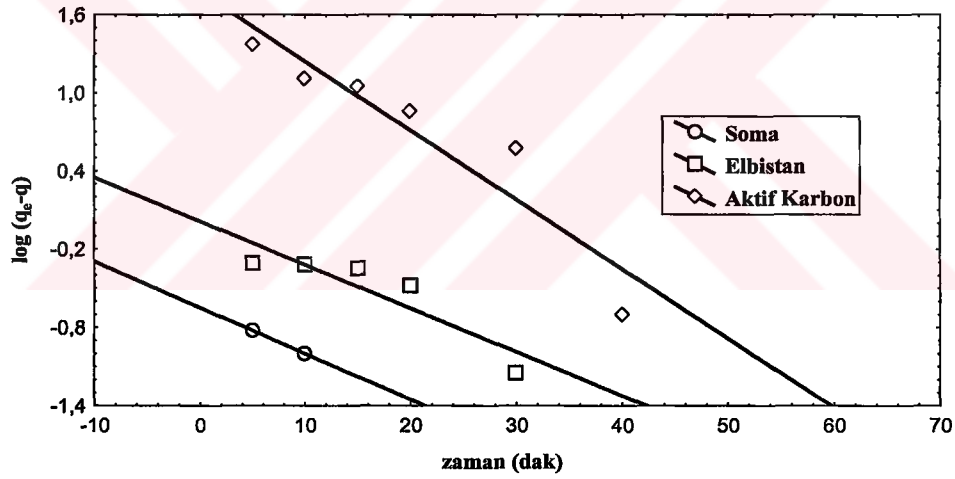
<sup>7</sup> Namasivayam and Kanchana, 1993

<sup>8</sup> Singh *et al.* 1984

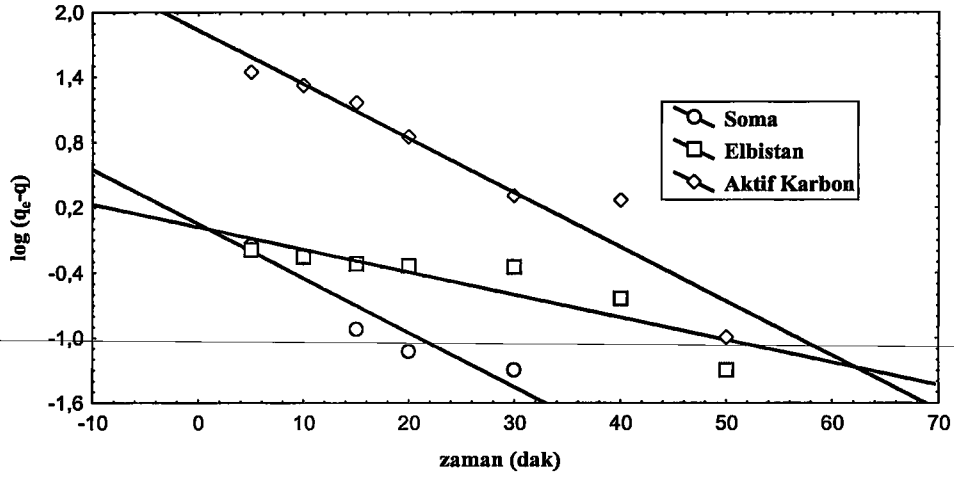
## 4.6. Adsorpsiyon Dinamiği

### 4.6.1. Hız Sabiti

Lagergren eşitliği kullanılarak yapılan hız sabiti çalışmalarında zamana karşı  $\log(q_e - q)$  grafiği çizilerek buradan her iki boyar maddeye ait kullanılan tüm adsorplayıcı maddeler için  $k_{ad}$  değerleri hesaplanmıştır. Bulunan bu hız sabitleri çizelge 4.6'da verilmiştir. Ayrıca şekil 4.13 ve 4.14'de her iki boyar madde için Lagergren eşitliğine ait grafiksel ifadeler gösterilmektedir.



**Şekil 4.13.** Chemazol Black B'nin adsorpsiyonu için Lagergren eğrisi (Chemazol Black B  $C_0=50$  mg/L, aktif karbon için  $M=1$  g/L, uçucu küller için  $M=10$  g/L)



**Şekil 4.14.** Chemactive D Black N'in adsorpsiyonu için Lagergren eğrisi (Chemactive D Black N  $C_0=50$  mg/L, aktif karbon için  $M=1$  g/L, uçucu küller için  $M=10$  g/L)

**Çizelge 4.6.** Lagergren eşitliğine ait hız sabitleri ( $C_0=50$  mg/L)

|                             | Adsorplayıcı madde | $k_{ad}$ (dakika <sup>-1</sup> ) | R    |
|-----------------------------|--------------------|----------------------------------|------|
| <b>Chemazol Black B</b>     | Soma               | 0.0806                           | 1.00 |
|                             | Elbistan           | 0.0760                           | 0.90 |
|                             | Aktif Karbon       | 0.1221                           | 0.94 |
| <b>Chemactive D Black N</b> | Soma               | 0.1152                           | 0.93 |
|                             | Elbistan           | 0.0484                           | 0.88 |
|                             | Aktif Karbon       | 0.1152                           | 0.96 |

Çizelge 4.6'dan görüldüğü üzere Soma uçucu külünün Chemazol Black B adsorpsiyonunda korelasyon katsayısı 1.00 olduğu için diğer bütün adsorplayıcılardan daha iyi bir uygunluk gözlenmiştir. Chemactive D Black N'in aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda korelasyon katsayısının değeri, Chemazol Black B adsorpsiyonundan daha büyük yani 0,96 olmaktadır. Elbistan uçucu külünün Chemazol Black B adsorpsiyonunda 0.90 korelasyon katsayısından dolayı, Chemactive D Black N'den daha iyi bir uygunluk gözlenmiştir.

Hız sabitlerine yani  $k_{ad}$ 'lere bakıldığında ise yine adsorpsiyon hızının en yüksek aktif karbon adsorpsiyonunda elde edildiği görülmektedir. Soma uçucu külünün Chemazol Black B adsorpsiyonunda en yüksek uyum gözlenmesine rağmen, reaksiyon hız sabiti  $k_{ad}$ , aktif karbondan daha az olarak 0.0806'dır. Soma uçucu külünün her iki boyar maddeyi Elbistan uçucu külünden daha hızlı adsorpladığı gözlenmiştir. Ayrıca aktif karbon ve Soma uçucu külünün Chemactive D Black N'i adsorplama hızları birbirine eşittir (0.1152). Genel olarak adsorplayıcı maddelerin adsorplama hızları, en hızlı aktif karbon, sonra Soma uçucu külü, sonra da Elbistan uçucu külü olarak sıralanabilir.

---



## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksularından uçucu kül ve aktif karbon ile renk giderimi yapılmıştır. Tekstil boyar maddesi olarak Chemazol Black B ve Chemactive D Black N seçilmiştir. Kullanılan uçucu küller Soma ve Elbistan termik santrallerinden alınmıştır. Her adsorplayıcının boyar maddeleri adsorplama kapasiteleri ölçülmüştür.

Her iki boyar maddenin su içerisinde çok hızlı bir şekilde çözündüğü gözlemlenmiştir. Bu sebeple boyar maddenin yapısında mutlaka bir polar yapı bulunduğu ve bu polar yapıdan dolayı boya molekülünde bir iyonlaşma olduğu, mekanizmanın iyonlar üzerinden hareket ettiği söylenebilir. Su da polar bir çözgen olduğu için önünde bulundurulur.

Önce adsorpsiyonun gerçekleştiği çalışma aralığı belirlenmiştir. Bunun için her iki boyar maddenin uçucu küller ve aktif karbon üzerine adsorpsiyon davranışının zamanla değişimi incelenmiştir. Sonuçta boyar maddelerin uçucu kül üzerine adsorpsiyonunun büyük kısmı ilk 5 dakikada gerçekleşmiştir ve adsorpsiyon 60. dakikaya kadar sürmüştür. Aktif karbonun boyar maddeleri adsorplaması daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Ve bütün adsorplayıcılar için adsorpsiyon prosesi 60 dakikada tamamlanmıştır. Daha sonraki çalışmalarda adsorpsiyon çalışmaları için 60 dakikalık çalışma süresi seçilmiştir.

Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L konsantrasyon aralığı seçilmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlenmiştir. 5 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında uçucu küller ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri yaklaşık %100 olmuştur. Konsantrasyonun 100 mg/l'ye çıkarılmasıyla bu değer her bir adsorplayıcı için azalmıştır. Örneğin 100 mg/L Chemazol Black B konsantrasyonunda Soma uçucu külünün adsorpsiyon kapasitesi %72.62'ye, Elbistan uçucu külünün adsorpsiyon kapasitesi %71.21'e ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi %49.6'ya düşmüştür. Yine 100 mg/L Chemactive D Black N

konsantrasyonunda Soma uçucu külünün adsorpsiyon kapasitesi %66.31'e, Elbistan uçucu külünün adsorpsiyon kapasitesi %66.3'e ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi de %52.6'ya düşmüştür.

Kesikli çalışan adsorpsiyon prosesine karıştırma hızının etkisini belirlemek amacıyla 100, 150 ve 200 rpm karıştırma hızlarında Chemazol Black B'nin Soma uçucu külü üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu karıştırma hızlarının hepsinde %80'e kadar ulaşan verimler elde edilmiştir. Ancak düşük karıştırma hızlarında adsorplayıcı maddelerin dibe çökerek, etkin yüzeylerinin tümünün kullanılamadığı gözlenmiştir. Adsorplayıcı maddelerin çökelmeden boyar madde molekülleriyle etkin bir şekilde karşılaştığı hızın 200 rpm olduğu tespit edilmiştir. Sonuçta 200 rpm karıştırma hızında, tüm adsorpsiyon çalışmalarında, ilk 5 dakikada adsorpsiyonun büyük bir kısmının gerçekleştiği gözlenmiştir.

En etkin adsorplayıcı madde dozunu belirlemek için uçucu küller ve aktif karbonun farklı dozlarında çalışmalar yapılmıştır. Aktif karbonun uçucu küllerden daha geniş yüzey alanına sahip olması dolayısıyla, aktif karbon dozları daha az seçilmiştir. Optimum aktif karbon dozu 1 g/L olarak belirlenmiştir. Çünkü daha yüksek aktif karbon dozlarında aktif karbon taneciklerinin dibe çöktüğü ve tüm yüzeyinin etkin bir şekilde kullanılamadığı gözlenmiştir. Uçucu küllerin yüzey alanları aktif karbondan daha az olduğu için uçucu küllerin dozu daha fazla seçilmiştir. Fazla miktarlarda uçucu kül kullanımı verimi çok değiştirmemesine rağmen atık çamur oluşturacağından, her iki uçucu külün en etkili adsorpsiyon dozu 10 g/L olarak belirlenmiştir.

pH adsorpsiyon prosesi üzerinde etkili bir parametre olduğu için, geniş pH aralıklarında adsorpsiyon prosesinin davranışı incelenmiştir. Boyar maddelerin adsorpsiyonu pH=1-8 aralığında incelenmiştir. Maksimum giderme verimleri, 50 mg/L Chemazol Black B konsantrasyonunda, 1 g/L aktif karbon dozunda, pH=1'de %100; 10 g/L Soma uçucu külü dozunda, pH=6'da %80 ve 10 g/L Elbistan uçucu külü dozunda pH=6 ve 8'de %80 olarak belirlenmiştir. Chemactive D Black N'in 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 1 g/L aktif karbon dozunda, pH=1, 3, 4 ve 5'te %100; 10 g/L Soma uçucu külü dozunda, pH=4'te ve 10 g/L Elbistan uçucu külü dozunda, pH=5'te %100 verim elde edilmiştir.

Ayrıca her iki boyar maddenin su içerisinde çok hızlı bir şekilde çözündüğü gözlemlenmiştir. Bu sebeple boyar maddede mutlaka polarlı bir yapı bulunduğu, bu polarlı yapıdan dolayı boya molekülünde bir iyonlaşma olduğu ve adsorpsiyonun iyonlar üzerinden hareket ettiği söylenebilir. Adsorpsiyonun özellikle uçucu küllerde çok hızlı bir reaksiyon süresine sahip olması ve düşük pH'lerde %100 verimler elde edilmesi de adsorpsiyon mekanizmasının iyonik olduğunun bir göstergesidir. Bu sonuçlar ise adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir.

---





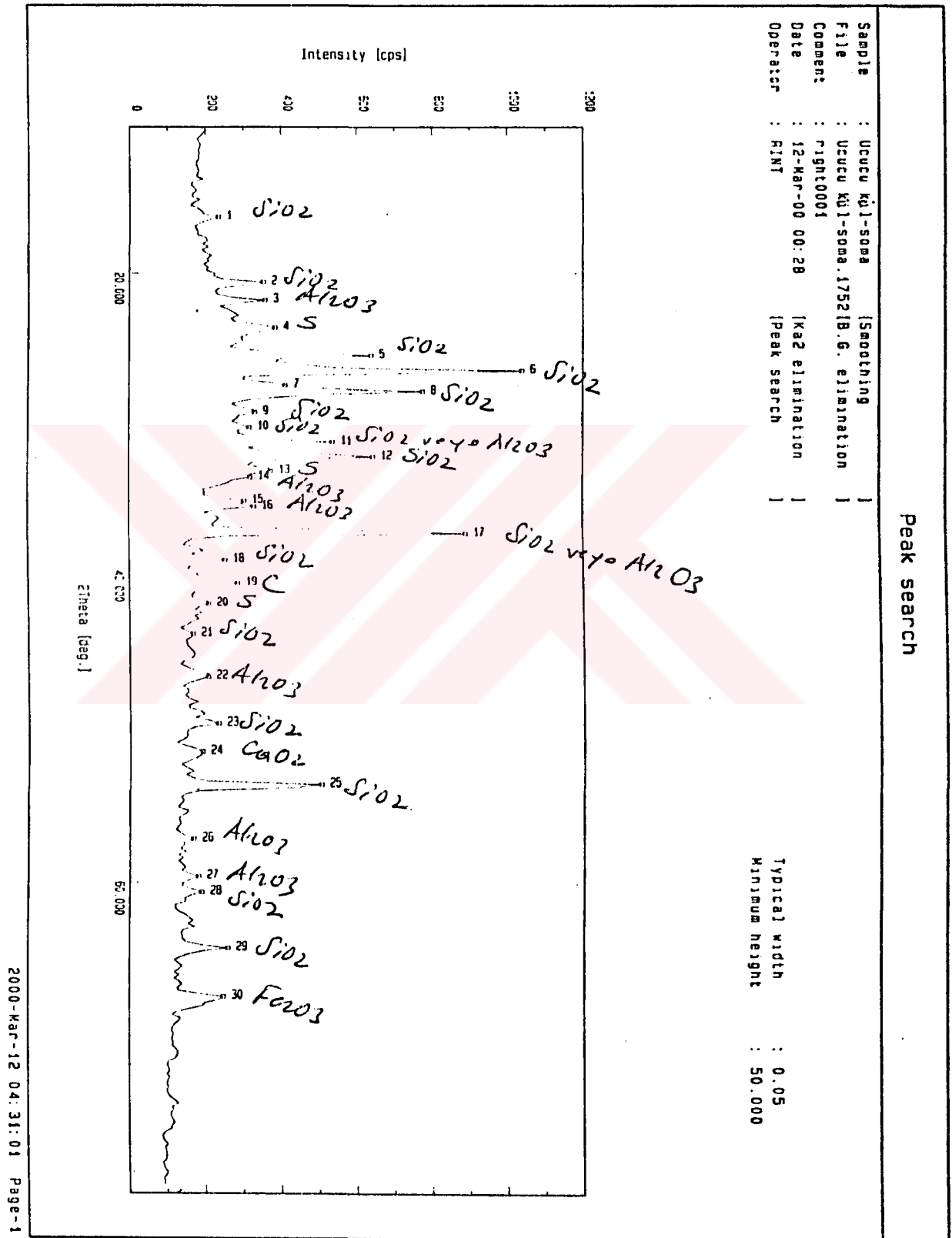
## KAYNAKLAR

- Al-Qodah, Z., 2000. Adsorption of dyes using shale oil ash. *Wat. Res.*, 34, No:17, 4295-4303.
- Ayala, J., Blanco, F., Garcia, P., Rodriguez P. and Sancho, J., 1998. Asturian fly ash as a heavy metals removal material. *Fuel*, 77, 1147-1154.
- Banat, M.I., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1997. Microbial decolourization of textile dye containing effluents: A Review. *Bioresource Technology*, 58, 217-227.
- Banerjee, K., Cheremisinoff, P. N. and Cheng, S. L., 1997. Adsorption kinetics of *o*-xylene by flyash. *Wat. Res.*, 31, No:2, 249-261.
- Barlas, H., 1999. Endüstriyel atıksular için 'Renk parametresi' önerisi. *Gebze, Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, 1, 213-220.
- Başbüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T., 1998. Tekstil atık sularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler. *Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu*, 82-87.
- Boybay, M., Arslan, M., Aydın, N. ve Karaaslan, G., 1989. Bazı metallerin sulu ortamdan uçucu kül ile uzaklaştırılması. "Kimya ve Sanayi" Bilimsel ve Ekonomik Meslek Dergisi, Türkiye Kimya Derneği, 31, 159-160.
- Chatterjee, D., Ruj, B. and Mahata, A., 2001. Adsorption and photocatalysis of colour removal from wastewater using flyash and sunlight. *Catalysis Communications*, 2, 113-117.
- Costa, C. and Marquez, M. C., 1996. Biomass concentration PACT process. *Wat. Res.*, 30/9, 2079-2085.
- Costa, C. and Marquez, M. C., 1997. Kinetics of the PACT process. *Wat. Res.*, 32, No: 1, 107-114.
- Dai, M., 1994. The effect of zeta potential of activated carbon on the adsorption of dyes from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 164, 223-228.
- Deo, N. and Ali, M., 1993. Dye adsorption by a new cost material: Congo red-1. *Indian J. Environ. Prot.*, 13, 496-508.
- El Zawahry, M. M. and Kamel, M. M., 2001. Removal of azo and anthraquinone dyes from aqueous solutions by *Eichhornia Crassipes*. *Water Research*.
- Gupta, G. S., Singh, A. K., Tyagi, B. S., Prasad, Y. and Singh, V. N., 1992. Treatment of carpet and metallic effluents by China Clay. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 55, 277-283.
- Gül, R. ve Yıldız, İ., 1996. Uçucu küllerin inşaat sektöründe kullanılması. *Ankara, DSİ Teknik Bülteni, DSİ Genel Müdürlüğü*, No: 87, 57-63.
- Gülkaya, İ., Sürücü, G. ve Dilek, F. B., 2000. Halı fabrikası boyalı atık sularını fenton oksidasyonu ile arıtımı. *Ankara, 1. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, ODTÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü*, 202-209.
- Gürses, A., 1999. Adsorpsiyon ders notları. *Erzurum, Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Kimya Bölümü*, 37.
- Jhonson, B.B., 1990. Effect of pH, temperature and concentration on the adsorption of cadmium on Goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 112-118.
- Kang, S.F., Liao, C.H. and Chen, M.C., 2002. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton processes. *Chemosphere*, 46, 923-928.

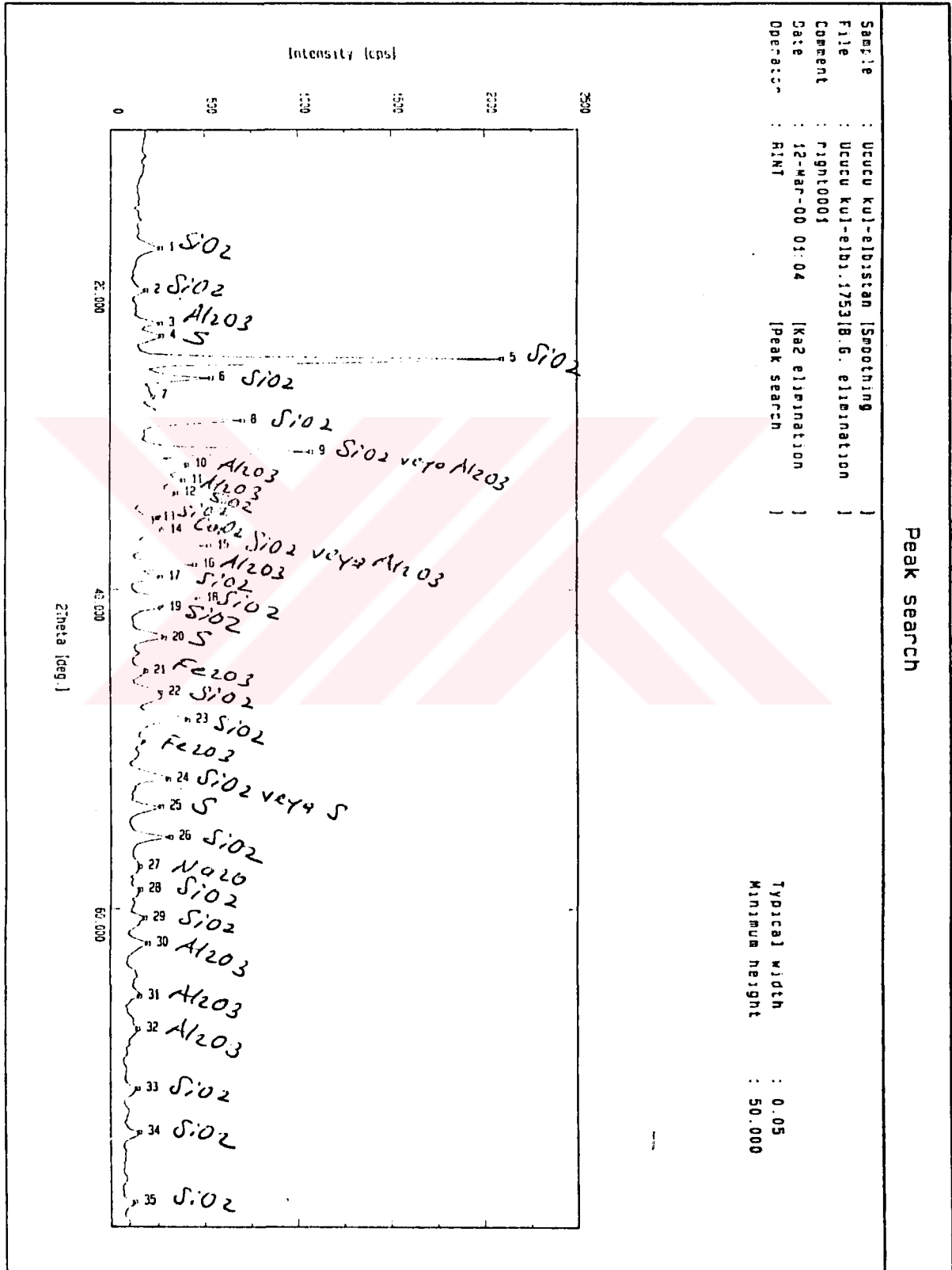
- Kapdan, İ.K. ve Kargı, F., 2000. Tekstil boyar maddeleri içeren atık suların aktif çamur ünitesinde adsorpsiyonlu biyolojik arıtımı. Ankara, 1. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, 71-78.
- Kapdan, İ.K., Kargı, F., McMullan, G. and Marchant, R., 2000-a. Comparison of white-rot fungi cultures for decolourization of textile dyestuff. *Bioprocess Engineering*, 22/4, 347-351.
- Kapdan, İ.K., Kargı, F., McMullan, G. and Marchant, R., 2000-b. Biological decolourization of textile dyestuff by *Coriolus versicolour* in a packet column reactor. *Environmental Technology*, 21, 231-236.
- Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., 1994. Çevre mühendisliği temel işlemler ve prosesler ders notları No: 35. Erzurum, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 148-173.
- Khattari, S. D: and Singh, M. K., 2000. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. *Water, Air and Soil Pollution*, 120, 283-294.
- Knapp, J. S., Zhang, F. and Tapley, N. K., 1997. Decolourization of orange II by a wood-rotting fungus. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 69, 289-296.
- Kumar, S., Upadhyay, S. N. and Upadhyay, Y. D., 1987. Removal of phenols by adsorption on fly ash. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 37, 281-290.
- McKay, G. and Poots, V. J. P., 1980. Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 30, 279-292.
- Namasivayam, C. and Kanchana, N., 1993. Removal of congo red from aqueous solutions by waste banana pith. *Pertanika J. Sci. Technol.*, 1, 32-42.
- Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayathri, K., Rani, M. and Ranganathan, K., 1996. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Biores. Technol.*
- Namasivayam, C. and Arasi, S. E., 1997. Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere*, 34, No:2, 401-417.
- Nassar, M. M. and Magdy, Y. H., 1997. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chemical Engineering Journal*, 66, 223-226.
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2001. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Research*.
- Samsunlu, A., 1999. Çevre mühendisliği kimyası. İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 4. Baskı, 171-174.
- Shereve, R. N. ve Brink, J.A., 1985. Kimyasal proses endüstrileri. Washington State Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çeviren: Çataltaş, A.İ., İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 4. Baskı, 2, 459-517.
- Singh, V. N., Mishra, G. and Panday, K. K., 1984. Removal of congo red by wollastonite. *Indian J. Technol.*, 22, 70-71.
- Sivaraj, R., Namasivayam, C. and Kadirvelu. K., 2001. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*, 21, 105-110.

- Soloshenko, E.G., Soboleva, N. M. and Goncharuk, V. V., 1995. Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation. *Wat.Res.*, 29, No: 9, 2206-2210.
- Sönmez, F. K. ve Öneş, A., 1996. Termik santral uçucu küllerinin kırsal koşullarda yapı malzemesi olarak kullanım olanakları. Mersin, Tarım-Çevre İlişkileri Sempozyumu, Doğal Kaynakların Sürdürülebilir Kullanımı, 825-835.
- Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., 1990. Çevre mühendisliğinde fiziksel-kimyasal temel işlemler ve süreçler. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları No: 153, 1. Baskı, 160-171
- Tünay, O., 1996-a. Endüstriyel kirlenme kontrolü. İstanbul, İTÜ, İnşaat Fakültesi, 1.Baskı, 93-98.
- Tünay, O., 1996-b. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler. İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, 27-28, 74, 147-150.
- Uslu, O. ve Türkman, A., 1987. Su kirliliği ve kontrolü. Ankara, 328-336.
- Walker, G.M. and Weatherley, L.R., 1998. Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon. *Environmental Pollution*, 99, 133-136.
- Wu, F. C., Tseng, R. L. and Juang, R. S., 2001. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Wat. Res.*, 35, No:3, 613-618.
- Xiaojian, Z., Zhansheng, W. And Xasheng, G., 1991. Simple combination of biodegradation and adsorption: The mechanism of the biological activated carbon process. *Wat. Res.*, 25/2, 165-172.

EK 1



EK 2



**ÖZGEÇMİŞ**

1978 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini çeşitli şehirlerde gördükten sonra lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 1994 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 1998 yılında mezun oldu. Aynı yıl girdiği Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Çevre Bilimleri Anabilim Dalı’nda halen Yüksek Lisans öğrenimini sürdürmektedir.

Zeynep EREN

