



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE VE HAM ZEOLİT
KULLANILARAK
BOYARMADDE ADSORPSİYONU**

Fatih BABUŞCU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŐMANI
Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ

**GEBZE
2007**

ÖZET

Tezin Başlığı: Modifiye Ve Ham Zeolit Kullanarak Boyarmadde Adsorpsiyonu

Yazar Adı: Fatih BABUŞCU

Sürekli gelişen ve büyüyen sanayi ile birlikte su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Tekstil endüstrisi atıksuları önemli ölçüde kirlenmeye yol açan yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasal kirleticiler içermektedir. Tekstil ve diğer endüstrilerin üretimleri sonucu boya konsantrasyonu yüksek atıksular meydana gelmektedir. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderim prosesleri çevresel açıdan önem kazanmaktadır.

Günümüzde boyar maddelerin gideriminin de fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Boyama atıksularının sıcaklığı yüksek olması, atıksuyun pH değeri 2-12 gibi çok geniş aralıkta değişmesi nedeniyle, kimyasal ve biyolojik arıtma gibi proseslerinin kullanılması sınırlanmıştır.

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Basic Blue boyar maddesinin doğal mineral olan zeolitin, ham ve şartlandırılmış olarak kullanılması ile renk giderimleri incelenmiştir. Öncelikle zeolit ile boyar madde giderilmesi adsorpsiyon reaksiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek, denge ve izoterm sabitleri saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Boyar madde, Basic Blue, Adsorpsiyon, Zeolit

SUMMARY

Thesis Title: Dye Adsorption Using Raw and Modified Zeolite

Author Name: Fatih BABUŞCU

It is getting so important to control water pollution is controlled with continuously developing and growing industry. Textile industry wastewater is an important pollution source that contains high concentration of inorganic and organic chemical species. Coloured dye wastewater occur as a direct result of the production of the dye and also as a consequence of its use in the textile and other industries. For this reason, color removal processes from textile industry wastewater become important on the ecological side.

Physical, chemical and biological methods are the conventional methods for the removal of dye from aqueous solutions. Abnormal high temperature and variety of pH value in the range of 2-12 of dye wastewater makes chemical and biological treatment processes are limited.

The aim of this paper is to investigate the ability of raw and modified zeolite to remove dye (basic blue) from aqueous solutions. The kinetic and equilibrium studies for the uptake process were determined. These parameters would be useful in understanding of adsorption removal of dye by sepiolite from an aqueous environment. The thermodynamic parameters were also evaluated.

Key Words: Dyestuffs, Basic Blue, Adsorption, Zeolite

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sırasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ' a, çalışmalarım sırasında bilgi ve görüşleriyle yardımcı olan ve bu çalışmaların olgunlaşmasında büyük katkısı olan Sayın Doç. Dr. Güleda ÖNKAL ENGİN' e, bölümde yarattığı çalışma imkanlarından dolayı Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU' ya, laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve desteklerini benden esirgemeyen Ali Faik ŞEKER, Seda YİĞİT, Mehmet Fatih ŞEN ve Meral ONUR' a, yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım sırasında maddi ve manevi tüm desteklerini sunan ancak bitişini ani bir vefat sonucu göremeyen çok sevdiğim rahmetli babam Ali Kemal BABUŞCU' ya ve çok değerli annem ve ablama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1.Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2.Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
2. TEKSTİL BOYALARI VE ÖZELLİKLERİ	2
3. TEKSTİL ATIKSULARI ARITIM TEKNOLOJİLERİ	4
3.1. Boyama Atıksularının Özellikleri	10
3.2. Tekstil Atıksularının Alıcı Sular Üzerine Etkisi	12
3.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Gidermede Kullanılan Yöntemler	17
3.3.1. Adsorpsiyon İle Renk Giderimi	18
3.3.2. Kimyasal Oksidasyon	19
3.3.2.1. Ozon İle Renk Giderimi	20
3.3.2.2. Klor İle Renk Giderimi	21
3.3.2.3. Hidrojen Peroksit Ve Koagülant Oksidasyonu İle Renk Giderimi	21
3.3.3. Membran Ayırma Prosesleri	22
3.3.4. Koagülasyon Flogülasyon	23
3.3.5. Biyo-Fotoreaktörler	23
3.3.6. Elektro-Koagülasyon	24
3.3.7. Anaerobik Yöntemlerle Renk Giderimi	24
4. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYONUN MEKANİZMASI	25
4.1.Adsorpsiyonun Teorisi	26
4.2.Adsorpsiyon Tipleri	28
4.2.1.Değişim Adsorpsiyonu	28
4.2.2. Fiziksel Adsorpsiyon	28
4.2.3. Kimyasal Adsorpsiyon	29
4.2.4. Biyolojik Adsorpsiyon	30
4.3.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	31
4.3.1. Karıştırma Hızı	31
4.3.2. Adsorbentın Özellikleri	31
4.3.3. Adsorbent Molekülünün Büyüklüğü	32
4.3.4. Adsorbe Olan Maddenin Çözülebilirliği	33
4.3.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	33

4.3.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı	34
4.4. Adsorpsiyon Dengesi	34
4.4.1. Langmuir İzotermi	35
4.4.2. Freundlich İzotermi	36
4.4.3. Tempkin İzotermi	37
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği	38
4.5.1. Birinci Dereceden Geri Dönüşümlü Kinetik Modeli	38
4.5.2. Lagergren Kinetik Modeli	38
4.5.3. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli	39
4.5.4. Elovich Kinetik Modeli	40
5. ZEOLİTLER:	41
5.1. Zeolitlerin Yapısı ve Genel	43
5.2. Zeolitlerin Önemli Özellikleri	47
5.2.1. İyon Değişirme	47
5.2.2. Absorbans	47
5.2.3. Dehidratasyon	47
5.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması	48
5.3.1. Doğal Zeolitler	48
5.3.2. Klinoptilolit	50
5.3.3. Sentetik Zeolitler	51
5.4. Dünya'da ve Türkiye'de Zeolit Oluşumu ve Üretimi	52
6. MATERYAL VE METOT	54
6.1. Materyal	54
6.1.1. Kullanılan Boya	54
6.1.2. Kullanılan Zeolit ve Özellikleri	55
6.2. Deney Sistemi	56
6.3. Deneysel İşlem	57
6.3.1. Boya Çözeltisinin Hazırlanması	57
6.3.2. Modifiye Zeolitlerin Hazırlanması	57
6.3.3. Kinetik Deneylerinin Yapılışı	57
6.3.4. İzoterm Deneylerinin Yapılışı	58
6.3.5. pH Deneylerinin Yapılışı	59
6.4. Analitik Metot	59
6.4.1. Boya Konsantrasyonunun Belirlenmesi	59
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	61
7.1. Boya Çözeltisinin Adsorpsiyonu	61
7.1.1. Basic Blue 159+3 için Renk Giderimi Üzerine pH 'nın Etkisi	61
7.1.2. Basic Blue 159+3 için Renk Giderimi Üzerine Zamanın Etkisi	63
7.1.3. Basic Blue 159+3 için Renk Giderimi Üzerine Kons. Etkisi	67
7.1.3.1. Ham Zeolit ile Boya Konsantrasyonunun Etkisi	67
7.1.3.2. SDS'li Zeolit ile Boya Konsantrasyonunun Etkisi	69
7.2. Kinetik Hesaplamaları	72

7.2.1.Lagergren Kinetik Modeli	73
7.2.2. Elovich Kinetik Modeli	74
7.2.3. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli	75
7.3. İzoterm Hesaplamaları	76
7.3.1. Ham zeolit için Langmuir İzotermi	77
7.3.2. SDS'li zeolit için Langmuir İzotermi	78
7.3.3. Ham zeolit için Freundlich İzotermi	79
7.3.4. SDS' li zeolit için Freundlich İzotermi	80
7.3.5. Ham zeolit için Tempkin izotermi	81
7.3.6. SDS'l zeolit için Tempkin izotermi	82
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü Renk Birimi.

AKM: Askıda Katı Madde

BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

CTAB: Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

ÇKM: Çözünmüş Katı Madde

DPT: Devlet Planlama Teşkilatı

EDTA: Etilendiamin Tetraasetikasit

HDTMA: Hekza Desil Trimetil Amonyum

HTAB: Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide

KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

SDS: Sodium Dodecyl Sulfate

SKKY: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği

SMZ: Surfaktant Modifiyeli Zeolit

TOK: Toplam Organik Karbon

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Boyarmadde Sınıflandırması	3
4.1. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde, Partikül ve Film Difüzyonu	27
4.2. Langmuir Adsorpsiyon Prosesi	36
5.1. SiO_4 Tetrahidratlarından Oluşan Zeolit Kafesi	44
5.2. Zeolit İskelet Oluşumu	46
6.1. a) Basic Blue 159 b) Basic Blue 3'ün Kimyasal Yapısı	54
6.2. Bigadiç Klinoptiloliti'nin XRD Analizi	55
6.3. Kullanılan Deneysel Sistem	56
6.4. Basic Blue 159+3 İçin Absorbans - Konsantrasyon Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi	60
7.1. Ham Zeolit İle Değişik pH Değerlerinde Elde Edilen Verimler	62
7.2. SDS Zeolit İle Değişik pH Değerlerinde Elde Edilen Verimler	62
7.3. Ham Zeolit İle Basic Blue 159+3 İçin Değişik Zaman Değerlerinde Elde Edilen Verimler	64
7.4. SDS Zeolit İle Basic Blue 159+3 İçin Değişik Zaman Değerlerinde Elde Edilen Verimle	64
7.5. HDTMA Zeolit İle Basic Blue 159+3 İçin Değişik Zaman Değerlerinde Elde Edilen Verimler	65
7.6. Ham, SDS ve HDTMA Zeolitlerin Değişik Zaman Değerlerinde Giderim Verimlerinin Kıyaslanması	65
7.7. Ham, SDS ve HDTMA Zeolitlerin Değişik Zaman Değerlerinde Adsorplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması	66
7.8. Ham Zeolit İle Değişik Konsantrasyon ve Sıcaklıklarda Elde Edilen Verimler	68
7.9. Ham Zeolit için $\ln K_0$ ve $1/T$ Grafiği	68
7.10. SDS'li Zeolit İle Değişik Konsantrasyon ve Sıcaklıklarda Elde Edilen Verimler	70
7.11. SDS ile Modifiye Edilmiş Zeolit için $\ln K_0$ ve $1/T$ Grafiği	71
7.12. Lagergren Kinetik Modeli	73

7.13. Elovich Kinetik Modeli	74
7.14. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli	75
7.15. Ham Zeolit İçin Langmuir Adsorplama Kapasitesi	77
7.16. Ham Zeolit İçin Langmuir İzotermi	78
7.17. SDS'li Zeolit İçin Langmuir Adsorplama Kapasites	78
7.18. SDS'li Zeolit İçin Langmuir İzotermi	78
7.19. Ham Zeolit İçin Freundlich İzotermi	79
7.20. SDS'li Zeolit İçin Freundlich İzotermi	80
7.21. Ham Zeolit İçin Tempkin İzotermi	81
7.22. SDS'li Zeolit İçin Tempkin İzotermi	82
8.1. Farklı pH'lar da Adsorbentlerin Verim Karşılaştırmaları.	83
8.2. Farklı Zaman Aralıklarında Adsorbentlerin Verim Karşılaştırmaları	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. SDC İzniyle Her Bir Kimyasal Sınıf Uygulama Sınırları Arasındaki Dağılım	6
3.2. Çeşitli Boyalar ve Lif Kombinasyonları İçin Saptama Derecesi	7
3.3. Boyama Atıksularının Karakteristikleri	8
3.4. Boyama Prosesinde En Sık Kullanılan Yardımcı Kimyasallar	9
3.5.A. Sektör: Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)	13
3.5.B. Sektör: Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)	13
3.5.C. Sektör: Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri)	14
3.5.D. Sektör: Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri)	14
3.5.E. Sektör: Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)	15
3.5.F. Sektör: Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri)	15
3.5.G. Sektör: Tekstil Sanayi (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)	16
3.6. Tekstil Endüstrisinde Çeşitli Proses Atıksularının Arıtım	17
4.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	30
5.1. Endüstriyel Kullanımı Olan Zeolitler ve Özellikleri	45
5.2. Doğal Zeolitlerin Özellikleri	49
5.3. Yörelere Göre Türkiye'deki Zeolit Minerali Bileşimleri	53
6.1. Çalışmada Kullanılan Zeolitin Kimyasal Bileşenleri	55
7.1. Basic Blue 159+3 İçin Renk Giderimin de pH'ın Etkisi	61
7.2. Basic Blue 159+3 İçin Renk Giderimin de Zamanın Etkisi	63
7.3. Ham Zeolit İle Renk Giderimin de Konsantrasyon Etkisi	67
7.4. Ham Zeolit İçin Termodinamik Hesaplamalar	68
7.5. Basic Blue 159+3 İçin Renk Giderimin de Konsantrasyon Etkisi	69
7.6. SDS'li Zeolit İçin Termodinamik Hesaplamalar	70
7.7. Lagergren Kinetik Model Sabitleri	73
7.8. Elovich Kinetik Model Sabitleri	74
7.9. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model Sabitleri	76
7.10. Ham Zeolit İçin Langmuir İzoterm Sabitleri	77
7.11. SDS'li Zeolit İçin Langmuir İzoterm Sabitleri	78
7.12. Ham Zeolit İçin Freundlich İzoterm Sabitleri	79
7.13. SDS'li Zeolit İçin Freundlich İzoterm Sabitleri	80

7.14. Ham Zeolit İçin Tempkin İzoterm Sabitleri	81
7.15. SDS'li Zeolit İçin Tempkin İzoterm Sabitleri	82

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlamı ve Önemi

Günümüzde endüstrileşme, kentleşme, hızlı sanayileşme, nüfus artışı, nükleer denemeler v.b. nedenlerle çevre kirliliğinde önemli oranda artış gözlenmektedir. Bu etkenler ekosistemi olumsuz yönde etkilemektedir.

Ekosistemi olumsuz yönde etkileyen bu kirlilik parametrelerini giderebilmek için ileri arıtma teknolojilerinden olan adsorpsiyon yöntemi de uygulanmaktadır. Bu yöntemde son yıllarda önemli bir hammadde olan zeolitler kullanılmaktadır. Ayrıca zeolitler kimyasal olarak “sulu alümino silikatlar” olarak da bilinmektedirler. Zeolitler yüksek iyon değişim kapasiteleri, moleküler elek olma özelliği, katalizör olarak kullanımı, radyoaktif ve asitli ortamlara dayanıklılığı, düşük yoğunluk ve silis bileşimine ve modifiye edilebilir yapıya sahip olmaları v.b. bir çok kullanım alanına uygun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride geniş bir alana yayılmışlardır. Bunun yanında, iyon değiştirici katyonları (Na, K, Ca) çevreye zararlı değildir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

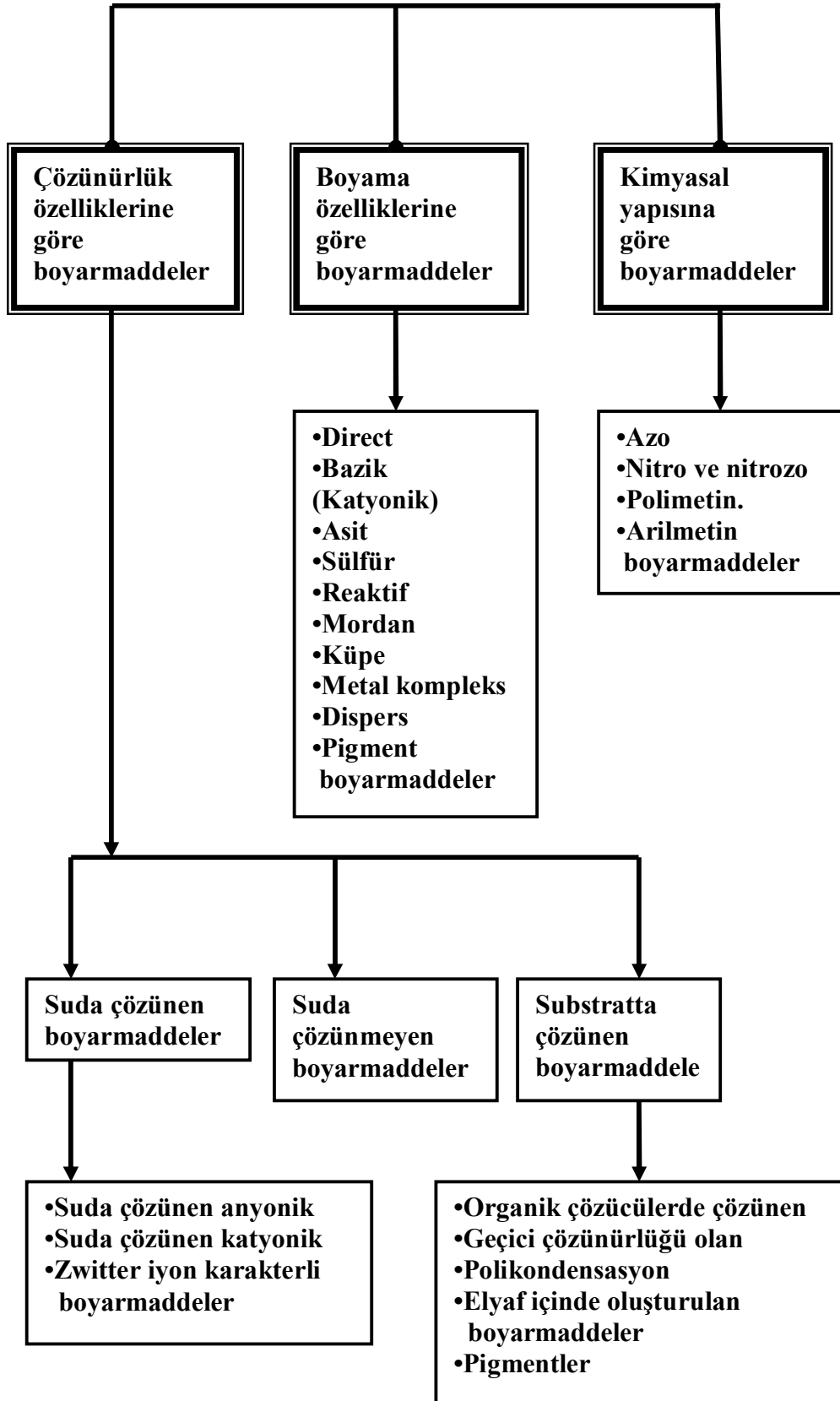
Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Basic Blue boyar maddesinin doğal mineral olan zeolitin, ham ve şartlandırılmış olarak kullanılması ile renk giderimleri incelenmiştir. Öncelikle zeolit ile boyar madde giderilmesi adsorpsiyon reaksiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek, denge ve izoterm sabitleri saptanmıştır.

2. TEKSTİL BOYALARI VE ÖZELLİKLERİ

Boyarmaddeler, diğer maddelere az veya çok renk verebilen, kendisi de renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Bütün renkli organik bileşikler rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen denir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino (-NH₂), yer değiştiren amino (-NHR, -NR₂), hidroksil (-OH), metoksil (OCH₃), sülfonik (-SO₃H) ve karboksil (-COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Kromofor grupları; nitro (R.NO₂), nitrozo (R.N₂O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilenik çift bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S-) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur [Özcan, 1978; Arıcı, 2000].

Boyalar farklı özellik ve kimyasal yapılarına bağlı olarak kendi aralarında gruplar halinde Şekil 2.1'deki gibi sınıflandırılmıştır.

BOYAR MADDELER



Şekil 2.1. Boyarmadde sınıflandırması[Özcan, 1978]

3. TEKSTİL ATIKSULARI ve ARITIM TEKNOLOJİLERİ

Farklı tekstil boyalarının kimyasal özellikleri çok fazla değişmekte olup, boyanacak malzemeye göre seçilir. Bu yüzden boyama işlemi atıksu bileşimi üretilen tekstil ile değişir. Tekstil boyaları boyarmadde üretim teknolojilerinin gelişmesine bağlı olarak yıldan yıla daha kaliteli ve daha iyi üretilmektedir. Geliştirilen boyalarda çevreye duyarlılık ön plana çıkmaya başlamıştır. Buna bağlı olarak yeni boyalarda daha az yardımcı kimyasal kullanılması, tekstil endüstri çıkışları ile ilgili özellikle tuz ve çevre problemlerinin azaltılması başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bir boyama işleminde çok kompleks bir atıksu oluşmasına yol açan farklı kimyasal sınıflardan çok sayıda boya kullanılır.

Moda, tekstil atıksularının bileşiminde önemli rol oynar. Kumaş, boyama işleminde kullanılan boyaları ve tiplerini etkilemektedir. Son yıllarda moda olan siyah boyanmış kotlardan arıtılması oldukça zor olan çok yüksek renkli atıksular oluşmaktadır. Reaktif tekstil boyalarının kullanılması ve pamuk popülerliği problemi şiddetlendirmektedir.

Tekstil endüstrisinde kullanılan boya tiplerinde bir diğer önemli faktör teknik ve ekonomik faktörlerdir. Modern tekstil boyaları yapısını ve rengini sürdürmek için oldukça yüksek kimyasal ve fotolitik kararlılığa sahip olması gerekir. Tekstil boyaları güneş ışığı, su, sabun, ağartıcı ve ter gibi parametrelere ve zamanla renginin bozulma direncine göre dizayn edilir. Boyalar deşarj edildikleri ortama zarar vermeyebilir fakat bu, ortamın bir içme suyu kaynağı veya başka amaçlarla kullanılabileceğini göstermez.

Boyalar için en iyi bilinen uluslar arası sınıflandırma sistemi Colour Index'tir (Renk İndeksi). "Society of Dyers and Colourists" tarafından 1924'te bulunmuştur. Bu sınıflandırmada ilk olarak boyaların uygulama özelliklerine göre tanımlanan jenerik isimler altında toplanır ve kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre de CI

numarası atanmaktadır. Boyalar kimyasal özelliklerine göre veya uygulama metoduna göre sınıflandırılabilir. Çizelge 3.1’de her bir kimyasal sınıf ile uygulama sınırları arasındaki dağılım gösterilmektedir [O’ Neill et al.,1999]. Çizelge 3.2’de boya sınıfları, uygulama metotları ve kimyasal tipleri gösterilmektedir [O’ Neill et al.,1999]. Sülfür boya sınıfları Çizelge 3.2’de gösterilmemektedir. Bunun nedeni yapılarının tanımsız olmasından dolayı ve bu yüzden verilen kimyasal sınıflardan herhangi birine uymadığı içindir. Son yıllarda Alman hükümeti tarafından bazı azo boya sınıfları vücuda temas eden ürünlerde karsinojenik aminler ürettiği gerekçesiyle yasaklanmıştır. Fakat aminleri salan bir çok asit ve direkt boyalar örneğin benzidin, tolidin ve odianisidin kullanılmaktadır. 1986 yılında İngiltere’deki sağlık örgütü tarafından boya tozları ile temasta aerosoller tarafından bulunduğu sağlığı bozacağı uyarısı bildirilmiştir. Gerekli önlemler ve güvenlik ölçümleri alınmadan boyaların kullanımı, özellikle kimyasal olanların, tehlike içerebilir. Colour Indeks’e yapılan boya girişleri ve bu boyaların mevcut durumları incelenmiştir [Shore et al, 1990].

- ✓ Asit boyalar ~2000 boya girişi %55’i hâlâ kullanımda, kullanımı artmakta
- ✓ Direk boyalar ~1450 boya girişi %40’ı hâlâ kullanımda, kullanımı artmakta
- ✓ Dispers boyalar ~1250 boya girişi %60’ı hâlâ kullanımda, kullanımı artmakta
- ✓ Reaktif boyalar %75’i hâlâ kullanımda, kullanımı artmakta
- ✓ Solvent boyalar %60’ı hâlâ kullanımda, kullanımı artmakta
- ✓ Pigment boyalar %60’ı hâlâ kullanımda, kullanımı artmakta
- ✓ Vat boyalar %45’i hâlâ kullanımda, kullanımı azalmakta
- ✓ Mordan boyalar %33’ü hâlâ kullanımda, kullanımı azalmakta

Çizelge 3.1. Society of Dyers and Colourists izniyle her bir kimyasal sınıf uygulama sınırları arasındaki dağılım (%) [Shore ., 1990]

Kimyasal Sınıf	Asitik	Bazik	Direct	Dispers	Mordan	Pigment	Reaktif	Solvent	Vat
Akridin		92		4				4	
Amino-Keton	11			40	8		3	8	30
Antra-Kuinon	15	2		25	3	4	4	9	36
Azin	39	39				3		19	
Formazan	70						30		
İndigoid	2					17			81
Metal karışımı Azo	65		10				12	13	
Methine		71		23		1		5	
Nitro, Nitroso	31	2		48	2	5		12	
Oksazin		22	17	2	40	9	10		
Phthlol-Cyanin	14	4	8		4	9	43	15	3
Quino-phthalone	30	20		40				10	
Stilben			98					2	
Tiyazin		55			10			10	25
Tiyazol		5	95						
Üçlü metan	35	22	1	1	24	5		12	
Metalsiz Leştirilmiş Azo	20	5	30	12	12	6	10	5	
İksantat	33	16			9	2	2	38	
Toplam	365	365	259	195	112	61	114	162	175

Selülozik liflerin kullanımındaki artıştan dolayı reaktif boyaların kullanımında hızlı bir artış görülmektedir ve bir başka nedeni de bu lifler için kullanılan diğer boyaların teknik ve ekonomik açıdan sınırlı olmasındandır. Çizelge 3.2’de çeşitli boyalar ve lif kombinasyonları için saptama dereceleri görülmektedir. Çizelgeden reaktif boyaların baz boyalara oranla daha düşük saptama derecesi olduğu görülmektedir. Reaktif boyaların sade ve hidrolize formlarında biyolojik parçalanması kolay olmaz, bu yüzden tükenmemiş reaktif boyalar tekstil atıksuların da kalmaktadır [Thakur,1994; Watson,1991].

Çizelge 3.2. Çeşitli boyalar ve lif kombinasyonları için saptama derecesi [Churchley,1998]

Boya uygulama sınıfı	Lif	Saptama derecesi%	Çıkıştaki kaybı %
Asit	Poliamit	89-95	5-20
Bazik	Akrilik	95-100	0-5
Direkt	Selüloz	70-95	5-30
Dispers	Polyester	90-100	0-10
Metal Karışımli	Yün	90-98	2-10
Reaktif	Selüloz	50-90	10-50
Sülfür	Selüloz	60-90	10-40
Vat	Selüloz	80-95	5-20

Boyaların memelilere ve sucul organizmalara zehirliliği ispatlanmıştır [O’Neill et al.,1999]. Bu boyaların % 2’lik kısmının balıklarda LC₅₀’nin < 1mg/dm³ ve % 96’ sını da 10mg/dm³ ün üstünde olduğu tespit edilmiştir. Su içerisinde reaktif boya konsantrasyonu 0,005 mg/dm³ olduğunda boya gözle teşhis edilebilir ve bundan dolayı estetik alanlarda boya konsantrasyonunun artışına izin verilmez. Bu kabulle alıcı ortamlara renk boşaltma zehirleyicilik faktöründen ziyade estetik nedenlerle uygulanır.

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur. Çizelge 3.4’de

farklı boyaların kullanıldığı ve farklı elyafların boyandığı boyahane atıksularının karakterizasyonuna ilişkin bazı değerler görülmektedir [Correia et al.,1994]. Boyama prosesinde sıkça kullanılan yardımcı kimyasallar Çizelge 3.3’de listelenmiştir [Correia ve diğerleri.,1994]. Çizelge 3.3’de boyama prosesi çıkış sularında boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin de bulunacağını göstermektedir. Tek bir boyama işlemi için farklı kimyasal sınıftaki boyar maddelerin birlikte kullanılabilir olması çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmektedir. Boyama prosesi çıkış sularındaki kimyasal yük, prosesin kimyasının yanı sıra boyama işleminin kesikli ya da sürekli olmasına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir.

Çizelge 3.3. Boyama atıksularının karakteristikleri[Correia ve diğerleri.,1994]

Boya türü	Elyaf çeşidi	Renk ADMI	BOİ mg/L	TOK mg/L	AKM mg/L	ÇKM mg/L	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6,8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif	Kesikli Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif	Sürekli Pamuklu	1390	102	230	9	691	9,1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers	Yük. Sıcaklıkta Polyester	1245	198	360	76	1700	10,2

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi.

BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

TOK: Toplam Organik Karbon

AKM: Askıda Katı Madde

ÇKM: Çözülmüş Katı Madde

Çizelge 3.4. Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar [Correia ve diğerleri.,1994]

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

Tekstil endüstrisi Cumhuriyet dönemine sayısı 10'dan az pamuk ipliği fabrikası ile girmiş, sonra en hızlı gelişen sektörlerden biri olmuştur. Halen Türkiye'de sanayideki payı % 20'nin üzerindedir. Endüstri, İstanbul, Adana ve İzmir illerinde yoğunlaşmakla birlikte hemen hemen tüm yurda dağılmış durumdadır.

3.1. BOYAMA ATIKSULARININ ÖZELLİKLERİ

Boyama atıksuları koyu renge, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, COD, toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenliğe ve bazen de yüksek alkaliniteye sahiptirler. Boyama atıksularının en kötü tarafı kuvvetli renkleridir. Boyarmaddelerin tipine bağlı olarak boyama atıksularının rengi kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyahtan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Boyama atıksularının rengi günden güne hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir, çünkü müşteri istekleri nedeniyle boyama prosesinde sık sık değişik boyar maddeler kullanılır. Rengin değişimi aynı zamanda boyahane atıksuyunun COD içeriğinin sık sık inip çıkmasına neden olur [Lin and Peng,1994].

Büyük pH salınımları boyahane atıksularının bir olumsuz özelliğidir. pH değişikliğinin asıl nedeni boyama prosesinde değişik türlerde boyarmaddelerin kullanılmasıdır. Atıksuyun pH değeri 2-12 arasında değişebilir. Böyle büyük pH değişimi, kimyasal arıtma prosesleri ve aktif çamur proseslerinin sınırlandırılmış pH toleransları dolayısıyla sıkıntı yaratır. Bu nedenle boyama atıksuyu proseslerinde kısmen uygun pH ayarlaması gerekli olmaktadır.

Boyama atıksularının sıcaklığı anormal yüksektir. Boyama prosesi esnasında çeşitli kademelerde 90°C'nin üzerinde durulama suları kullanılmaktadır. Tekstil atıksularının 40°C'ye varan sıcaklıkları, bu sıcak durulama sularına mal edilebilir. Yine boyamaya yardımcı olması için kullanılan tuzlar bu suların iletkenliğini arttırmaktadır. Boyama atıksuları kullanılan kimyasallar ve boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir. Boyama atıksuları bu yapılarıyla atıksu arıtma tesislerinde problemlere neden olmaktadır. Bu problemleri, çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH'da, sıcaklıkta, ağır metallerde aşırılık ve hidrolik akış hızında değişiklikler olarak sayabiliriz. Ayrıca birçok boya çeşidi, biyolojik ayrışmaya dayanıklı olarak geliştirildiğinden tekstil atıksularından biyolojik yöntemlerle giderimi sağlanamamıştır. Böylece renk giderimi tekstil atıksularında karşılaşılan en önemli çevresel problemlerden biri olmuştur [Buckley,1992].

Tekstil atıksularında, tesis içindeki proseslerde kullanılan boyalar, sodyum karbonat, sodyum klorit, sabun, sodyum sülfat, alkol, pigment gibi çeşitli kimyasallar ve doğal elyaftan dolayı katı madde miktarı oldukça yüksektir.

Tekstil endüstrisinde kükürtlü boyalar ve sodyum sülfat, sodyum sülfat, sodyum hidro sülfat gibi kükürtlü kimyasal maddeler oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil atıksuların da bu tür bileşiklerin oranı oldukça yüksektir. Tekstil atıksularındaki sülfatın kaynağı, boyama esnasında kullanılan sodyum sülfattır. Sülfat ise çeşitli birimlerde klorun deklorine edilmesinde kullanılır. Sülfürün kaynağı ise kükürtlü boya banyolarıdır. Tekstil endüstrisi atıksuları boya banyolarından gelen yüksek oranda boyarmadde ve boyamaya yardımcı kimyasallar içerirler.

3.2. TEKSTİL ATIKSULARININ ALICI SULAR ÜZERİNE ETKİSİ

Tekstil fabrikaları atık sularının olduğu gibi nehirler ve akarsulara verilmesi yüzeysel suların biyokimyasal ve biyolojik durumunu önemli ölçüde bozabilir. Alkalinite ve yüksek organik madde konsantrasyonuna sahip yün atıkları nehirlerdeki çözülmüş oksijeni hızlı bir şekilde tüketirler. Bu oksijen tüketimi dipte toplanan atıkların bozunması ile hızlanır. Nehirlerin dibinde toplanan maddeler esas olarak yün lifleri ve yündeki safsızlıklardır. Çökelme kıyılarda ve yarı dalmış maddeler üzerinde de olur ve bozulan, çürüyen bir dip çamuru tabakası oluşur. Bu da hidrojen sülfür çıkışı ve çözülmüş oksijenin hızla harcanmasıyla birlikte yavaş anaerobik bozunmanın başlamasına neden olur.

Suyun fiziksel özellikleri bozular, renkli ve kokulu bir hal alır. Bu olay atık su debisi, seyrelme oranı ve su sıcaklığı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Ağartma ünitesinde serbest klor bulunması su ortamındaki organizmaları öldürdüğünden su kütlesinin kendi kendini temizleme kapasitesini yok eder veya azaltır. Atık sularda ağır metallerin bulunması, su ortamındaki bitki ve hayvan yaşamını yok edeceğinden klorun etkisini daha da artırır.

Yıkama ve pişirme atıkları insan ve hayvan hastalıkları mikroplarını (anthrax germelerini) taşımaktadır. Bu tür atıkların sulara doğrudan verilmeleri tehlikelidir ve enjeksiyona neden olurlar. Tekstil atıklarındaki boyalar, deterjanlar gibi organik maddeler, kimyasal ve biyolojik değişimler sonucu döküldükleri suyun çözülmüş oksijenini sarf ederler ve balıkların yaşması için gerekli ortamın yok olmasına sebep olur. Ayrıca, boyamalardan ileri gelen bilhassa içime suyu temin edilen; dinlenme ve eğlenme amaçlarıyla kullanılan suyun estetik görünüşünü bozar. Boyada bulunan fenol gibi organik maddeleri ise alıcı ortamlarda tat ve koku oluştururlar.

Boya banyoları atıkları alıcı suların renklenmesine, suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına, sucul floranın fotosentez hızının azalmasına neden olurlar. Bazı anilin boyaları düşük konsantrasyonlarda bile olsalar balık organizmalarında birikirler ve et

üzerinde belirgin renk oluştururlar. Tekstil atıkları ile renklenmiş alıcı sular, diğer sanayiler için (kâğıt, bira gibi) su temininde kullanılamazlar. Çözünmüş inorganik tuzların yüksek konsantrasyonda bulunması, alıcı ortamdaki suyun endüstriyel veya diğer amaçlar için kullanılmasını zorlaştırır. Tekstil sanayi atık sularının alıcı ortama deşarj standartları Çizelge 3.5’de sunulmuştur.

Çizelge 3.5.a. Sektör: Tekstil sanayi (açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye)
[SKKY,1988]

Parametre	Birim	Komp. Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	350	240
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
Sülfıt	(mg/L)	1	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	10	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 3.5.b. Sektör: Tekstil sanayi (dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri)
[SKKY,1988]

Parametre	Birim	Komp. Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	400	300
Askıda Katı Madde(AKM)	(mg/L)	140	100
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
Sülfıt	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 3.5.c. Sektör: Tekstil sanayi (pamuklu tekstil ve benzerleri)
[SKKY,1988]

Parametre	Birim	Komp. Numune	
		2 Saatlik	24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	250	200
Askıda Katı Madde(AKM)	(mg/L)	160	120
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
Sülfüt	(mg/L)	1	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	10	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 3.5.d. Sektör: Tekstil sanayi (yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri) [SKKY,1988]

Parametre	Birim	Komp. Numune	
		2 Saatlik	24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	400	300
Askıda Katı Madde(AKM)	(mg/L)	400	300
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
Sülfüt	(mg/L)	1	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	200	100
Balık Biyodeneyi (ZSF)		4	3
pH		6-9	6-9

Çizelge 3.5.e. Sektör: Tekstil sanayi (örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri)
[SKKY,1988]

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	300	200
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	10	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Balık Biyodeneyi (Zsf)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 3.5.f. Sektör: Tekstil sanayi (halı terbiyesi ve benzerleri)
[SKKY,1988]

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	300	200
Askıda Katı Madde(AKM)	(mg/L)	160	120
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Yağ Ve Gres	(mg/L)	10	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 3.5.g. Sektör: Tekstil sanayi (sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri)
[SKKY,1988]

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	400	300
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Çinko (Zn)	(mg/L)	12	10
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	3	2
pH		6-9	6-9

3.3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN RENK GİDERMEDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Tekstil atıksularından renk giderilmesi amacıyla kullanılan, çeşitli adsorpsiyon, oksidasyon, filtrasyon, biyolojik, kimyasal ve foto-kimyasal metotlar Çizelge 3.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.6. Tekstil endüstrisinde çeşitli proses atıksularının arıtım [Gahr,1994]

Atıksuyun oluşturduğu proses			
Ön İşlemler	Boyama	Baskı	Bitirme
Katı maddeleri ultrafiltrasyon ile giderme Biyolojik arıtım	<u>Oksidasyon</u> -Ozon -Peroksit/UV Anaerobik arıtım	Yıkama sularının geri kazanımı Anaerobik arıtım	Düşük basınçlı oksidasyon Yüksek sıcaklıkta çalışan elektrolitler(%)
Oksidasyon	<u>Koagülasyon</u> Fe/Al bileşikleri	Boyama atıksuların da kullanılan yöntemler	
Birleşik sistemler	<u>Membranlar</u> -Ultrafiltrasyon -Nanofiltrasyon Adsorpsiyon -Aktif Karbon -Linyit İyon Ekstraksiyonu		

3.3.1. Adsorpsiyon ile Renk Giderimi

Aktif karbon (toz veya granül), adsorbant olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Aktif karbonun hızlandırıcı olarak kullanılmasında, büyük yüzey alanı, yoğun fiziksel ve kimyasal özellikleri etkilidir. Tabakaların kenarından kolayca elektron verdiğinden bu elektronlar uzun zincirli organik maddelerin gideriminin de oldukça etkili rol oynar [Öztürk,1989].

Aktif karbonun çok pahalı olması, bazı boyarmaddeler için düşük renk giderme verimi elde edilmesi, aktif karbon rejenerasyonunun pratikte pek uygulanmayan ve tekstil endüstri atıksularının çok yüksek debili olması aktif karbonun tekstil endüstrisi atıksularından renk giderilmesi için kullanılmasını sınırlamaktadır. Bu yüzden çok daha ucuz olarak elde edilebilen uçucu kül, turba kömürü, fırın cürufu, bentonit kilinin de renk giderilmesinde kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır [Öztürk,1989].

Fırın cürufu ve bentonit kili için en uygun adsorpsiyon $pH = 1-3$ aralığındayken, turba kömürü ile renk giderme boya çeşidine göre asidik veya bazik şartlarda gerçekleşmektedir. Uçucu kül ile adsorpsiyonda pH adsorpsiyon verimini pek etkilemez. Gerekli reaksiyon süresi fırın cürufu için 7, bentonit için 8, turba kömürü için 6 iken aktif karbon ve uçucu kül için 2 saattir [Konduru ve diğerleri.,1996].

Biyokütle adsorpsiyonu da renk giderme yöntemlerinden biri olarak kullanılmaktadır ve yüksek renk giderme verimleri elde edilmiştir. Biyokütle adsorpsiyonunun da;

- ✓ Ölü biyokütlelerin canlı biyokütlelere göre 3-4 kat daha fazla adsorplama kapasitesine sahip olduğu,
- ✓ Adsorpsiyon yüzeyinin genişlemesiyle ölü biyokütlelerin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı,

- ✓ En yüksek adsorplama kapasitesi sırasıyla ölü *Aeromonas* sp, *Pluteola*, ve *E.Coli* biyokütellerince görülürken, aktif çamur ve bazı bakteri türlerinde adsorpsiyon kapasitesinin çok az olduğu,
- ✓ Biyokütle ile adsorpsiyonun asidik şartlarda olduğu,
- ✓ Farklı boya bileşiklerinde bakterisel biyokütlenin sabit adsorpsiyon özelliği gösterdiği yapılan laboratuvar çalışmaları ile elde edilmiştir

3.3.2. Kimyasal Oksidasyon

Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız hale dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanır.

Kimyasal oksidasyon uygulamaları; oksitleme ürünlerinin zararlı olmaması, arıtma veriminin yüksek olması ve uygun sürede gerçekleşmesi, oksitleyici maddenin ekonomik olması nedeniyle kısıtlamaktadır. [Gahr,1994].

Kimyasal oksidasyonun amacı içme ve atıksularda bulunması istenmeyen Mn^{+2} , Fe^{-2} , S^{-2} , SO_3^{-2} gibi maddeleri, fenoller, humik asitler, toksik maddeler, koku, tat ve renk meydana getiren maddeler, bakteri ve algler gibi organik maddeleri aksi tesiri olmayan türlere dönüşmektedir. Sıcaklık, pH, reaktanlar, ürün konsantrasyonları, kataliz varlığı gibi değişkenler oksidasyonun derecesini etkileyen temel faktörlerdir. İçme ve atıksularda çeşitli amaçlarla oksitleyici olarak oksijen, O_3 , H_2O_2 , $KMnO_4$, klor, hipoklorit ve Cl_2O kullanılmaktadır.

3.3.2.1. Ozon ile Renk Giderme

Ozon güçlü bir oksitleyici olup organik maddelerle çok güçlü bir şekilde reaksiyona girer. Su arıtımında tat ve koku giderilmesinde, dezenfeksiyonda da, boya maddelerinin parçalanmasında, atıksuların zehirden arındırılmasında, demir mangan oksidasyonunda, organik maddelerin biyolojik eritiminin yükseltilmesinde geniş bir şekilde kullanılır.

Son yıllarda tekstil endüstrisi atıksularının renginin arıtılmasında ozon yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem işletme maliyetlerinin yüksekliği nedeniyle özellikle su kaynaklarının yetersiz olduğu bölgelerde kullanılır [Gahr, 1994].

Ozonlama ile dispers boyalar hariç diğer tüm boyalarda yüksek renk giderme verimleri elde edilmiştir. Sıcaklığın, organik madde konsantrasyonlarının, tekstil boyarmadde miktarının ve diğer kirletici miktarlarının artması ozon tüketimini ve dolayısıyla işletme masraflarını da artırır [Kuo,1992].

3.3.2.2. Klorla Renk Giderimi

Çoğunlukla içme sularında ve biyolojik arıtma sonrası dezenfektan olarak yaygın bir şekilde klor kullanılmaktadır. Bu amaçla klor gazı kullanılır. Klor gazı NaCl Çözeltisinden elde edilir.

Son yıllarda klorlama ile özellikle tekstil atıksularının renginin giderilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Klorlama ile tekstil atıksularının rengi tamamen giderilememiştir. Fakat gerekli klor dozajı klor gazına eşdeğer olarak 500 – 1000 mg/L' dir [Kabdaşlı ve ark., 1995].

Renk gidermek için yapılan klorlama işleminde reaksiyon hızlı gerçekleşmektedir. Asit boyama banyolarında yapılan araştırmalarla 250, 500, 1000 mg/L klor dozajında (Cl₂) olarak sırasıyla % 46, 86, 96 renk giderme verimleri elde edilmiştir. Ayrıca kimyasal çöktürme sonrasında NaOCl ile birlikte koagülant (FeCl₃) kullanılarak yapılan bir çalışmada ortalama %80 renk giderime verimi elde edilmiştir [Özcan,1998].

3.3.2.3. Hidrojen Peroksit ve Koagülant Oksidasyonu ile Renk Giderme

Tekstil endüstrisi atıksularında, KOİ, BOİ, sıcaklık, pH, katı madde, renk ve diğer kirletici parametreler oldukça yüksektir. Renk gidermek için yapılan koagülasyon ve aktif karbon yöntemlerinin bazı boyar maddeler için etkili olmaması, ozonlama ve membran filtre yöntemlerinin ise işletme ve yatırım maliyetlerinin yüksekliği nedeniyle pratikte renk gidermek için uygulanmamaktadır. Hidrojen peroksit yalnız başına kullanıldığında renk gidermede pek etkili olmamaktadır [Özcan,1996].

Hidrojen peroksit ve demir iyonları asidik ortamlarda çok karardır. Hidrojen peroksit organik maddelerin ve demir iyonlarının bulunduğu bir su ortamına

verildiğinde hidroksil radikalleri oluşur. Oluşan hidroksil radikalleri doymamış renkli boya molekülleri gibi organik maddeleri parçalar ve renksiz hale getirir.

3.3.3. Membran Ayırma Prosesleri

MBR'lar biyolojik proseslerin ve membran teknolojilerinin atıksu arıtımı için kombine edilerek kullanılmasıyla oluşan sistemlerdir (Cicek., 1998b). Son yıllarda polimer ve dolayısıyla membran teknolojisindeki çok hızlı gelişmeler ve üretim maliyetinin azaltılması sebebiyle gerek içme suyu gerekse de atıksu arıtma alanlarında membran prosesleri, konvansiyonel sistemlerle maliyet açısından rekabet edebilir hale gelmiş ve geniş çapta uygulanmaya başlanmıştır(Metcalf., 1991)

Membran ayırma prosesleri son yıllarda oldukça geliştirilmiş ve bu sistemlerin;

- ✓ Termal ayırma sistemlerine göre daha az enerjiye ihtiyaç göstermeleri
- ✓ Proses suyunun geri devrettirilmesi
- ✓ Sıvıdaki değerli maddelerin geri kazanılabilmesi
- ✓ Diğer sürekli proseslere uyum sağlaması
- ✓ Geniş pH ve sıcaklık değerlerinde çalışabilmesi özelliklerine sahip olmalarından dolayı daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Tekstil endüstrisi büyük miktarda kimyasal madde ve boyar madde kullanır ve buna bağlı olarak değişik karakterde önemli miktarda atıksu oluşur. Kullanılan maddelerin geri kazanımı için tekstil endüstrisinde membran prosesler uygulamada iki değişik şekilde kullanılmaktadır.

- ✓ Boyar maddelerin geri kazanılmasında, kullanılan boya çeşidine bağlı olarak ters osmoz veya ultrafiltrasyon membranlar kullanılır. Geri kazanılan boyar maddeler tekrar boyamada ve arıtılan atıksu tekrar yıkama suyu olarak kullanılır.
- ✓ Ultrafiltrasyon kullanılarak polivinil asetat bileşikleri geri kazanılıp, tekrar kullanılmaktadır.

3.3.4. Koagülasyon – Flokülasyon

Koagülasyon-flokülasyon işlemi suya kimyasal madde ilavesiyle suda bulunan askıda ve çözünmüş maddelerin oluşturduğu fiziksel etkenlerle sudan uzaklaştırılmasını amaçlar. Koagülasyon-flokülasyon, su arıtımında bulanıklık giderilmesinde, endüstriyel atıksu arıtımında; askıda madde, organik madde, renk, metal iyonu giderilmesinde kullanılır. Tekstil endüstrisinde atıksuyun renklenmesine neden olan boyar maddelerin çöktürülerek uzaklaştırılmasında kullanılır.

Koagülasyonda renk giderilmesindeki dezavantajlar [Tünay, 1990]:

- ✓ Sadece dispers haldeki boyalar için yüksek renk giderme verimi elde edilebilmesi, çözünür haldeki boyalar içinse, etkili bir şekilde renk giderilmesi
- ✓ % 70 üzerinde renk giderimi için aşırı dozda koagülant kullanılması
- ✓ Aşırı koagülant kullanımından dolayı büyük miktarda çamur oluşumu
- ✓ Kimyasal madde tüketimi dolayısıyla işletme maliyetinin yüksek olması
- ✓ Sülfat miktarı fazla olan atıksularda kullanıldığında sülfat miktarının artması

3.3.6. Fotoreaktörler

TiO₂ ile duyarlı hale getirilmiş fotokatalitik reaktörlerde ise renk ve KOİ giderimi meydana gelmektedir.

Yapılan çalışmalar ile reaktif, dispers ve direk boyalar için % 97'nin üzerinde renk ve KOİ giderme verimi elde edilen bu sistemde BOİ:N:P oranı 100:5:1, reaktörün yükseklik/en oranı 10/1, biyolojik reaktörde bekleme süresi 3 gün ve çamur yaşı 10-30 gün olarak belirlenmiştir.

Fotokatalik reaktörde ise, tabanda zeolit ile duyarlı hale getirilmiş doğal zeolit ve su yüzeyinden 1.5 cm yüksekliğinde monte edilmiş UV ışık kaynağı bulunmaktadır. Gerekli zeolit/ TiO₂ oranı ise 150/4-150/1.5, reaksiyon süresi 20-40 saat, gerekli ışık ise 30W/m² ve zeolit yüzey alanı/atıksu debisi 50-100/1.2 litre olarak verilmiştir [Lin, 1994]. Bu sistemde sürenin uzun olması ve gerekli zeolit alanının çok yüksek olması sistemin tez avantajları olarak görülmektedir.

3.3.7. Elektro – Koagülasyon

Laboratuar çalışmalarında tekstil atıksularının renginin giderilmesinde kullanılan elektro-koagülasyon sistemi, elektrik akımının verildiği, demir anot ve katottan oluşan elektrot plakalarının bulunduğu kapalı bir boru sisteminden mevcuttur. Kullanılan demir elektrotuna elektrik akımı verildiği zaman elektrot çözünmeyen demir hidroksil üretir. Atıksu akımı bu sistemden geçirildiği zaman boya maddeleri yumaklaşır ve çökeler. Renk giderilmesinde kimyasal indirgenme, elektro flotasyon gibi fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar etkili olmaktadır. Sistemin verimi kullanılan boya tipine, elektrik akımına, elektrot tipine, sıcaklığa, pH, ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişebilmektedir [Koby, M., 2001].

3.3.8. Anaerobik Yöntemle Renk Giderimi

Anaerobik yöntemle renk giderilmesi için yapılan çalışmalar halen devam etmektedir, ancak Almanya’da yapılan bir çalışmada tekstil atıksuları, biyokimyasal oksijen ihtiyacı çok fazla olan atıksularla beraber olarak arıtılmakta ve yüksek oranlarda renk giderme verimi elde edilmektedir [Gahr,1994].

Tekstil boyama atıksularının anaerobik arıtılmasında karşılaşılan problemlerden biri boyarmaddelerin belirli konsantrasyonlarda mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon etkisi yapmalarıdır.

4. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYONUN MEKANİZMASI

Adsorpsiyon bir yüzey veya arakesit üzerinde maddenin birikimi ve derişiminin artması olarak tanımlanabilir. Bu işlem sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir. Çevre mühendisleri uygulamalarında genellikle bir sıvı ile bir katı arasındaki arakesit tipi uygulamalar vardır. Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar [Kobyay, 2001; Rodrigues ve diğerleri 1989; Seader and E.J. Herley 1998; Weber, 1972].

Günümüzde kullanılan atık/atıksu arıtma yöntemlerinin çoğu arıtımında etkili olmakla beraber işlem sonucu meydana gelen ikincil atıkların uzaklaştırılmasından kaynaklanan sorunlar nedeniyle, çevreyle dost olan arıtma sistemleri geliştirmek için çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle doğada ve çevrede bol miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insani aktiviteler (sanayi, tarım, evsel gibi) sonucu ortaya çıkan atıkların ya da ürün fazlalıklarının atık arıtımında kullanımı ile hem ekonomiye hem de çevreye katkıda bulunulabilmektedir. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir [Özacar, M.,2002].

Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı bazı su ve atıksu arıtım uygulamaları aşağıda verilmiştir:

- ✓ Bazı ağır metallerin giderilmesinde,
- ✓ Deklorizasyon amacıyla kullanılmaktadır.
- ✓ Küçük miktarda toksik bileşiklerin fenol gibi sudan uzaklaştırılmasında,
- ✓ Endüstriyel atıksulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- ✓ İstenmeyen tat ve kokuların giderilmesinde,
- ✓ Biyolojik arıtmayla giderilemeyen pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında,
- ✓ Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- ✓ Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında,

✓ TOK ve KOİ ihtiyacının azaltılmasında,

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silikajel, fuller toprağı, makroporöz reçineler, bazik makroporöz iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbent maddelerdir [Özacar, M.,2002].

4.1. Adsorpsiyonun Teorisi

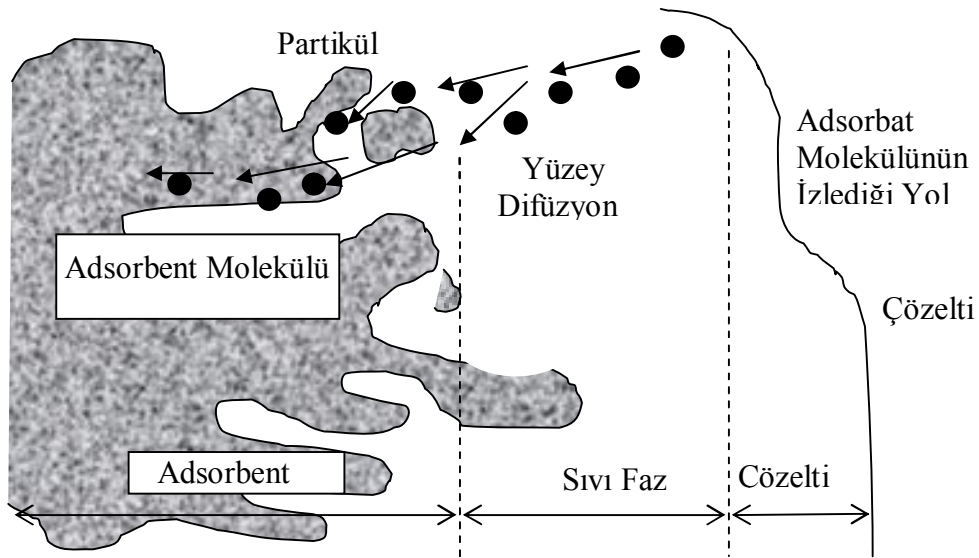
Adsorpsiyon bir fazdan madde çıkarıp diğerinin yüzeyinde yoğunlaştırmak için kullanılan bir temel işlemdir. Adsorpsiyon sırasında yüzeyde tutulan maddeye adsorblanan ya da adsorbat, yüzeyde tutan maddelere ise adsorbent denilir. Yüzeyde etkin olan yüzey enerjilerinden etkilenir ve onları etkiler. Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözünmüş maddelerin ara yüzeydeki birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetine bağlıdır [Kobyay, 2001; Rodrigues ve diğerleri 1989; Seader and E.J. Herley 1998; Weber, 1972]

Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesi esnasında adsorbent tarafından tutularak çözültiden uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisinde büyük moleküller adsorbentın gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözültiden adsorbent madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözültide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur [Kobyay, 2001; Weber, 1972; Rodrigues ve diğerleri 1989; Seader and E.J. Herley 1998; Özacar, M., 2002]

Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için aşağıdaki üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir:

1. Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözülmüş maddelerin öncelikle adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçiş film difüzyonu adı verilmektedir.
2. Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için partikül difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
3. Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözülmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanır.

Bu bölümde anlatılan adsorpsiyon prosesinin oluşumu şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde, Partikül ve Film Difüzyonu

Bu koşulların dışında adsorpsiyon prosesini etkileyen pek çok faktör mevcuttur.

4.2. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu ve bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük, adsorpsiyon için önem taşır. Bir katı-sıvı sisteminde, çözücüden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından büyük önem taşır [Koby, M., 2001; Sawyer ve diğerleri, 1978].

Adsorpsiyon; değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyon olarak dörde ayrılır.

4.2.1. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim sonucu birikmesi esasına dayanır. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü, değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Örneğin; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbant yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir.

4.2.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorblanan madde ile adsorbant arasındaki bağı Van der Waals kuvvetleri sağlar. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla beraber zayıftırlar. Bu nedenle adsorpsiyonla adsorbant yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Proses sırasında açığa çıkan enerji 2-5 kcal/mol'dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektrostatik

kuvvetler aracılık ederler. Bu tip adsorpsiyonlarda, adsorblanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir.

Adsorpsiyon miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıktığı takdirde hızla azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyonun en güzel örneklerinden birisi aktif karbon adsorpsiyonudur.

4.2.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorblanan madde ile adsorblayıcı arasında kimyasal bağlanma genellikle kovalent olur. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleştirilir. Reaksiyon tek yönlü yani tersinmezdir. Proses sırasında açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kcal/mol'dür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bittiğinde adsorpsiyon durur. Kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler çevre mühendisliğinde önemli değildir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [Ardalı, 1990]

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, Sıvılar, Çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler Çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey – reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

4.2.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Biyolojik adsorpsiyon son yıllarda kullanılmaya başlayan bir terimdir. Yapılan araştırmalara göre, kirleticiler sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabilmekte ve bu özellik mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız gerçekleşmektedir.

Mikroorganizmalarla adsorpsiyon kinetiği iki basamaktan oluşur. Birinci basamak fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamağa genellikle pasif giderim denir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma ile kirletici etkileştikten

kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucudur.

İkinci basamak, kirleticilerin hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş hücre içi giderim basamağıdır. Bu basamağa aktif giderim denilir.

4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; karıştırma hızı, adsorbentin özellikleri, adsorbatın çözülebilirliği, adsorbent moleküllerin boyutu, pH ve sıcaklıktır [Koby, M., 2001; Rodrigues ve diğerleri, 1989; Seader ve Herley, 1998; Weber, 1972].

4.3.1. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma miktarına bağlı olarak ya film difüzyonu veya partikül difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında taneciğin etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından film difüzyonu hızı sınırlayıcı etkindir. Yeterli karışım sağlandığında, film difüzyon hızı, hızı sınırlayıcı etmen olan partikül difüzyon noktasına doğru artar. Genelde partikül difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür [Weber, 1972].

4.3.2. Adsorbentin Özellikleri

Partikül boyutu ve yüzey alanı kullanım açısından bir adsorbentin en önemli özelliğidir. Partikülün büyüklüğü azaldıkça adsorpsiyon hızı artar. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbentin dozajı ile lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj, çökelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişiklikler meydana getirmektedir. Kalan

safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci değişkeni belirtmektedir. Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilen kısmıdır. Bu nedenle belirli bir ağırlıktaki katı adsorbentın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz gözenekli hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbenti birim yüzey ağırlığı ile yani çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbentın yüzey alanını belirlemek zor olduğundan adsorbantın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ölçü olarak alınır. Sonuç olarak adsorbentın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan madde miktarı da artar [Weber, 1972; Rodrigues ve diğerleri 1989; Seader and E.J. Herley 1998].

4.3.3. Adsorbentın Molekülünün Büyüklüğü

Moleküller adsorplanmak amacıyla partikülün gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut, adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Yapılan araştırmalar alifatik asitler, aldehitler veya alkoller gibi bileşiklerle yapılan adsorpsiyonda, molekül boyutu arttıkça adsorpsiyon da arttığını göstermiştir. Bu kısmen karbon ve bir molekül arasındaki çekim kuvvetlerinin büyüklüğünün, molekül boyutunun gözenek boyutunun büyüklüğüne yaklaştıkça artması ile açıklanabilir.

Birçok atıksu farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu tanecikler, daha küçük boyutlu taneciklerin adsorbentın gözenekleri içine girmesine engel olabilirler-moleküler perdeleme- ama hem moleküllerin hem de partiküllerin düzensiz şekilleri bu perdelemeyi engeller. Küçük moleküllerin daha hareketli olmaları, daha büyük hızlarda difüze olmalarını ve büyük moleküllerin giremeyecekleri gözeneklere girmelerine imkân sağlar [Weber, 1972].

4.3.4. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Çözülebilirliği

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eden önemli faktörlerden biridir. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarı ile bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük ise adsorbent ile çözelti arasındaki bağ o derecede kuvvetlidir, bu durum adsorpsiyon miktarının düşük olduğu anlamına gelir. Su ve atıksulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmaktadır. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum, nötr türler için ise maksimuma ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural geçerlidir; polar bir madde daha polar olan bir fazı tercih eder. Diğer bir ifade ile polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından, polar olmayan bir çözelti içerisinde olduğu hale göre daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler ve bu yüzden de çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar [Koby, M., 2001; Rodrigues ve diğerleri, 1989; Seader ve Herley, 1998].

4.3.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı adsorpsiyonu önemli ölçüde etkiler. Bu durum hidrojen iyonlarının adsorbent tarafından adsorplanmasından ve kısmen de pH'in iyonizasyonu artırmasından kaynaklanmaktadır. Böylece birçok bileşimin adsorpsiyonunu etkiler. Örneğin organik asitler, düşük pH' larda daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar yüksek pH' larda daha iyi adsorbe olma özelliği gösterirler [Koby, M., 2001; Rodrigues ve diğerleri, 1989; Seader ve Herley, 1998].

4.3.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize eder. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar oldukları için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır [Koby, M., 2001; Rodrigues ve diğerleri, 1989; Seader ve Herley, 1998].

4.4. Adsorpsiyon Dengesi

Silikajel, zeolitler veya aktif karbon gibi diğer adsorbantların sorpsiyon mekanizması iyon değiştirme gibi kolay değildir. Birkaç değişik proses bir arada yer alabilir. Van der Waals kuvvetleri veya iyon atraksiyonu prosesi etkileyebilir. Dolayısıyla bunlar üzerinde çalışmalar yapmış ve değişik izoterm bulmuş kişilerin ortaya koyduğu modeller kullanılır. Yüzlerce model vardır. Su ile ilgili çalışmalarda genellikle kullanılan üç model vardır. Bunlar Freundlich, Langmuir ve Tempkin izotermidir [Rodrigues ve diğerleri, 1989; Seader ve Herley, 1998].

Kesikli (batch) reaktör çalışmasında, sorbantın üzerinde tutulan iyonların konsantrasyonunu bulabilmek için kütle dengesi formülünden faydalanılır.

$$q_e m = V(C_o - C) \quad (4.1)$$

q_e : adsorbent üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu (mg/g, meq/g)

m : kullanılan adsorbanın miktarı (g)

V : adsorbat hacmi (L)

C_o : adsorbatın ilk konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

C : adsorbatın son konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

Sabit sıcaklıkta, solüsyonun denge halindeki konsantrasyonu ile sorbantın üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonunu bir grafikte ifade edilmesiyle izoterm elde edilir. Adsorpsiyon prosesini tanımlayacak birkaç değişik izoterm mevcuttur ama özellikle sucul ortamda gerçekleşen adsorpsiyon için en yaygın olarak kullanılan izoterm Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermidir.

4.4.1. Langmuir İzotermi

1918 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan Langmuir izoterm denklemleri gaz – katı adsorpsiyonunda her basınç aralığında kullanılmaktadır [Langmuir, 1918]. Eşitlik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Fowler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir.

Bu izotermde,

Adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu,

Adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği,

Adsorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır.

Langmuir izotermi ifade eden denklem;

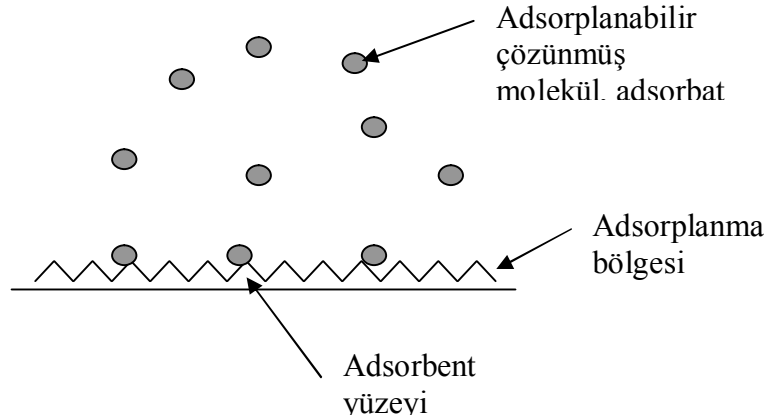
$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1 / Q_0 * b \quad (4.2)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

b : adsorpsiyon enerjisi (Langmuir constant) (L/mol)

Q_0 : adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)



Şekil 4.2 Langmuir adsorpsiyon prosesi.

4.4.2 . Freundlich İzotermi

Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere H.Freundlich tarafından 1906'da önerilen Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır [Freundlich,1906].

Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan K_f 'nin, yüzey örtüsü q 'nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir. Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmekte ve eşitlik (4.3) ile verilen denklem ile ifade edilmektedir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.4)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesini

n : Adsorpsiyon şiddetinin ölçüsü

Langmuir ve Freundlich izotermi matematiksel olarak seyreltik çözültülerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin her iki izoterme de uygunluk gösterdiği bilinmektedir.

Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır [Harward, 1964; Weber, 1972; Treybal, 1980; Aksu, 1990].

4.4.3. Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermdir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir [Allen ve diğeri,200].

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(a_T C_e) \quad (4.5)$$

eşitliği lineerleştirilir ve eşitlikte $(RT)/b = K_T$ şeklinde tanımlanırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte;

R : gaz sabiti (J/mol^oK),

T : sıcaklık (°K)

a_T : Toth sabiti (dm³/g)

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde en yaygın olarak kullanılan ve literatürde yer alan kinetik modelleri Lagergen ampirik kinetik modeli, yalancı ikinci mertebeden kinetik yaklaşım modeli ve Elovich kinetik modeli aşağıda verilmiştir [Seader and Herley, 1998].

4.5.1. Birinci Mertebeden Geri Dönüşümlü Kinetik Modeli

Sıvı fazdan katı faza çözünenin (adsorbatın) sorpsiyonunun iki faz arasında kurulan geri dönüşümlü bir denge reaksiyonu olduğu göz önüne alınır.

4.5.2. Lagergren Ampirik Kinetik Modeli

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergen ampirik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = Kad(q_e - q_t) \quad (4.7)$$

(4.7) eşitliği sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t = q_t'$ 'ye değişiyorsa) integre edilirse (4.8) eşitliği elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{Kad}{2,303}t \quad (4.8)$$

Bu eşitlikte,

Kad : Lagergen kinetik model hız sabitidir (1/dak),

q_e : adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g),

q_t : t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g).

Bu model, pek çok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorpsiyon prosesinin ilk 20–30 dakikası için uygulanabilir [Lagergren,1898; Aksu ve Tezer, 2000].

4.5.3. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modelidir [Ho and McKay, 1999]. Aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (4.9)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (4.10)$$

Bu eşitlik ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (4.11)$$

Bu eşitlikte;

k : yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g.mg/dak).

q_e : dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g),

qt : ise t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g).

Bu eşitliğe göre $(t/qt) - t$ grafiğe geçirilirse k hesaplanır.

4.5.4. Elovich Kinetik Modeli

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modelidir. Elovich kinetik model eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır [Ho and McKay, 1999].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (4.12)$$

Bu eşitlikte;

α : başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (g mg/dak),

β : desorpsiyon sabitidir (g mg)

qt : t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur(mg/g)

4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin enerji dengesini açıklamada yararlanılmaktadır. Serbest enerji değişimi (ΔG) prosesinin kendiliğinden gerçekleşme durumunu belirlemede kullanılır. ΔG değeri negatif olarak ne kadar fazla ise reaksiyonun kendiliğinden yani dışardan enerjiye gereksinimi olmadan gerçekleşme ihtimali o kadar fazladır [Weber 1972; Smith, 1981]. Entalpi değişimi (ΔH) adsorpsiyon prosesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi hakkında bilgi verir. ΔH değerinin pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik yani sıcaklık ile doğru orantılı olduğunu gösterirken, negatif olması ise reaksiyonun

ekzotermik olduğunu belirtmektedir. Entropi değişimi (ΔS) adsorplanacak maddenin adsorbente (zeolit) olan eğilimi hakkında bilgi verir [Gupta., 2004].

Termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$K_C = \frac{C_A}{C_S} \quad (4.13)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (4.14)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4.15)$$

Burada, R (8.314 J/K mol) gaz sabiti, T (K) sıcaklık, C_A denge durumunda adsorbe edilmiş boya konsantrasyonunu, C_S denge durumunda çözelti fazındaki boya konsantrasyonunu göstermektedir.

5. ZEOLİTLER

Zeolitler, 1756 yılında İsviçreli mineralog olan Cronstedt tarafından keşfedilmişlerdir. Bulduğu maddeyi ısıttığı zaman kaynamaya benzer bir olayla karşılaştığı için Cronstedt bu minerali Yunanca'da "kaynama" ve "taş" anlamına gelen "zeo" ve "lithos" kelimelerinden oluşan "zeolit" olarak adlandırmıştır. Zeolitlerin ne işe yarayacakları ilk zeolit mineralinin keşfinden yaklaşık iki yüzyıl sonra, kimyacı Weigel ve Steinhoff'un araştırmalarında ortaya çıkmıştır. Suyu uçurulmuş zeolitlerin, küçük organik molekülleri adsorbladıkları ancak büyük molekülleri içlerine kabul etmedikleri gözlenmiştir. Zeolitler, moleküllerin boyutlarına göre ayırma özelliklerinden dolayı 1932'de McBain tarafından "moleküler elek" olarak adlandırmışlardır. 1940-1945 yıllarında şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin seçimli yüze soğurma ve gaz ayrımları için olağanüstü potansiyelleri ortaya konularak önemli endüstriyel uygulama alanları ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir. Ancak endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir. Bu amaçla, 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan zeolit sentezine yönelik araştırmalar olumlu sonuçlanmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip yapay zeolit kristali (Linda A) üretilmiştir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda 200 üzerinde yapay zeolit türü sentezlenmiştir. Zeolitler günümüzde geniş kullanım alanı ve kendine has özellikleriyle birçok araştırmanın kaynağı olmuştur. Yapay zeolitlerin birden bu kadar geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarının ortaya çıkmasına karşın üretim maliyetlerinin pahalı olması, büyük miktarlarda üretim yapılabilecek doğal zeolitlerin arama çalışmalarını hızlandırmıştır. Yine Union Carbide Corporation yer bilimcileri tarafından, 1958 yılında ticari olarak kullanılabilir tortul kayalar içindeki ilk doğal zeolit yatakları bulunmuştur [Barrer,1978; Bowman, 2000, Büyükakyol, 1987] .

Zeolit minerallerinin sınıflandırılması konusunda kesin bir fikir birliği bulunmamaktadır. Ancak, D.W. Breck (1974) tarafından ikincil yapı üniteleri ve iskelet yapılarına kombinasyonu temel alınarak bir sınıflandırma yapılmıştır.

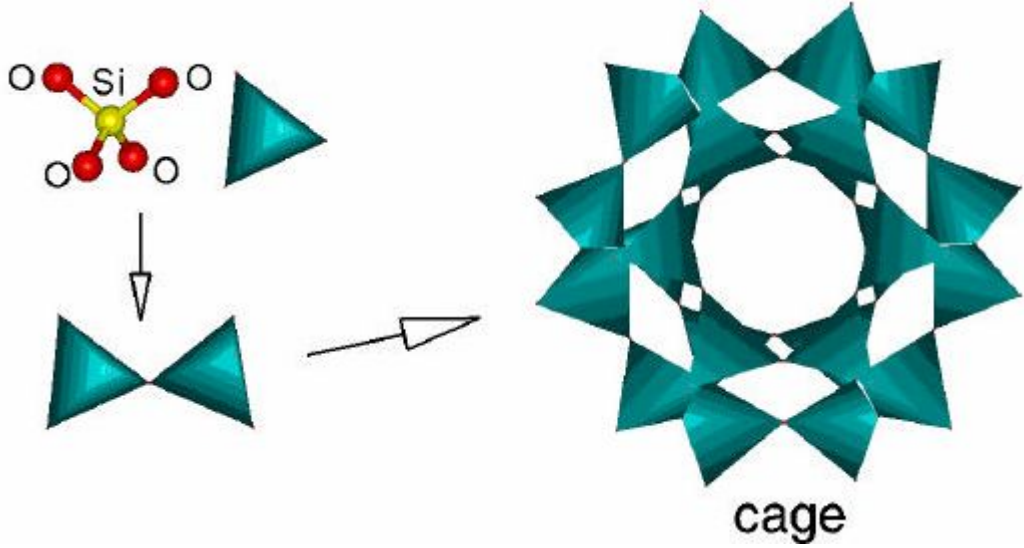
5.1. Zeolitlerin Yapısı ve Genel Özellikleri

Tüm zeolitler $[\text{SiO}_4]_4^-$ ve $[\text{AlO}_4]_5^-$ koordinasyon poli ederlerinin (çok yüzlü) birleşmesinden oluşan ve toprak alkali veya alkali metal iyonlarını değiştirebilir biçimde içeren üç boyutlu bir yapıya sahip sulu alümino silikatlardır [Dyer and Wiley, 1988]. Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, I.R. absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen;



genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M_1^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ gibi tek değerlikli bir katyon M^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi iki değerlikli bir katyondur. $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ mol oranı (y/z) zeolit türüne göre değişmektedir [DPT, 1996].

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerindendir. Dörtyüzlülerin merkezlerinde Si^{4+} veya Al^{3+} atomu ve köşelerinde oksijen atomu bulunmaktadır. Her O_2^- atomu komşu iki dörtyüzlü tarafından paylaşılmaktadır. Dörtyüzlülerin birbirlerine bağlanmaları sonucu farklı geometrilere sahip çok köşeli boşlukları ve kanalları olan kristal yapıdaki zeolitler meydana gelmektedir [Chon and Woo, 1996]. Şekil 2.1'de SiO_4 tetrahedralarının birleşmesinden oluşan zeolit kafes yapısı görülmektedir.



Şekil 5.1. SiO_4 tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi [Barrer,1978]

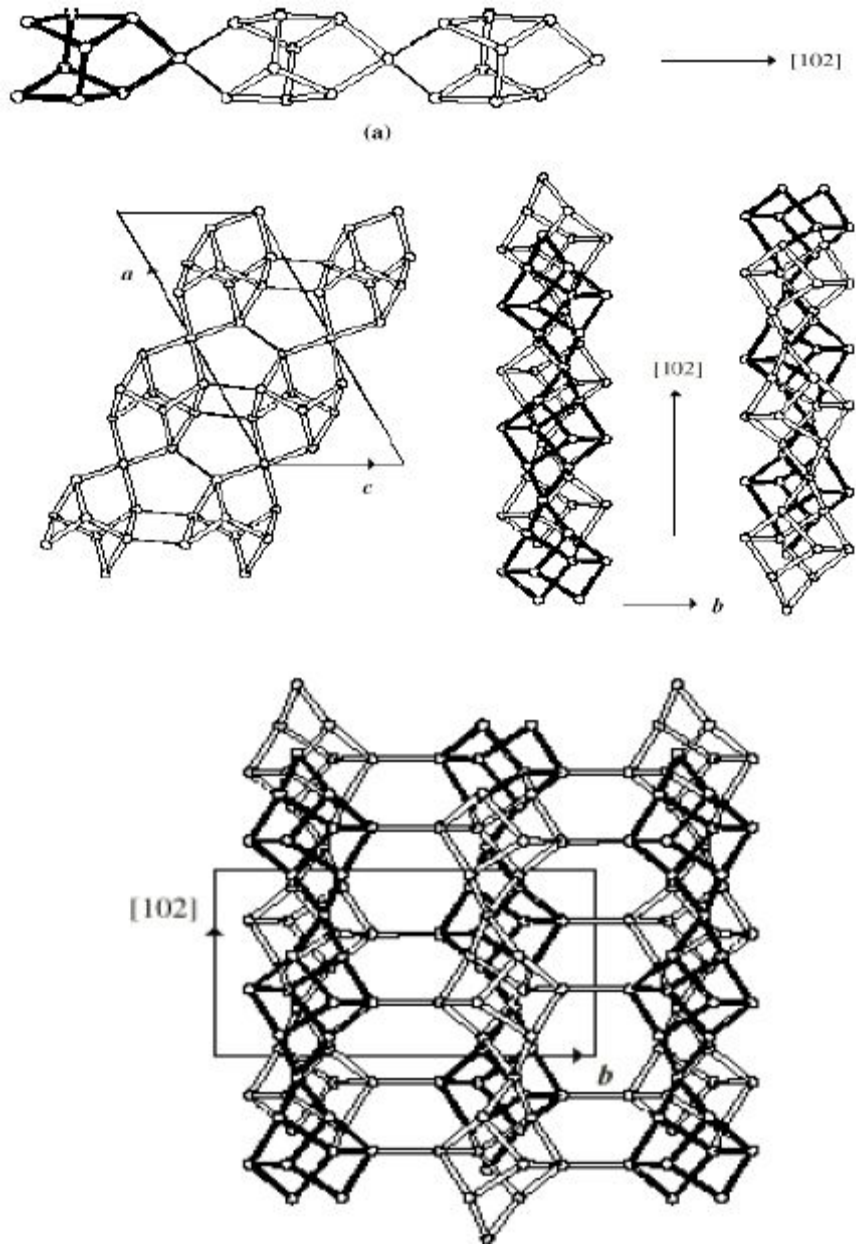
Si ve Al dörtyüzlülerinin oluşturduğu birincil yapı üniteleridir. Birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş halkalı ikincil yapı üniteleri ve ikincil yapı birimlerinin bir araya gelmesiyle çok yüzlüler (polieder) meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır. Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bu duruma örnek olarak mordenit zeoliti gösterilebilir. Bu kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır.

Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen "moleküler elek" olmalıdır.

Polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklı olması veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları değişik kristal yapısına zeolit türlerinin ortaya çıkmasına neden olur. Bu şekilde aynı kimyasal bileşime sahip olan zeolit minerallerinin fizikokimyasal özellikleri değişik olabilmektedir. Bugün için 40 adet doğal zeolit minerali bilinmektedir.

Çizelge 5.1. Endüstriyel kullanımı olan zeolitler ve özellikleri [Barrer,1978]

Zeolit Türleri	Gözenek Boyutu	Si/Al Oranı
Doğal Zeolitler		
Modernit	6.7x7.0	4.1-5
Şabazit	3.6x3.7	1.6-3
Eriyonit	3.6x5.2	2.9-5.25
Klinoptilolit	4.4x7.2.4.1x4.7	4.25-5.25
Yapay Zeolitler		
KA	3	1
NaA	4	1
CaA	5	1
X	7.4	1-1.5
Y	7.4	1.3-3
Mordenit	6.7x7.0	5
ZSM-5	5.4x5.6	15



Şekil 5.2. Zeolit iskelet oluşumu [Barrer,1978]

5.2. Zeolitlerin Önemli Özellikleri

5.2.1. İyon Değişirme

Bu özellik zeolit bileşiminde silisyumdan daha fazla alüminyumun bulunması sonucu ortaya çıkmaktadır. +3 değerinde doğan yük eksikliği bileşime alkali ve /veya toprak alkalilerin girmesiyle dengelenmektedir. Bunlar da kristal yapıya zayıf şekilde bağlandığından, zeolitin içinde bulunduğu çözeltilerdeki iyonlarla kolayca yer değiştirmektedir [Barrer,1978; Bowman, 2000].

5.2.2. Absorbans

Zeolitlerin absorbanlık özelliği kurutma sonucu mikro boşluklarındaki suyun uzaklaştırılmasına bağlı olarak bazı gazların ve çözeltilerin buralarda tutulması şeklindedir. Genellikle 350-400 °C’de ısıtılan zeolitler, kristal yapıları bozulmadan mikro kanallarındaki suyu kaybederler. Bu kanalların çapı çok küçük olduğundan molekül yapıları o oranda küçük olan gaz ve çözeltileri bünyelerine alabilirler. Bu özellikleri nedeniyle zeolitlere moleküler elekte denilmektedir. Bu özelliğinden yararlanılacak zeolitlerin bir gramında birkaç yüz metrekare gözenek yüzeyi vardır. Kuru ağırlıklarının % 30’u kadar gaz veya sıvıyı absorplayabilirler [Barrer,1978; Bowman, 2000].

5.2.3. Dehidratasyon

Isıtıldıktan sonra orijinal kristal yapının korunması zeolitler için önemlidir. Hölandit, lamontit, natrolit ve stilbit türü zeolitler 300 °C’ye kadar ısıtıldıklarında bünyeleri bozulur ve kristallerinin ilksel yapıları bozulur. Bünyeyi terk eden su bir daha dönemez. Bu tür zeolitler ancak bu derecenin altında dehidratasyon işlemlerinde kullanılabilirler. Dehidratasyon değerleri düşüktür. Yapay olanlar da

dahil diğer zeolitler 700-800 °C'ye kadar ısıtıldıklarında bile iç yapı ve orijinal kristal düzenlerini korurlar ve kullanılmaya devam ederler. Dehidratasyon değerleri yüksektir [Barrer,1978; Bowman, 2000].

5.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması

5.3.1. Doğal Zeolitler

Doğal zeolitler, değişik türde jeolojik yapılarda ve kayalarda oluşmakta ve özellikle volkanik bölgelerde, bunun yanı sıra tortul kayalarda bulunmaktadır. Türlerin oluşumları kayanın yapı ve bileşimine, çatlaklardaki suyun kompozisyonuna, sıcaklığına ve zamana bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Zeolitler 2 nm'den daha küçük gözenek boyutuna sahip mikro gözenekli yapılardır. Mikroyapılar boyutlarına göre 0,7 nm'den daha küçük olanlar ultramikroyapılar ve 0,7-2 nm aralığında olanlar ise süper mikro gözenekler olarak sınıflandırılmaktadır [Hern et al., 2000;Barrer,1978; Bowman, 2000].

Tuzluluk, pH, suda çözülmüş iyon konsantrasyonu, basınç ve sıcaklık zeolit oluşumu sırasında mineral içeriğini etkilemektedir. Doğal zeolitlerin genel özellikleri Çizelge 5.2'de sunulmuştur.

Çizelge 5.2. Doğal zeolitlerin özellikleri [DPT, 1996].

Zeolit	Si/Al	Halka çeşidi	Halka boyu A ⁰	Esas Sorps. alanı	Porozite [%]	Isıl kararlılık	İyon değiştirme kapasitesi [meq/g]	Özgül ağırlık [g/cm ³]	pH karar limiti
Analsim	2	6	2.8	Kanal	18	Yüksek	4.54	2.24-2.29	-5
Şabazit	1.4-2.8	8	4.1x3.7	Boşluk	20	Yüksek	3.84	2.05-2.10	-4
Klinoptilolit	2.7-5.3	10	7.9x3.5	Kanal	34	Yüksek	2.16	2.15-2.25	<2
Eriyonit	3-4	8	4.2x3.6	Boşluk	35	Yüksek	3.12	2.02-2.08	-3
Ferrierit	3.2-6.2	10	5.4x3.2	Kanal	28	Yüksek	2.33	2.18-2.20	<2
Mordenit	4.4-5.5	12	7x6.7	Kanal	28	Yüksek	2.29	2.12-2.15	<2
Filipsit	1.3-2.9	8	4.2x4.4	Kanal	31	Orta	3.31	2.15-2.20	-4

İlk çağlardan beri doğal zeolitler yapı malzemesi olarak kullanılmışlardır. Doğal zeolitlerin sedimanter kayalarda yaygın olarak bulunması ve kolay çıkarılıp işlenebilen bir maden olması özelliğiyle avantajları vardır. Doğal zeolitler yapay zeolitlere göre oldukça ucuzdur. Ancak bu zeolitler istenilen saflık ve gözenek çapında olmaması ve aynı rezervde bu özelliklerin değişim gösterebilmesinden dolayı yaygın olarak kullanılmamıştır. Bu nedenle dünya pazarında yapay zeolit kullanımına yönelilmiştir. Son yıllarda ise doğal zeolitlerin kullanım alanları endüstriyel kullanımda giderek artmıştır. Doğal zeolitlerin kullanımı, kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji ve diğer alanlarda olmak üzere çok geniştir.

Günümüzde yapılan çalışmalar sonucu yaklaşık kırk çeşit doğal zeolit bulunmuştur. Doğal zeolitlerin büyük bir bölümünü oluşturan minareler analsim, şabazit, klinoptilolit, erionit, ferionit, höylandid, mordenit, filipsittir.

5.3.2.Klinoptilolit

$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]24\text{H}_2\text{O}$ veya $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]24\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan klinoptilolitin kristal sistemi monoklinikdir ve ısıya dayanıklıdır [Breck, 1974]. 700 °C 'ye kadar kristal yapısını korur. Silika bakımından zengin bir doğal zeolit türüdür. Si/Al mol oranı 0.425/5.25' dir. Asitle işleme sokularak moleküler elekleri hazırlanabilir. Aside karşı dayanıklı bir zeolittir. Kristal boşluğu %39'dur.

SO_2 , H_2S ve CO_2 gibi gazların tutulmasında, havanın oksijence zenginleştirilmesinde, kurutma ve saflaştırma teknolojisinde, radyoaktif izotopların tutulmasında klinoptilolit kullanılır. Doğal klinoptilolit ve hölandit aynı kristal yapıya sahip fakat fiziksel ve kimyasal özellikleri değişik iki zeolit mineralidir. Bu zeolitlerin X ışını diyagramları hemen hemen birbirlerinin aynısı olduğundan bu metot ile ayırt edilmeleri imkânsızdır. Klinoptilolit silika bakımından hölandite göre daha zengindir ve ısıya karşı daha dayanıklıdır. Hölandit ısıtıldığında 230 °C 'de Hölandit B diye isimlendirilen başka bir faza geçmekte 350 °C'de tamamen amorflaşmaktadır. Bu iki zeolit mineralini ayırt etmek için ısıya karşı dayanıklılık deneyleri gerekmektedir. Klinoptilolitin gözenek ve boşluklarında katyon yanında su molekülleri bulunmaktadır. Knowlton ve çalışma arkadaşları (1981) klinoptilolitin gözeneklerinde bulunan su molekülü tanımlamışlardır. Bunlar dış su, zayıf bağlanmış zeolitik su ve sıkı bağlanmış zeolitik su olarak gruplandırılmıştır. Dış su, toz haldeki örneğin yüzeyinde adsorplanmıştır ve ortamdan ısıl etki ile 75 °C sıcaklıkta ayrılabilir. Diğer su moleküllü tiplerinin ise katyon konumlarının yanı sıra gözeneklerde bulunan belirli su moleküllü konumlarını da işgal edebildikleri belirlenmiştir. Sıkı bağlanmış zeolitik su molekülleri kristal yapıyı 271 °C sıcaklıkta, zayıf bağlanmış su molekülleri ise 171 °C sıcaklıkta terk etmektedir [Breck, 1974].

Doğada en yaygın bulunan zeolit minerallerinden biri olan klinoptilolit kapalı, açık ve deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerinden biridir. Kapalı sistemlerde yüksek tuzluluğa sahip bazik gözenek suları, ortamda bulunan camı bileşenlerle reaksiyona girerek klinoptiloliti oluştururlar. Bu tip sistemlerde klinoptilolitin yanı sıra alkali feldsparlar, kil mineralleri, camı malzeme ve analsimde oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camı malzeme ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Derinliğin artması ile tuzluluk artacağından farklı minerallerde oluşabilmektedir. Bu tip sistemlerin kesitlerinde derinliğin artmasıyla sırasıyla camı malzeme montmorillonit, klinoptilolit, riyolitik volkanik camların yüksek basınç altına dönüşmesi sonucunda oluşmaktadır.

5.3.3. Sentetik Zeolitler

Endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaçların boşluk ve çatlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir [Toprak, 1997]. İlk sentetik zeolit üretimi çalışmaları 1949'da Union Carvide şirketinin laboratuvarlarında başlamıştır. Son otuz yıl içinde yaklaşık 150 tür yapay zeolit laboratuvarlarda sentez edilmiştir. Sentetik zeolitler doğal zeolite göre maksimum değişebilen katyon miktarına ve iyon değişim kapasitesine sahiptirler.

Zeolitlerin bileşimi, iç boşluk ve kanalların yapısı, katyon değiştirme özelliği, büyüklüğü, çevre koşullarında yapısının kararlılığı ve yapı bozukluğu gibi faktörler zeolitlerin ticari kullanımını etkileyen başlıca faktörlerdir. Sentetik zeolitlerin adsorplama, katalizör olma ve iyon değiştirici özelliklerine göre kullanım alanları daha çok sanayide olmaktadır.

5.4. Dünya’da ve Türkiye’ de Zeolit Oluşumu ve Üretimi

Dünyanın belli başlı zeolit üreticisi ülkeleri Küba, A.B.D, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan, Japonya’dır. Ülkemiz doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahip olmasına karşın ilk kez 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Türkiye’de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır [DPT, 1996]. Bu bölgede 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tuf rezervi tespit edilmiştir.

Dünyada zeolit üretimi yaklaşık 40 seneden beri yapılmaktadır. Ülkemiz ve dünyadaki zeolit üretim yöntemleri genelde aynıdır. Üretimi yapılan yatakların hepsi yatay tabakalı olduğundan ocak üretimleri açık işletme yöntemleri ile yapılmaktadır. Ocaktan alınan ham cevher kırma-eleme ünitelerinde kırılıp sınıflandırılmaktadır. Ülkemizdeki ve dünyadaki üretim teknolojileri arasında tek fark tesis büyüklükleri ve ülkemizdeki tesislerde halen kurutma üniteleri olmamasıdır [DPT,1996].

Zeolit üretimi ham cevherin doğadan çıkarılıp yalnızca kırma-kurutma ve eleme ile değişik boylarda arza sunulmasından ibarettir ve üretime herhangi bir hammadde girdisi yoktur. Üretim girdisi olarak; akaryakıt, elektrik ve iş gücü değerlendirilebilir.

Zeolit minerallerinin değişik türleri vardır. Bazıları eriyonit ve mordenit gibi lifsi, çubuksu ve iğnemsî yapılıdır ve akciğer zarında kanser yapıcı mezotelyome hastalığına neden olurlar. Orta Anadolu ve Ege bölgelerinde bu tür zeolit oluşumlarına rastlanmıştır. Ülkemizin doğal zeolit yatakları mineral türleri ile birlikte Çizelge 5.3’de verilmektedir [DPT, 2002].

Çizelge 5.3. Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri [DPT,2002]

YÖRELER	MİNERAL BİLEŞİMLER
Sandıklı, Afyon	Holandit, Mikrolin, Kuvarts, Klinoptilolit, Kalsit
Yağmurlu, Manisa	Holandit, Mikrolin, Şabazit, Klinoptilolit, Eriyonit, Mordenit
İzmir, Urla	Şabazit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Manisa, Gördes	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Gediz, Kütahya	Klinoptilolit
Kütahya- Şaphane	Analsim
Emet, Kütahya	Holandit, Klinoptilolit, Filipsit
Balıkesir, Bigadiç	Klinoptilolit, Analsim
Kalecik, Ankara	Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa	Mordenit, Klinoptilolit
Keşan-Enez, Edirne	Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Mordenit
Karamürsel-Yalova	Wairakit, Şabazit, Klinoptilolit, Analsim
Beypazarı, Ankara	Klinoptilolit, Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim
Foça, İzmir	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Şabazit
Çeşme, İzmir	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Mikroclin

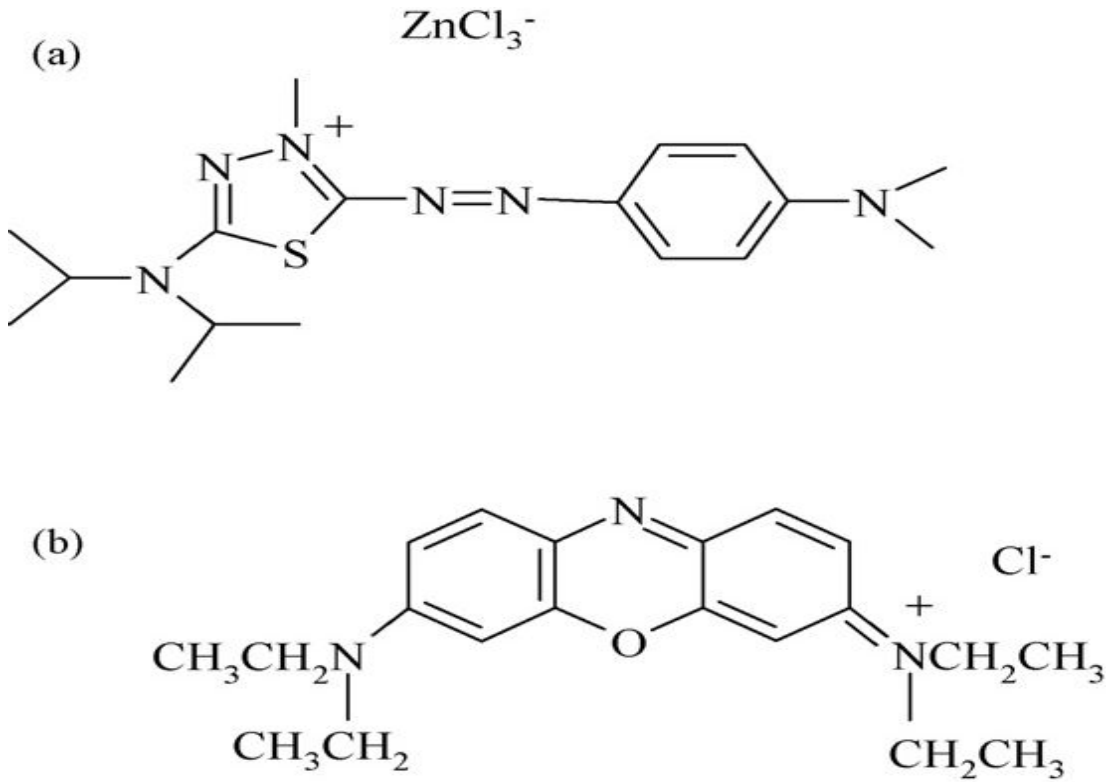
6. MATERYAL VE METOT

6.1. Materyal

Deneylerde adsorbat olarak Basic Blue 159+3, adsorbent olarak ise ham ve şartlandırılmış zeolitler ile analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

6.1.1. Kullanılan Boya

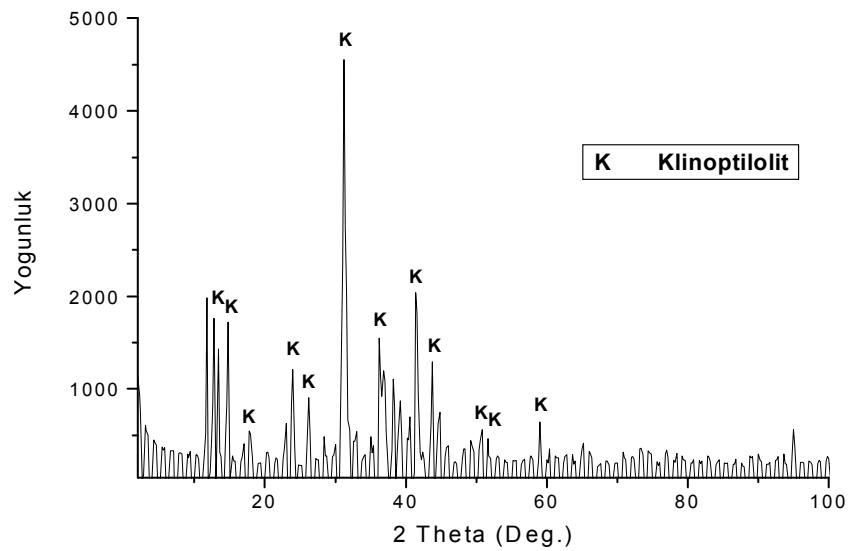
Adsorpsiyon deneylerinde materyal olarak, ticari olarak kullanılan DyeStar firmasından temin edilen Basic Blue 159+3 tekstil boyası kullanılmış olup bu boyanın kimyasal yapıları Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Seyreltme işlemlerinde Aquapure marka saf su cihazından ultra saf su kullanılmıştır..



Şekil 6.1. a) Basic Blue 159 b) Basic Blue 3'ün kimyasal yapısı

6.1.2. Kullanılan Zeolit ve Özellikleri

Adsorpsiyon deneylerinde ham zeolit, SDS ile şartlandırılmış zeolit ve HDTMA ile şartlandırılmış zeolit kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan zeolit örnekleri Bigadiç yöresine ait rezervlerden alınmıştır. Kullanılan zeolitler 30 mesh elekten geçirilmiştir. Bigadiç zeolit mineralinin X-ray (XRD) ölçümleri Rigaku D-max 1000 model XRD cihazı ile ölçülmüş ve Şekil 6.2’de gösterilmiştir. Şekil 6.2’den görüldüğü gibi zeolit minerali klinoptilolitten oluşmaktadır. Doğal zeolitin kimyasal özellikleri XRF analiz yapılarak belirlenmiş ve çizelge 6.1.’de verilmiştir.



Şekil 6.2. Bigadiç Klinoptiloliti'nin XRD analizi

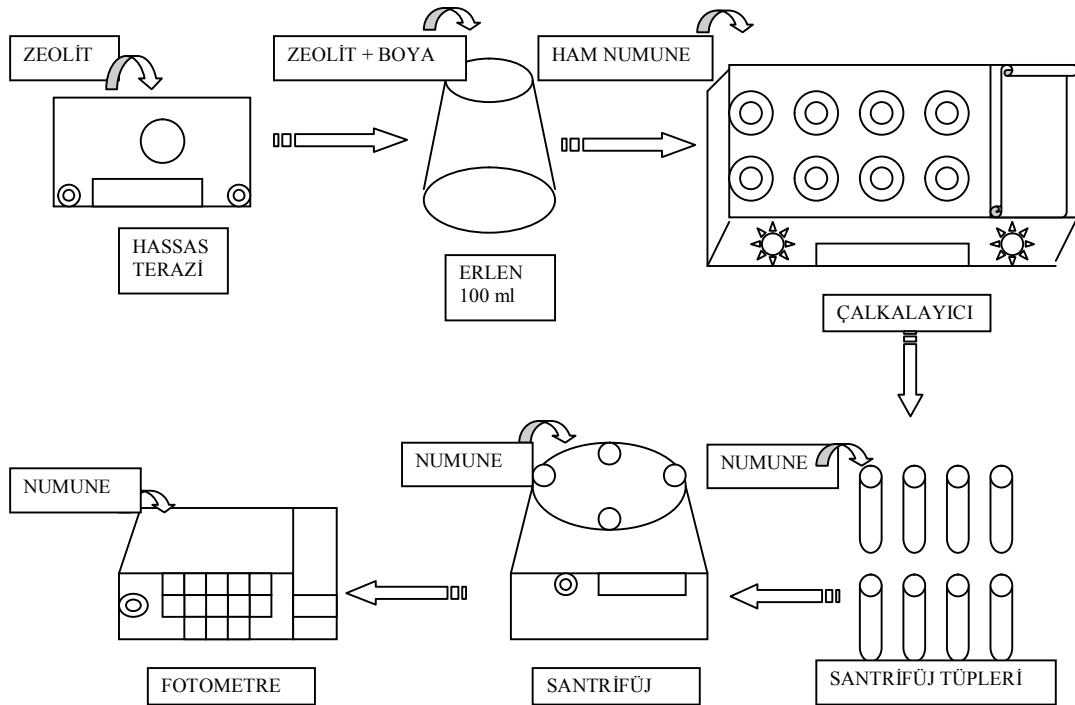
Çizelge 6.1. Çalışmada kullanılan zeolitin kimyasal bileşenleri

Oksitler	% Ağırlık
SiO ₂	80.20
Al ₂ O ₃	11.20
FeO	1.79
MgO	0.79
CaO	3.46
Na ₂ O	0.20
K ₂ O	2.36
Toplam	100.00

Negatif yüklü yüzeyi olan ve genelde kation değişimi için kullanılan zeolitler modifiye edilerek anyon gideriminde de kullanılabilirler. Bunun için genelde surfactantlar kullanılır. Surfactantlar hem hidrofilik hem de hidrofobik yapıları olan, suda çözülebilen organik maddelerdir. Negatif yüklü olan doğal minerallerle, anyonik boyaların adsorpsiyonu çok sınırlı veya mümkün olmadığından öncelikle, doğal zeolitin yüzeyi kationik surfactanlarla modifiye edilerek pozitif yüklü hale getirilmelidir[Breck, 1974].

6.2. Deney Sistemi

Tez çalışması süresince kullanılan malzeme ve cihazlardan oluşan deney sistemini Şekil 6.3’de basit bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 6.3. Kullanılan Deneysel Sistem

6.3. Deneysel İşlem

6.3.1. Boya Çözeltisinin Hazırlanması

Deneylerde, DYSTAR firmasından temin edilen, Basic Blue 159 + Basic Blue 3 [5:1 oranında] (Astrazon Blue) boyası kullanılmıştır. Bu boyadan 0.5 gr hassas terazide ölçülüp 1L lik boya saklama kaplarına konmuştur ve üzeri 1 L saf su ile tamamlanarak 500 mg/L lik stok boya çözeltileri hazırlanmıştır. Kinetik çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanmış olan stok boya çözeltisinden saf su ile seyreltilerek 50 mg/L lik konsantrasyona sahip boya çözeltileri hazırlanmıştır. Ayrıca izoterm çalışmalarında kullanılmak üzere 500 mg/L stok boya çözeltisinden saf su ile seyreltilerek 25, 50, 100, 150, 200, 300, 500mg/L boya çözeltileri hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalar çözeltinin doğal pH'sı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.3.2. Modifiye Zeolitlerin Hazırlanması

Modifiye zeoliti hazırlamak için 30 gr doğal zeolit 21.38 mg/l (1.069 mg/50ml) HDTMA ve 24.38 mg/l (1.219 mg/50ml) SDS çözeltileriyle 25°C'de 350 rpm'de 12 saat çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sonrasında modifiye zeolit saf su ile yıkanarak safsızlıkları giderilmiştir. Daha sonra etüvde 105 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur.

6.3.3. Kinetik Deneyleri

0.5 mg ham zeolit hassas terazide (Explorer OHAUS) tartıldıktan sonra 100 mL'lik 9 adet erlene konmuştur, daha sonra her birinin üzerine 25 mL, 50 mg/L boya çözeltisi ilave edilerek deney numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler Heidolph Unimax 1010 marka çalkalayıcıya yerleştirilerek 35 °C, 350 rpm'de 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 dakikalık çalkalama süreleri sonunda alınmak üzere çalkalayıcı çalıştırılmıştır. Çalkalama süresi bitmiş olan numune için çalkalayıcı

durdurulup numune alındıktan sonra tekrar çalkalayıcı çalıştırılmıştır. Bu işlem tüm çalkalama sürelerinde yapılmıştır.

Erlenlerden santrifüj için numune alırken, erlen hafif eğimli tutularak çözeltideki katı fazın çökmesi için kısa bir süre beklenmiştir, daha sonra çözelti bulandırılmadan sıvı fazdan 10 mL pipet yardımıyla çekilerek cam tüplere konulmuştur. Tüm erlenlerdeki numunelere bu işlem uygulandıktan sonra cam tüpteki numuneler santrifüje (EBA 20- Hettich) yerleştirilmiştir. Numuneler 3500 devir/dk da 15 dk santrifüj işlemine tabi tutulmuştur.

Santrifüjden numuneler alındıktan sonra Basic Blue 159+3 boyası için belirlenmiş olan uygun dalga boyun Merck SQ118 marka fotometre yardımıyla önce saf suya karşı okuma yapıldıktan sonra her bir numune için ölçüm yapılarak absorbans değerleri tespit edilmiştir. Yapılan ölçümlerde sonuçları doğrulamak için her bir numune fotometrede 3 kez okunarak absorbans değerlerinin ortalaması alınmış ve kalibrasyon grafiği yardımıyla konsantrasyonlar hesaplanmıştır.

Ayrıca çalkalama işlemi bittikten sonra erlenlerde bulunan her bir numunenin pH, iletkenlik ve sıcaklık değerleri HQ40d (Multi) marka pH metrede ölçülerek veriler kaydedilmiştir. Bu bölümdeki adsorpsiyon deneylerindeki tüm işlemler SDS'li zeolit ve HDTMA'lı zeolit içinde yapılmıştır.

6.3.4. İzoterm Deneyleri

0.5 mg ham zeolit 100 mL'lik 7 adet erlene konmuştur, daha sonra her birinin üzerine 25 mL 25, 50, 100, 150, 200, 300, 500, mg/L boya çözeltisi ilave edilerek deney numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler çalkalayıcıya yerleştirilerek sırasıyla 25°C, 30°C, 35°C'de, 350 rpm'de 120 dakikalık çalkalama süresi sonunda alınmak üzere çalıştırılmıştır. Çalkalama süresi bittikten sonra alınan tüm numunelere Bölüm 6.3.3'de belirtilmiş olan kinetik çalışmalarda uygulanan işlemler takip edilerek numunelerin absorbans değerleri kullanılarak konsantrasyonlar tespit

edilmiştir. Bu bölümdeki adsorpsiyon deneylerindeki tüm işlemler SDS'li zeolit içinde yapılmıştır.

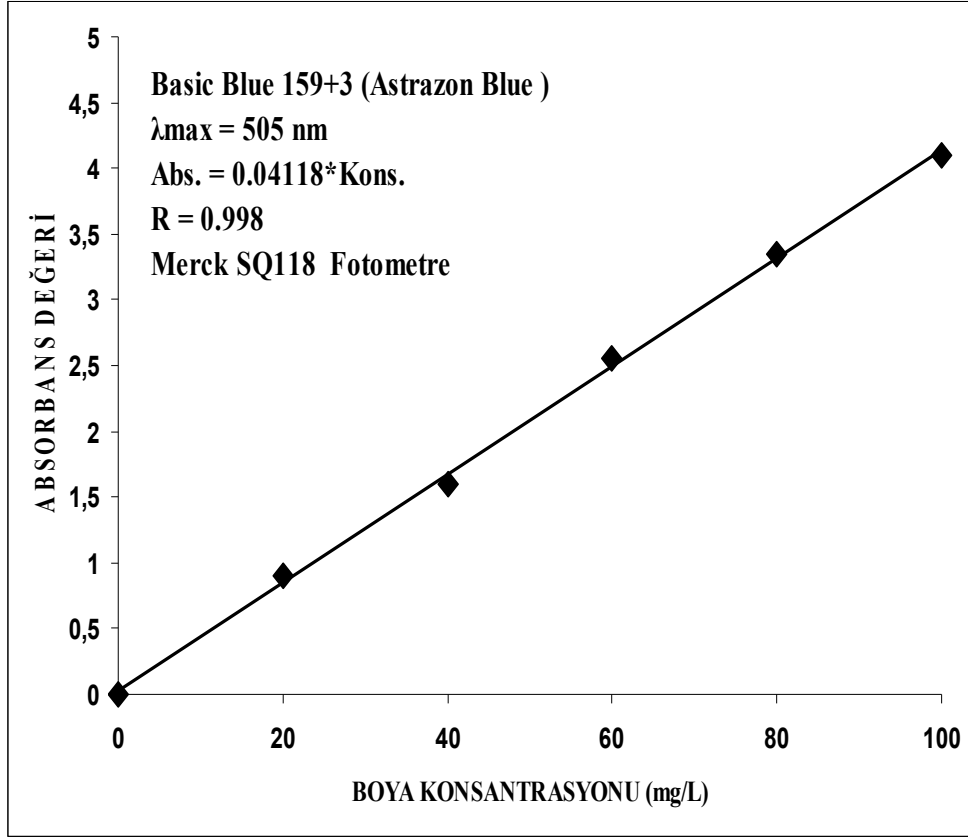
6.3.5. pH Deneyleri

0.5 mg ham zeolit 100 mL'lik 5 adet erlene konmuştur, daha sonra her birinin üzerine 25 mL, 50 mg/L boya çözeltisi ilave edilerek deney numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin pH'ları 0.1 ve 0.01 M NaOH ve 0.1 M H₂SO₄ kullanılarak sırasıyla pH metre ile 2, 4, 6, 8, 10 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra hazırlanan numuneler çalkalayıcıya yerleştirilerek 35°C, 350 rpm'de 120 dakikalık çalkalanmıştır. Çalkalama süresi bittikten sonra alınan tüm numunelere Bölüm 6.3.3'de belirtilmiş olan kinetik çalışmalarda uygulanan işlemler tatbik edilerek numunelerin absorbans değerleri dolayısıyla konsantrasyonlar tespit edilmiştir.

6.4. Analitik Metot

6.4.1. Boya Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Çalışmalarda kullanılan farklı konsantrasyonlarda boya çözeltileri saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Fotometrede, kullanılan boyanın maksimum dalga boyu tespit edilmiştir. Farklı pH'larda boya çözeltilerinin maksimum dalga boylarında bir değişim olmadığı görülmüştür. Maksimum dalga boyunda kalibrasyon eğrisi hazırlanmış olup, kullanılan boya için ilgili grafik Şekil 6.4 verilmiştir. Deney öncesi ve sonrası tüm boyaların konsantrasyon ölçümleri fotometre ile ölçülmüştür. Deney öncesi ve sonrası ölçüm değerleri arasındaki fark esas alınarak renk giderimi hesaplanmıştır.



Şekil 6.4. Basic Blue 159+3 İçin Absorbans - Konsantrasyon Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

7.1. Boya Çözeltisinin Adsorpsiyonu

Basic Blue 159 + Basic Blue 3 [5:1 oranında] (Astrazon Blue) boyasının sucul ortamda oluşturdukları renk giderimi ham zeolit ve SDS'li zeolit için çeşitli izoterm ve kinetik çalışmaları ile belirlenmiştir. Giderim üzerine sıcaklık ve pH'nın etkisi de araştırılmıştır.

7.1.1. Basic Blue 159+3 için Renk Giderimi Üzerine pH'nın Etkisi

Renk giderimi üzerine pH'nın etkisi, pH 2-4-6-8-10 değerlerinde incelenmiştir. 350 rpm çalkalama hızında, 35°C'de, 0.5 gr ham zeolit ve SDS'li zeolit ile 50 mg/L boya çözeltisi kullanılarak, 2 saatlik çalkama süresi sonunda elde edilen deney sonuçları Çizelge 7.1'de gösterilmiştir. Deneylerde elde edilen verimler Şekil 7.1 ve 7.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Basic Blue 159+3 için renk gideriminin de pH'nın etkisi

Adsorbent	Parametre	I	II	III	IV	V
HAM ZEOLİT	pH _B	2	4	6	8	10
	pH _Ç	2.24	4.7	6.41	7.2	8.51
	T _Ç (°C)	26.9	25.5	26	27.3	25.5
	EC _Ç (µS/cm)	271	123.9	23.1	-23.7	-101.1
	R _R (%)	91.3	90.9	89.3	89.8	88.5
SDS ZEOLİT	pH _B	2	4	6	8	10
	pH _Ç	2.27	4.09	6.4	8.41	9.24
	T _Ç (°C)	26.1	25.9	25.8	25.8	26
	EC _Ç (µS/cm)	268.4	160.1	23.9	-95.5	-144.2
	R _R (%)	87.2	90.7	91.2	87.3	91.3

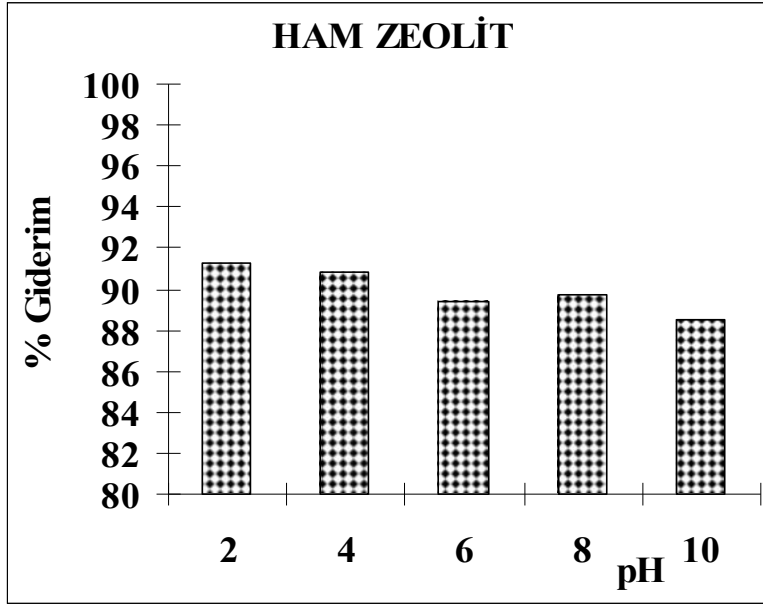
pH_B: Başlangıç pH değeri

pH_Ç: Çıkış pH değeri

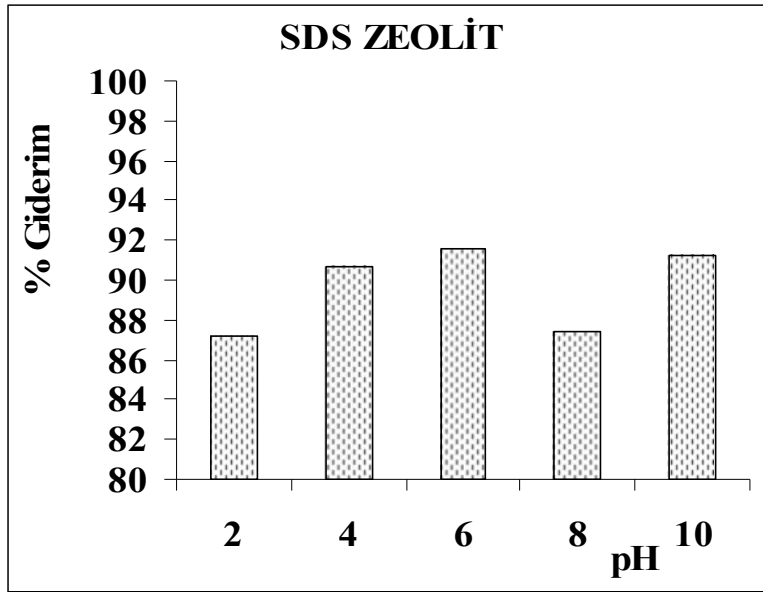
T_Ç (°C): Çıkış sıcaklık değeri

EC_Ç (µS/cm): Çıkış iletkenlik değeri

R_R (%): Renk giderim verimi



Şekil 7.1. Ham zeolit ile değişik pH değerlerinde elde edilen verimler



Şekil 7.2. SDS zeolit ile değişik pH değerlerinde elde edilen verimler

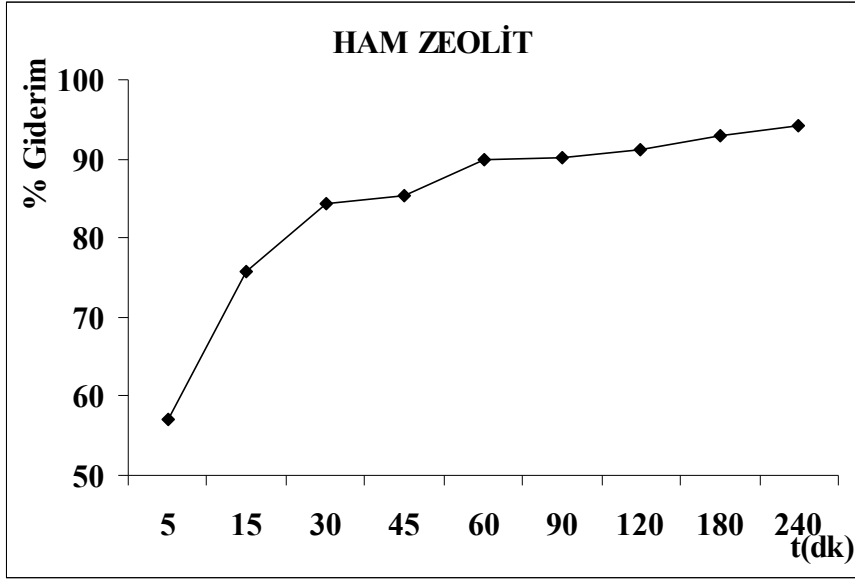
Ham zeolit için pH değişiminin verimi önemli ölçüde etkilemediği gözlemlenmiştir (Şekil 7.1). SDS zeolit içinde şekil 7.2’de görüldüğü üzere pH 6 ile 10 da en yüksek verimlerin alındığı, düşük pH’larda daha az verimin olduğu görülmektedir.

7.1.2. Basic Blue 159+3 İçin Renk Giderimi Üzerine Zamanın Etkisi

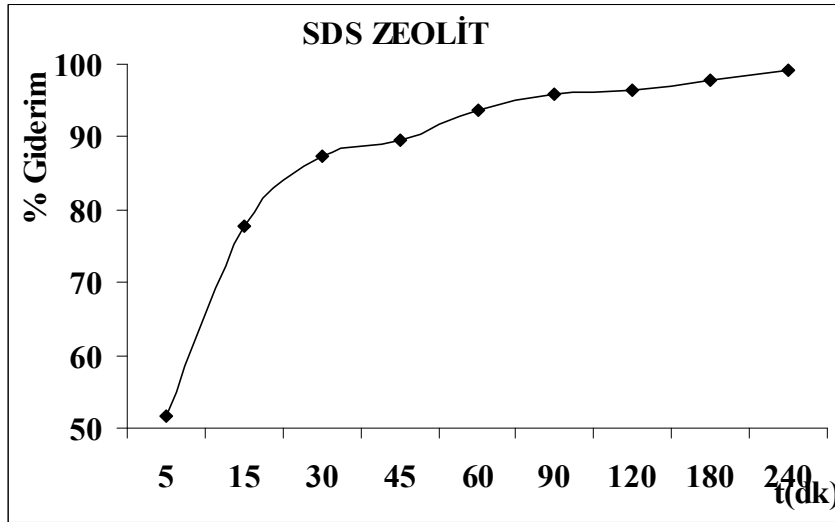
Renk giderimi üzerine zamanın etkisi 5-15-30-45-60-90-120-180-240. dakikalarda incelenmiştir. 350 rpm çalkalama hızında, 35°C’de, 0.5 gr ham zeolit, SDS’li zeolit ve HDTMA’lı zeolit ile 50 mg/L boya çözeltisi kullanılarak, çalkama süresi sonunda elde edilen deney sonuçları sırasıyla Çizelge 7.2’de gösterilmiştir. Deneyleerde elde edilen verimler Şekil 7.3, 7.4 ve 7.5’de gösterilmiştir

Çizelge 7.2. Basic Blue 159+3 için renk gideriminin de zamanın etkisi

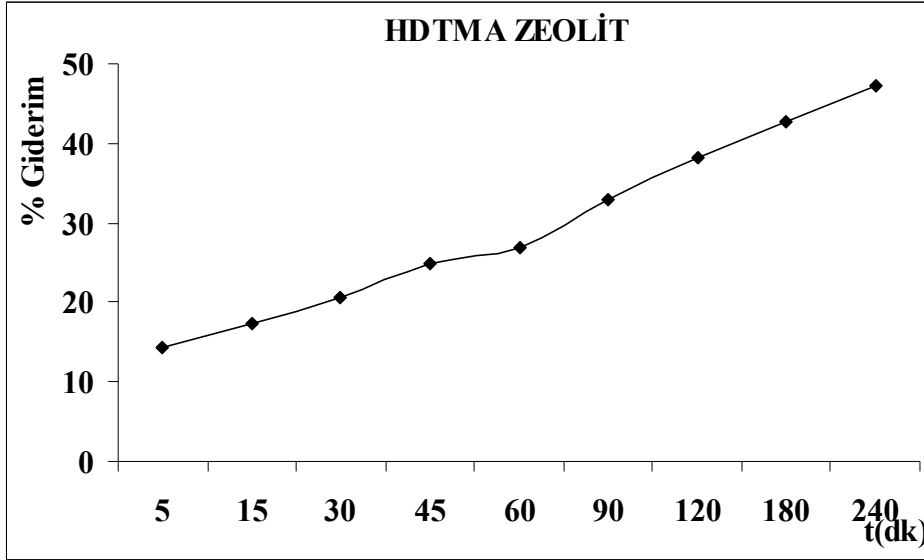
Adsorbent	Parametre	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
HAM ZEOLİT	Zaman	5	15	30	45	60	90	120	180	240
	pH _Ç	5.6	5.60	5.61	5.71	5.67	5.74	5.67	5.8	5.91
	T _Ç (°C)	21.1	21.3	21.3	22.5	22.9	23	23.4	23	21.8
	EC _Ç (µS/cm)	69.6	69.9	69.2	63.3	66.8	61.8	66	58.7	52.3
	R _R (%)	57	75.8	84.4	85.5	89.8	90	91.2	93	94.1
SDS ZEOLİT	Zaman	5	15	30	45	60	90	120	180	240
	pH _Ç	5.01	5.02	5.07	5.17	5.26	5.4	5.58	5.98	5.63
	T _Ç (°C)	22.3	23.2	23.9	25.3	25.8	24.7	26.6	25.9	26.8
	EC _Ç (µS/cm)	105	104	101	96.2	91.1	82.7	72.5	48.6	69.6
	R _R (%)	52	77.9	87.3	89.7	93.7	95.8	96.5	97.9	99.3
HDTMA ZEOLİT	Zaman	5	15	30	45	60	90	120	180	240
	pH _Ç	5.2	5.25	5.27	5.34	5.5	5.64	5.54	5.82	5.61
	T _Ç (°C)	23.2	23.5	25.4	24.2	25.3	26.8	25.1	24.5	24.3
	EC _Ç (µS/cm)	93.7	90.8	90.5	86	77	68.8	74.6	58	70.2
	R _R (%)	14.4	17.3	20.6	24.9	26.8	32.8	38.3	42.8	47.2



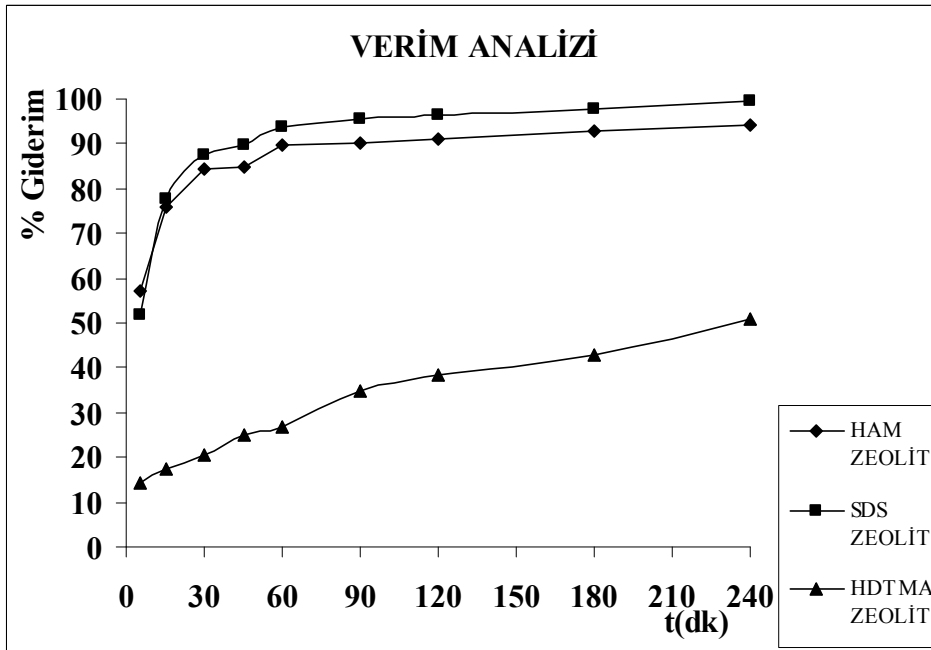
Şekil 7.3. Ham zeolit ile Basic Blue 159+3 için değişik zaman değerlerinde elde edilen verimler



Şekil 7.4. SDS zeolit ile Basic Blue 159+3 için değişik zaman değerlerinde elde edilen verimler

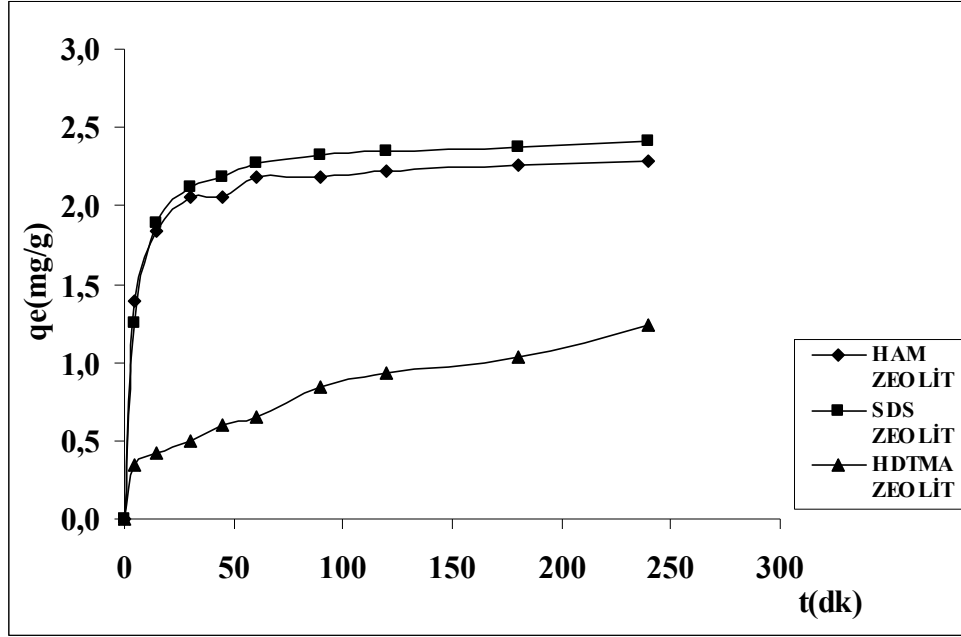


Şekil 7.5. HDTMA zeolit ile Basic Blue 159+3 için değişik zaman değerlerinde elde edilen verimler



Şekil 7.6. Ham, SDS ve HDTMA zeolitlerin değişik zaman değerlerinde giderim verimlerinin kıyaslanması

Şekil 7.6. 'da görüldüğü üzere her üç zeolit türünün karşılaştırdığımızda en yüksek verimin SDS'li zeolitte olduğu görülmektedir. Bunun nedeni kullanılan boyanın katyonik olması ve ham ve SDS ile modifiye edilen zeolitin katyon tutma özelliğinin fazla olmasından ötürü olduğu düşünülmektedir. HDTMA ile modifiye edilen zeolitin anyon tutma kapasitesinin artması, gideriminin düşük olmasına neden olmaktadır.



Şekil 7.7. Ham, SDS ve HDTMA zeolitlerin değişik zaman değerlerinde adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Şekil 7.7. de görüldüğü üzere zaman arttıkça Ham, SDS ve HDTMA zeolitlerinin adsorplama kapasitelerinin arttığı görülmektedir. Üç zeolit türünü ele aldığımızda SDS'le modifiye edilmiş zeolitin adsorplama kapasitesinin diğer ikisine göre daha iyi olduğu görülmektedir. En az değerler ise HDTMA ile modifiye edilmiş zeolit olduğu görülmüştür.

7.1.3. Basic Blue 159+3 İçin Renk Giderimi Üzerine Konsantrasyonunun Etkisi

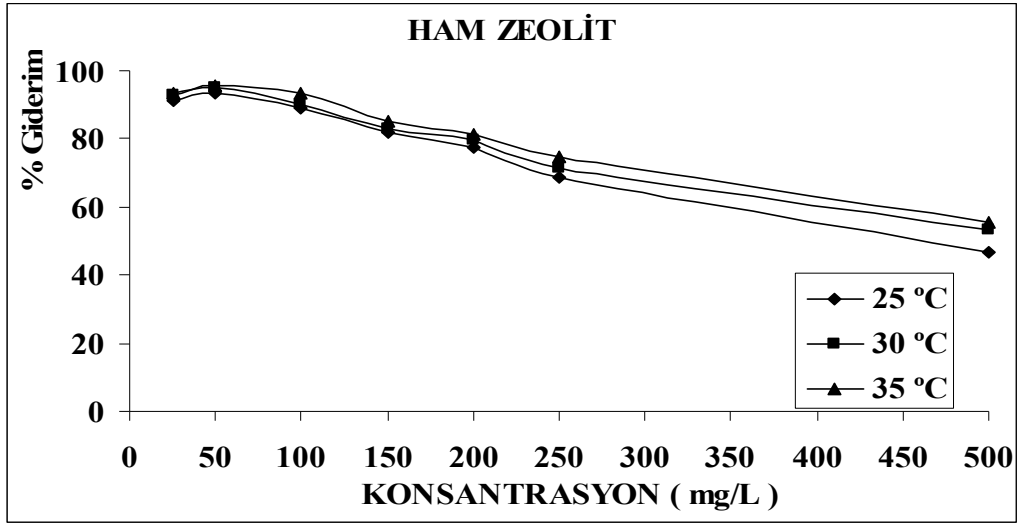
Bu bölümdeki deneyler, 25°C, 30°C, 35°C olmak üzere 3 farklı sıcaklık değerinde ham ve SDS ile modifiye edilen zeolit kullanılarak yapılmıştır.

7.1.3.1. Ham Zeolit ile Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Renk giderimi üzerine konsantrasyonun etkisi; 25, 50, 100, 150, 200, 300, 500 mg/L lik konsantrasyonlarda incelenmiştir. 350 rpm çalkalama hızında, 25°C, 30°C ve 35°C'de, 0,5 gr ham zeolit kullanılarak, 120 dakikalık çalkama süresi sonunda elde edilen deney sonuçları Çizelge 7.3'de gösterilmiştir. Deneylerde elde edilen verimler Şekil 7.6'da gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı termodinamik hesaplamalar Çizelge 7.4'de gösterilmiştir (şekil 7.9).

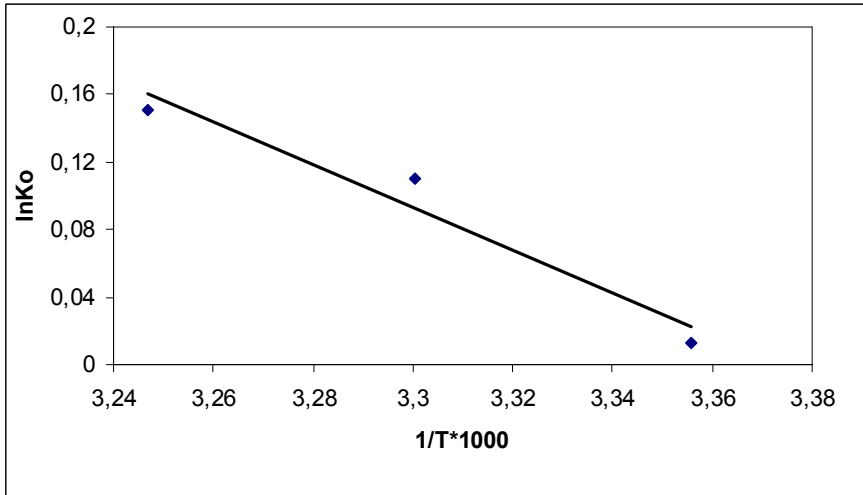
Çizelge 7.3. Ham zeolit ile renk giderimin de konsantrasyon etkisi

Sıcaklık	Parametre	I	II	III	IV	V	VI	VII
25°C	C ₀ (mg/L)	25	50	100	150	200	300	500
	pH _Ç	7.55	5.94	6.04	5.73	6.14	6.55	6.46
	T _Ç (°C)	23.8	22.8	22.6	23	23.7	23.4	22.7
	EC _Ç (µS/cm)	-44.8	50	44.5	62.3	38.8	14.6	19.5
	R _R (%)	91	93.2	89.2	82.1	77.6	68.7	46.8
30°C	C ₀ (mg/L)	25	50	100	150	200	300	500
	pH _Ç	6.3	6.2	6.06	6.21	6.18	6.28	6.43
	T _Ç (°C)	23.2	22.8	22.7	22.4	22.4	22.7	22.7
	EC _Ç (µS/cm)	28.9	35.2	43.5	34.1	36	30.6	21.5
	R _R (%)	92.8	95	90.1	83.1	79.9	71.2	53.3
35°C	C ₀ (mg/L)	25	50	100	150	200	300	500
	pH _Ç	6.38	6.11	5.99	6.17	6.16	6.33	6.48
	T _Ç (°C)	25.2	24.8	24.7	24.7	24.1	23.4	23
	EC _Ç (µS/cm)	24.6	40.8	47.9	37	37.4	27.4	18.6
	R _R (%)	93.2	95.6	93.2	85.1	81.2	74.8	55.6



Şekil 7.8. Ham zeolit ile değişik konsantrasyon ve sıcaklıklarda elde edilen verimler

Şekil 7.8 de görüldüğü üzere boyarmadde konsantrasyonu artmasıyla birlikte ham zeolitin gideriminin gittikçe azaldığı, düşük konsantrasyonlarda ise ham zeolit giderim veriminin en yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerde en yüksek verimin şekil 7.8' de görüldüğü üzere 35 °C'de olduğu görülmektedir.



Şekil 7.9 Ham zeolit için ln K₀ ve 1/T grafiği

Çizelge 7.4. Ham zeolit için termodinamik hesaplamalar (bkz sayfa 71)

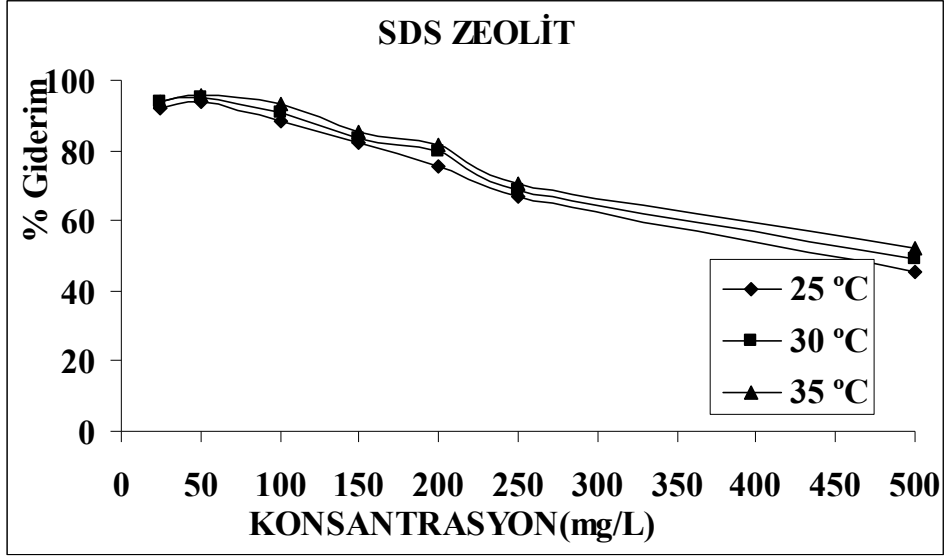
Parametre	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/K.mol)
SICAKLIK °C			
25 °C	-0.05447	10.523	0.0355
30 °C	-0.23194	10.523	0.0355
35 °C	-0.40942	10.523	0.0355

7.1.3.2. SDS'li Zeolit ile Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Renk giderimi üzerine konsantrasyonun etkisi; 25, 50, 100, 150, 200, 300, 500 mg/L lik konsantrasyonlarda incelenmiştir. 350 rpm çalkalama hızında, 25°C, 30°C ve 35°C'de, 0,5 gr SDS'li zeolit kullanılarak, 120 dakikalık çalkama süresi sonunda elde edilen deney sonuçları Çizelge 7.5'de gösterilmiştir. Deneylerde elde edilen verimler Şekil 7.7'de gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı termodinamik hesaplamalar Çizelge 7.6'da gösterilmiştir (Şekil 7.11).

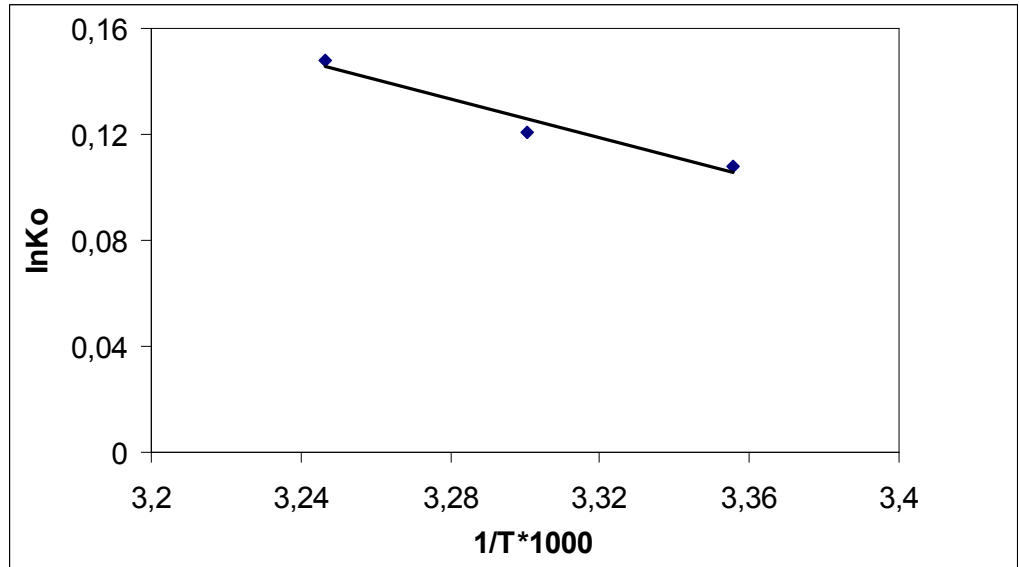
Çizelge 7.5. Basic Blue 159+3 için renk giderimin de konsantrasyon etkisi

Sıcaklık	Parametre	I	II	III	IV	V	VI	VII
25°C	C ₀ (mg/L)	25	50	100	150	200	300	500
	pH _Ç	6.06	5.66	5.51	5.76	5.75	5.92	6.25
	T _Ç (°C)	22.2	22	22	22.1	22.3	22.1	22.2
	EC _Ç (µS/cm)	43.3	66.7	54.1	60.6	61.1	31.5	34.3
	R _R (%)	91.9	94.1	88.1	82.4	75.4	67.2	45.3
30°C	C ₀ (mg/L)	25	50	100	150	200	300	500
	pH _Ç	5.36	5.42	5.63	5.6	5.84	5.9	6.17
	T _Ç (°C)	23.1	23	22.3	22.4	22.3	22.6	22.1
	EC _Ç (µS/cm)	84.5	80.9	68.1	66.6	55.8	52.4	36.4
	R _R (%)	93.6	94.8	90.5	83.6	79.8	68.8	49.3
35°C	C ₀ (mg/L)	25	50	100	150	200	300	500
	pH _Ç	5.35	5.46	5.5	5.75	5.76	5.86	6.07
	T _Ç (°C)	23.8	22.9	22.5	22.9	22.9	22.6	22.6
	EC _Ç (µS/cm)	84.9	77.2	75.9	61.2	60.6	55.1	42.8
	R _R (%)	94.1	96	93	85	81.5	70.7	52.3



Şekil 7.10. SDS'li zeolit ile değişik konsantrasyon ve sıcaklıklarda elde edilen verimler

SDS zeolit ile değişik konsantrasyonlar ve sıcaklıklarla yapılan deneylerde ham zeolitte olduğu gibi konsantrasyon miktarı arttıkça verimin azaldığı, sıcaklığın arttıkça verimin arttığı, en iyi değerlerin 35 °C'de olduğu görülmektedir.



Şekil 7.11. SDS ile modifiye edilmiş zeolit için ln K₀ ve 1/T grafiği

Çizelge 7.6. SDS ile modifiye edilen zeolit için termodinamik hesaplamalar

Parametre	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/K.mol)
SICAKLIK °C			
25 °C	-0.2617	3.0612	0.01115
30°C	-0.3174	3.0612	0.01115
35 °C	-0.3732	3.0612	0.01115

$\ln k$ ile $1/T$ ye karşı çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° değerleri bulunabilir.

$$\ln K = (\Delta S^\circ / R) - [(\Delta H^\circ / R)(1/T)]$$

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin tamamının standart hallerinde buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorpluyorsa, ΔH° pozitiftir. ΔH° pozitif olduğundan her iki reaksiyon da (ham ve SDS-zeolit) endotermiktir. Bir reaksiyonun itici gücü, Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ)$$

Çizelge 7-4 ve 7-6'dan görüldüğü gibi ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif olup ham zeolit için sırasıyla 10.52kJ/mol ve 0.0355kJ/Kmol olarak, SDS-zeolit için de 3.06kJ/mol ve 0.015kJ/Kmol olarak bulunmuştur. Her iki sistem için ΔG° değeri ise negatiftir ve reaksiyonlar istemlidir denebilir.

7.2. Kinetik Hesaplamaları

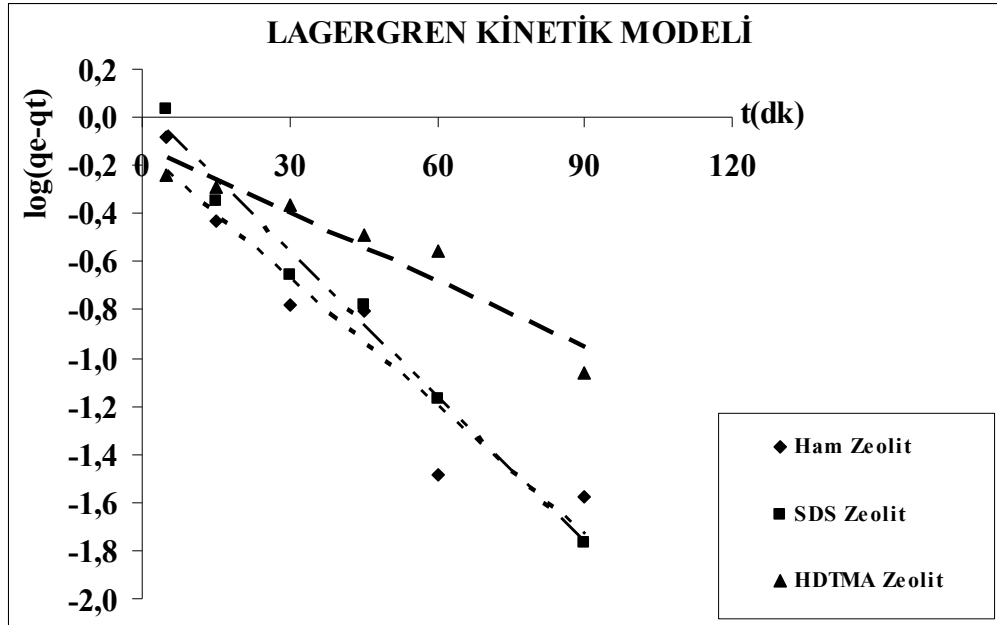
Sorpsiyon proseslerinde gerekli olan tahmini zaman hesaplamalarını bulmak amacıyla kinetik çalışmaları yapılmaktadır. Kinetik çalışmalarının genel amacı bu tahminleri yapmamıza yardımcı olmasıdır. Tabii bu amaçla bazı çeşitli modeller kullanılmaktadır. Sorpsiyonun gerçekleştiği ortamdaki şartları tahmin etmek ve meydana gelen difüzyondan ötürü normalde çok kolay olan bu prosesin zamanla ilgili tahminlerinin matematik modellemesi oldukça kompleks bir hal almaktadır.

Sorpsiyonun olduğu bölgenin kalınlığı, sorbantın büyüklüğünün veya debi değişikliği ile oluşacak etkinin tahmini için bazı kontrol prosesleri hakkında fikir sahibi olmak gereklidir. Genel olarak kullanılan dört model vardır:

- (i) Lagergen Kinetik Modeli
- (ii) Elovich Kinetik Modeli
- (iii) Yalancı (Pseudo) İkinci Mertebeden Kinetik Model

Bu bölümde basic blue 159+3 boyasıyla ham zeolit, SDS'li zeolit ve HDTMA'lı zeolit kullanarak 4 farklı kinetik çalışması yapılmıştır. Deney sonuçları kullanılarak elde edilen kinetik model grafikleri Şekil 7.12, 7.13, 7.14 'de gösterilmiştir. Kullanılan kinetik modellere ait sabitler Çizelge 7.7, 7.8, 7.9 da gösterilmiştir.

7.2.1. Lagergren Kinetik Modeli

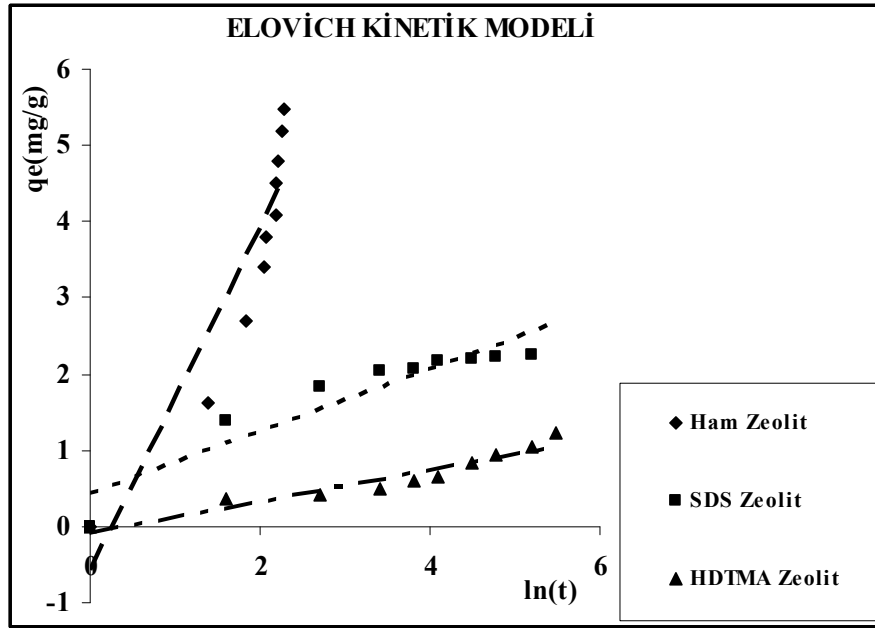


Şekil 7.12. Lagergren kinetik modeli

Çizelge 7.7. Lagergren kinetik model sabitleri

LAGERGREN KİNETİK MODELİ			
Adsorbentler	Sabitler		
	n	k_{ad}	R²
HAM ZEOLİT	-0.1328	-0.0178	0.9082
SDS ZEOLİT	0.0415	-0.0201	0.9843
HDTMA ZEOLİT	-0.1228	-0.0092	0.9191

7.2.2. Elovich Kinetik Modeli

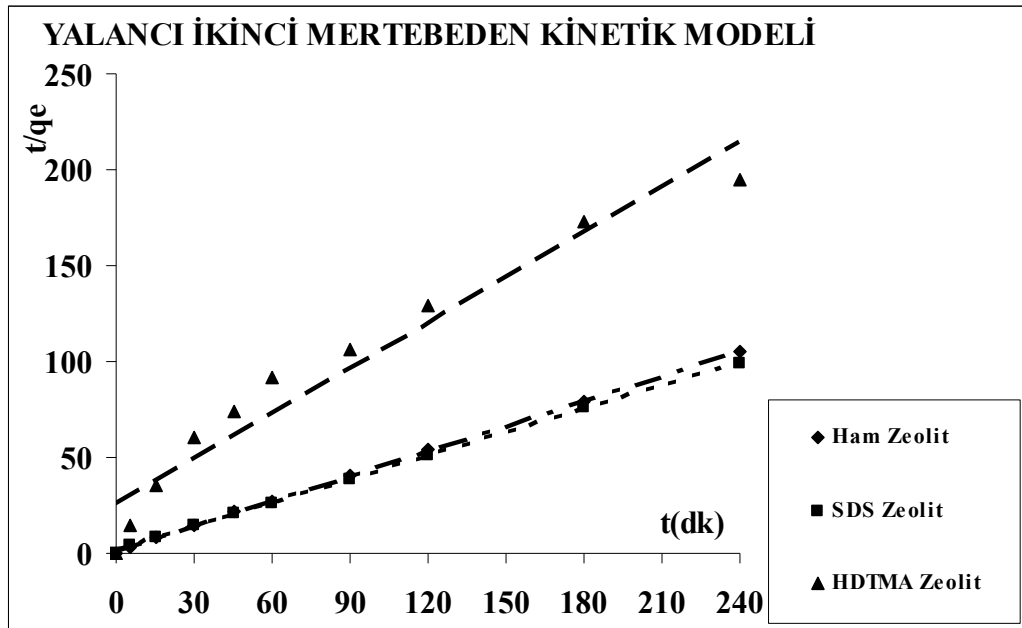


Şekil 7.13. Elovich kinetik modeli

Çizelge 7.8. Elovich kinetik model sabitleri

ELOVİCH KİNETİK MODELİ			
Adsorbentler	Sabitler		
	a	b	R²
HAM ZEOLİT	1.72612	0.4454	0.8508
SDS ZEOLİT	1.19725	2.46	0.8688
HDTMA ZEOLİT	0.14487	4.8828	0.9224

7.2.3. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli



Şekil 7.14. Yalancı ikinci mertebeden kinetik modeli

Çizelge 7.9. Yalancı ikinci mertebe kinetik model sabitleri

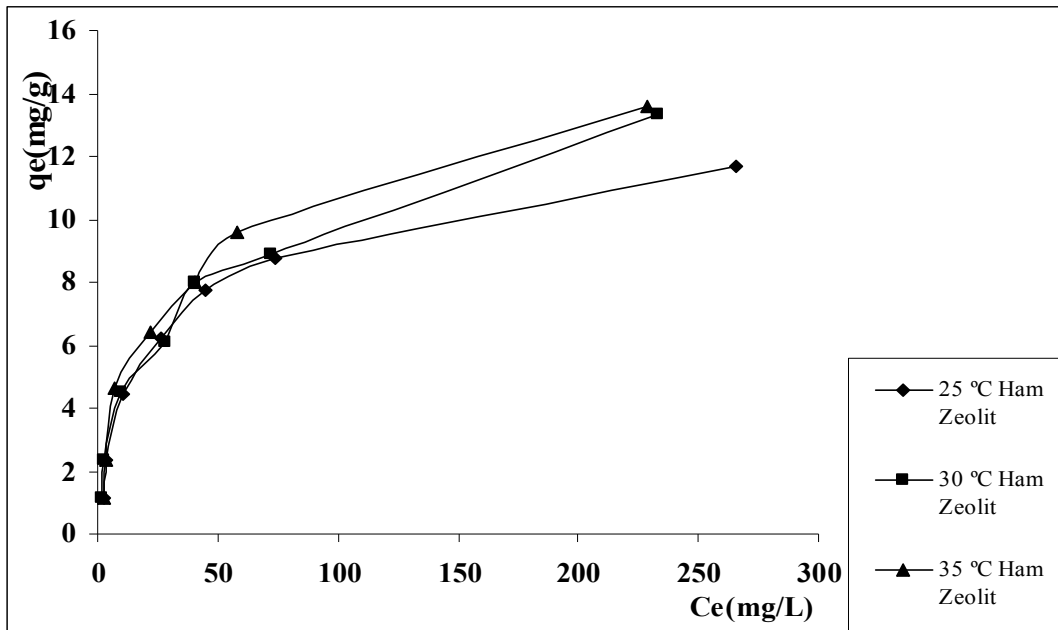
YALANCI İKİNCİ MERTEBEDEN KİNETİK MODELİ		
Adsorbent	Sabitler	
	k	R ²
HAM ZEOLİT	0.6461	0.9996
SDS ZEOLİT	0.6597	0.9996
HDTMA ZEOLİT	0.702	0.9425

Yukarıdaki kinetik modellerin sonuçlarından da gördüğümüz üzere en uygun sonuçların yalancı ikinci mertebeden kinetik modeline uyduğu ($R^2 > 1$) görülmektedir.

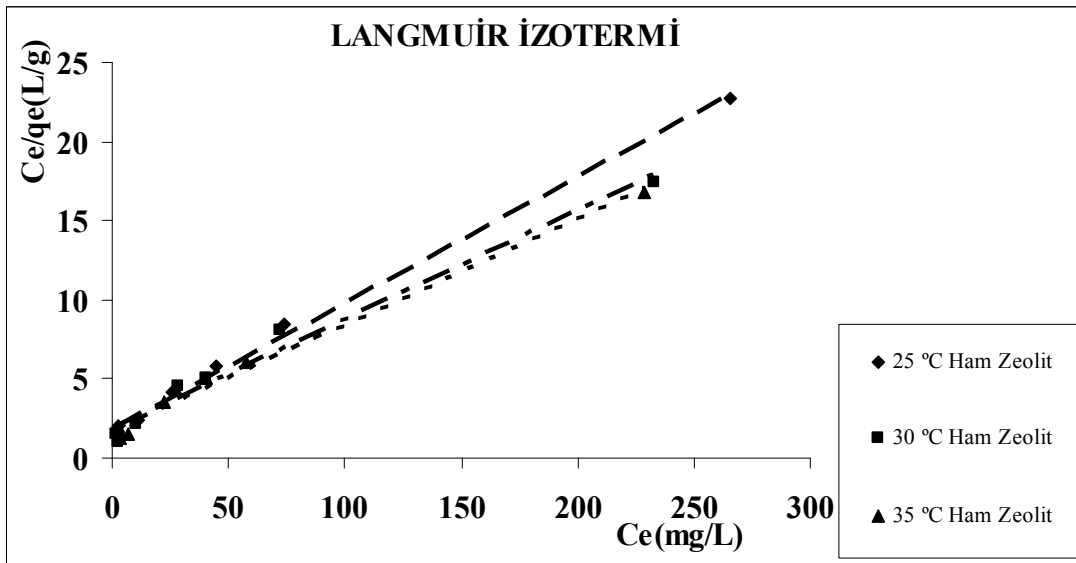
7.3. İzoterm Hesaplamaları

Bu bölümde, Basic Blue 159+3 boyası ile ham zeolit ve SDS'li zeolit kullanarak farklı sıcaklıklarda 3 farklı izoterm çalışması yapılmıştır. Deney sonuçları kullanılarak elde edilen izoterm grafikleri Şekil 7.15, 7.16, 7.17, 7.18, 7.19, 7.20, 7.21 ve 7.22'de gösterilmiştir. Kullanılan izotermlere ait sabitler Çizelge 7.10, 7.11, 7.12, 7.13, 7.14 ve 7.15'de gösterilmiştir.

7.3.1. Ham zeolit için Langmuir İzotermi



Şekil 7.15. Ham zeolit için Langmuir adsorplama kapasitesi

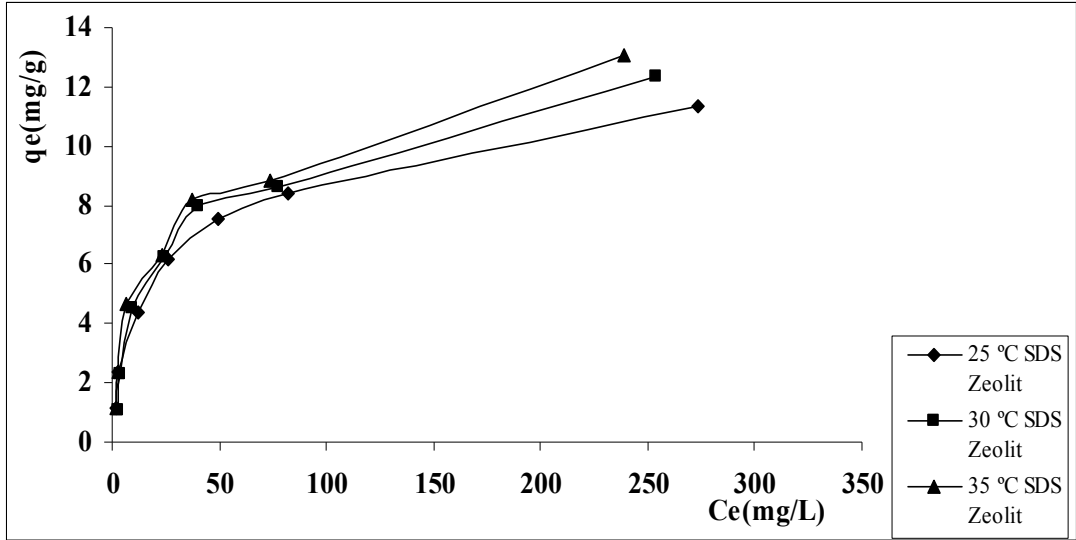


Şekil 7.16. Ham zeolit için Langmuir izotermi

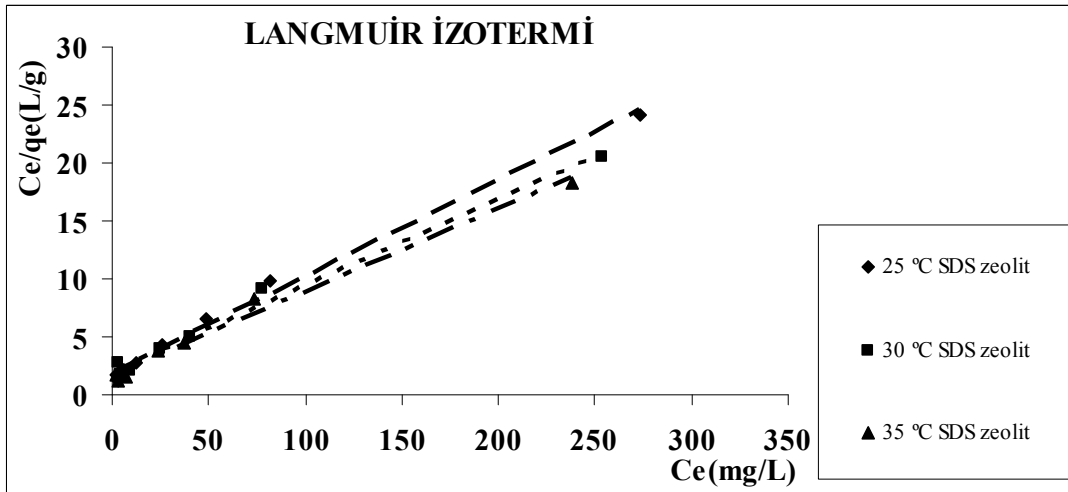
Çizelge 7.10. Ham zeolit için Langmuir izoterm sabitleri

LANGMUIR İZOTERMİ			
Sıcaklık	Sabitler		
	Q_0	b	R^2
25°C	12.594	0.148462	0.9961
30°C	14.493	0.130548	0.9801
35°C	14.903	0.115325	0.9909

7.3.2. SDS'li zeolit için Langmuir İzotermi



Şekil 7.17. SDS'li zeolit için Langmuir adsorplama kapasitesi

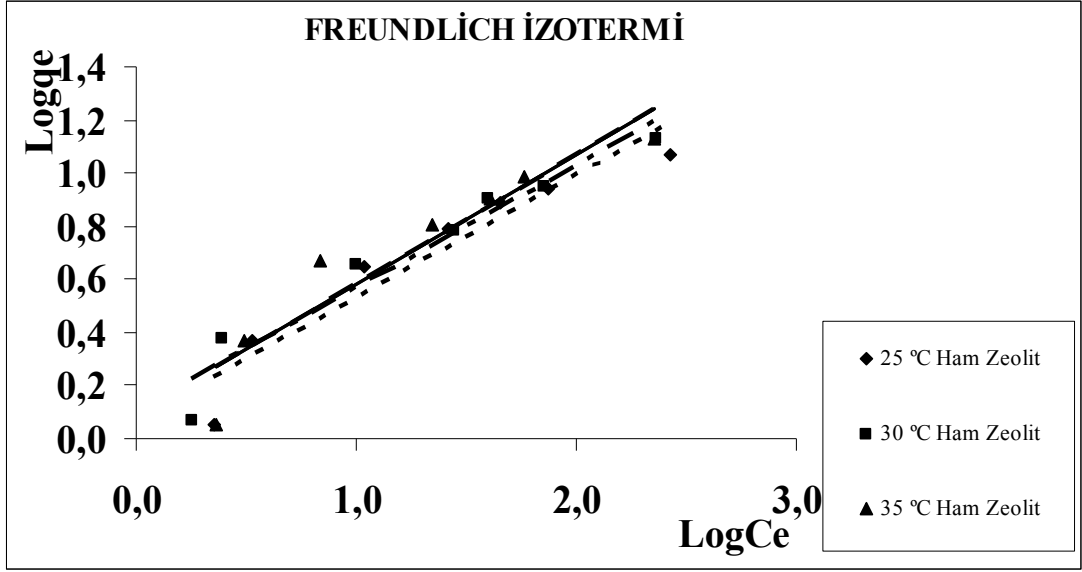


Şekil 7.18. SDS'li zeolit için Langmuir izotermi

Çizelge 7.11. SDS'li zeolit için Langmuir izoterm sabitleri

LANGMUIR İZOTERMİ			
Sıcaklık	Sabitler		
	Q_0	b	R^2
25°C	12.06	0.1574	0.9934
30°C	13.46	0.1539	0.9903
35°C	14.01	0.1205	0.9857

7.3.3. Ham zeolit için Freundlich İzotermi

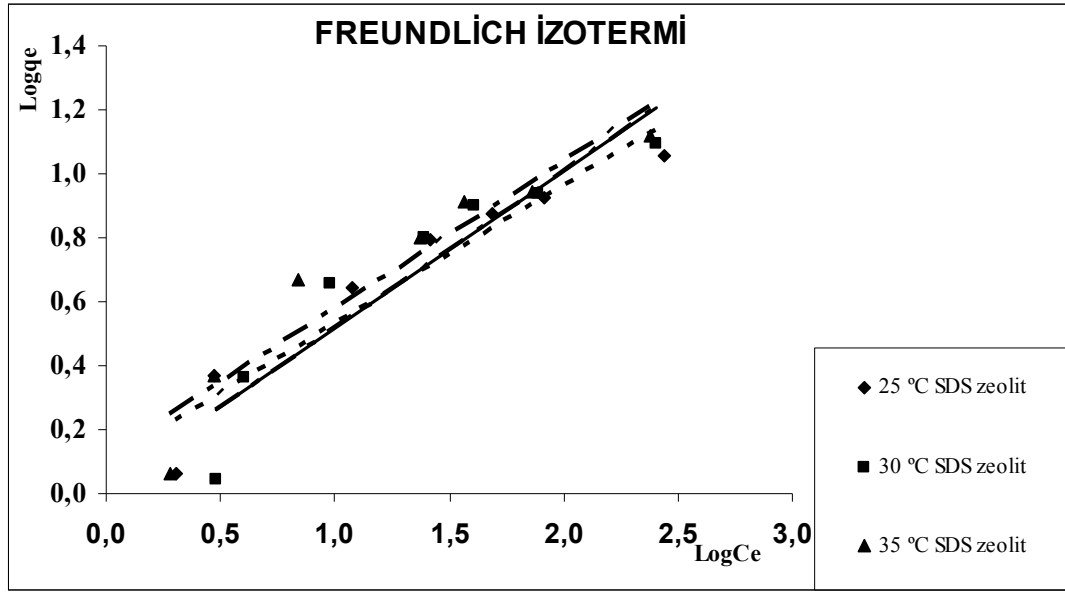


Şekil 7.19. Ham zeolit için Freundlich izotermi

Çizelge 7.12. Ham zeolit için Freundlich izoterm sabitleri

FREUNDLICH İZOTERMİ			
Sıcaklık	Sabitler		
	K_F	n	R^2
25 °C	1.174627	0.0699	0.9119
30 °C	1.283512	0.1084	0.9381
35 °C	1.230552	0.0901	0.8893

7.3.4. SDS'li zeolit için Freundlich İzotermi

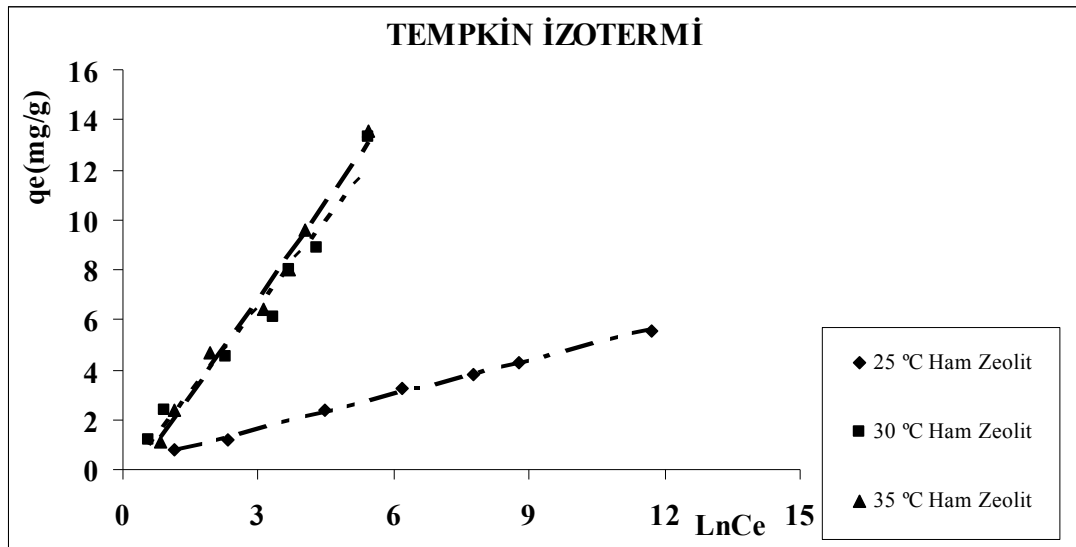


Şekil 7.20. SDS'li zeolit için Freundlich izotermi

Çizelge 7.13. SDS'li zeolit için Freundlich izoterm sabitleri

FREUNDLICH İZOTERMİ			
Sıcaklık	Sabitler		
	K_F	n	R^2
25 °C	1.247096	0.0959	0.9206
30 °C	1.067825	0.0285	0.8738
35 °C	1.328006	0.1232	0.9016

7.3.5. Ham zeolit için Tempkin izotermi

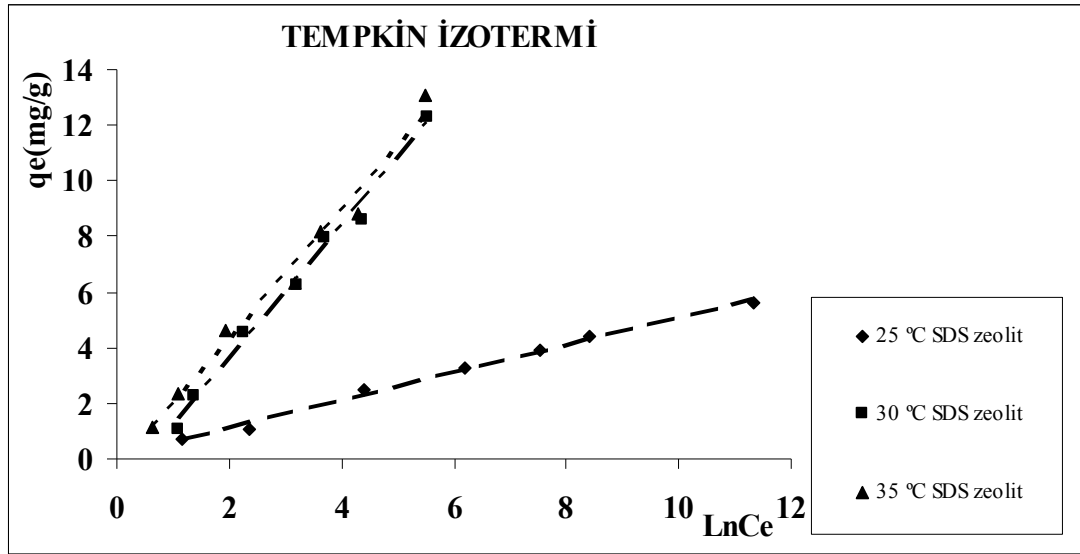


Şekil 7.21. Ham zeolit için Tempkin izotermi

Çizelge 7.14. Ham zeolit için Tempkin izoterm sabitleri

TEMPKİN İZOTERMİ			
Sıcaklık	Sabitler		
	K_T	A_T	R^2
25 °C	0.4577	1.852142	0.9973
30 °C	2.3057	0.830908	0.9637
35 °C	2.5606	0.713079	0.9848

7.3.6. SDS'li zeolit için Tempkin izotermi



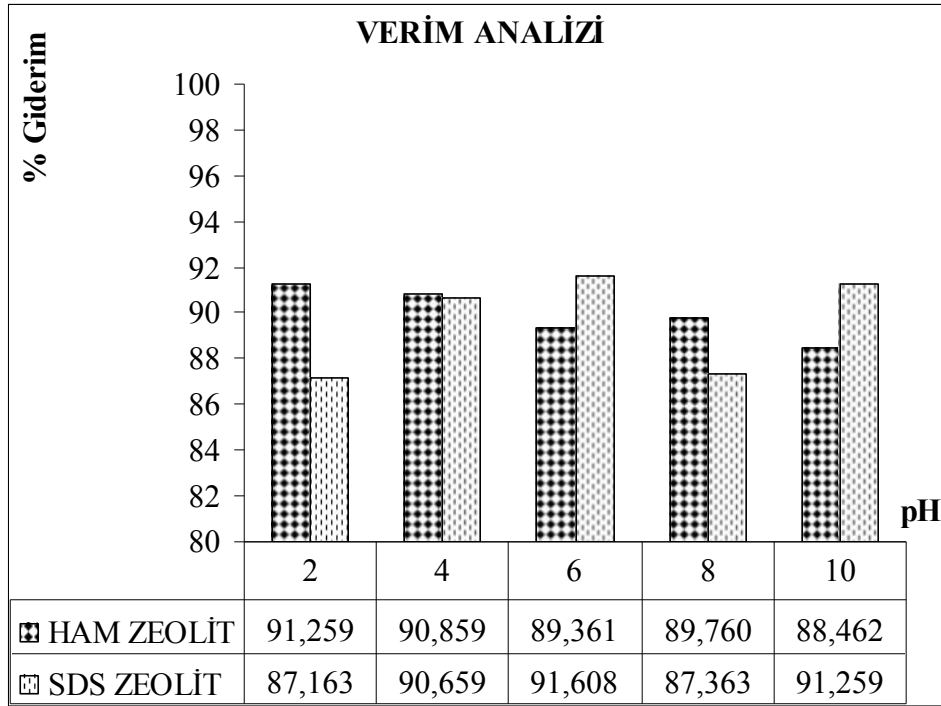
Çizelge 7.15. SDS'li zeolit için Tempkin izoterm sabitleri

TEMPKİN İZOTERMİ			
Sıcaklık	Sabitler		
	K_T	A_T	R^2
25 °C	0.4976	1.286867	0.9943
30 °C	2.3981	0.594945	0.989
35 °C	2.3145	0.869294	0.9815

Yukarıdaki izoterm çalışmalarının sonuçlarına baktığımızda ham ve şartlandırılmış zeolit ile boya giderim çalışmasının çalışılan tüm izoterm modellerine uyduğu görülmektedir.

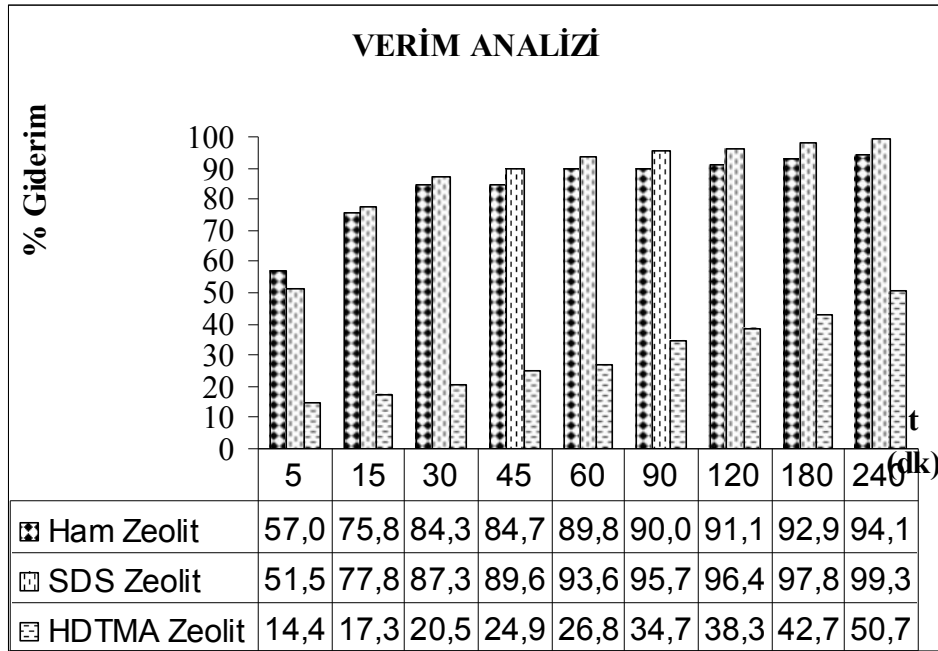
8. Sonuç ve Öneriler

- Şekil 8.1. 'de görüldüğü üzere pH'ın artmasıyla SDS ile modifiye edilmiş zeolitin pH 8 dışında giderim veriminin genelde artış gösterdiği en yüksek verimin pH 6 'da olduğu, ham zeolitte ise genelde pH ile çok değişmediği ancak pH artıkça verimin çok az azaldığı görülmektedir.



Şekil 8.1. Farklı pH'larda adsorbentlerin verim karşılaştırmaları

- Şekil 8.2' de görüldüğü üzere, ham, SDS ve HDTMA ile modifiye edilmiş zeolitlerin zamana göre giderim verimlerini kıyasladığımızda en yüksek giderim verimin SDS ile modifiye edilmiş zeolitte görülmektedir. Zaman artıkça verimlerde artış gözlenmiştir. HDTMA ile modifiye edilmiş zeolitte ise verimlerin zamanla arttığı ancak düşük değerlerde kaldığı gözlenmektedir.



Şekil 8.2. Farklı zaman aralıklarında adsorbentlerin verim karşılaştırmaları

- Basic Blue 159+3 boyası ile ham zeolit ve SDS ile modifiye edilmiş zeolit kullanarak farklı sıcaklıklarda izoterm çalışması yapılmıştır. İzoterm deneyler sonucunda kullanılan boya giderim çalışmasının kullanılan üç modele (Langmuir, Freundlich, Tempkin) uygunluk gösterdiği görülmüştür.
- İzoterm çalışmalarından elde edilen termodinamik hesaplarda gerek ham zeolit gerekse SDS ile modifiye edilmiş zeolit için ΔH ve ΔS değerleri pozitif ve ΔG değeri negatif olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan reaksiyonların endotermik ve istemli olduğu söylenebilir.
- Gelecek çalışmalar için öneri olarak, çalışmanın gerçek atıksu kullanılarak yapılması önerilebilir. Aynı zamanda zeolit ile sürekli sistemde (kolon çalışması) yapılarak sürekli sistemin performansı araştırılabilir. Sistemler aynı zamanda ikili ve daha karışık atıksularda denenebilir.

• KAYNAKLAR

1. Akgün, T., 1999, Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıklarının Renklerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
2. Aksu, Z. And Tezer, S. 2000. Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a Batch System: Effect of Temperature. *Process Biochemistry*, 36, 431-439
3. Allen, S.J., McKay, G., Porter, J.F. (2004). Adsorption Isotherm Models For Basic Dye Adsorption by Peat in Single and Binary Component Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 322-333
4. Ardalı, Y., Büyükgüngör, H., 1990, Endüstriyel Atıksulardan Aktifkarbon Adsorpsiyonu ile Ağır Metal Arıtımı, İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 1/1 ALTAÇ, 1993, Nümerik Analiz, Osman gazi Üniversitesi.
5. Arıcı, Y., Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, Yük.Lis. Tezi, İTÜ Çevre Müh. A.B.D., İstanbul, (2000)
6. Azzi, M., Dahbi, S., De La Guardia, 1999, Removal of Hexavalent Chromium From Wastewaters by Bone Charcoal, *Universite Hassan II, Casablanca, Morocco*.
7. Barış, İ., 1987, Asbestos and Erionite Related Chest Diseases, *Hacettepe University*, pp 113-130.
8. Barrer, R. M., 1978, *Zeolites and Clay Minerals As Sorbents And Molecular Sieve*, Academic Pres, London.

9. Bekkum., Flanigen., Jansen, Introduction to Zeolite Science and Practice., 1991
10. Benefield, L.D., Judkins, J.F., Weand, B.L., 1982, Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Englewood Cliffs, New Jersey.
11. Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1984, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 812 s.
12. Bettmann, H., Ehrharat, H.M. and Rehn, H.J., 1984, Degradation of Phenol by Immobilized Microorganizma 3rd European Congress on Biotechnology, Vol.3, München.
13. Bowman S.; E.J. Sullivan; J. W. Carey., Thermodynamics of Cationic Surfactant Sorption onto Natural Clinoptilolite, Journal of Colloid and Interface Science 206, 369-380 (1998)
14. Bowman, R.S., 2000, Professor of Hydrology, Properties of Zeolites, New Mexico Tech. Earth Environmental.
15. Breck, W. D., 1974, Zeolites Molecular Sieves, Wiley, Newyork.
16. Buckley, C.A., Membrane technology for the treatment of dyehouse effluent,
17. Büyükakyol, M., 1987, Zeolitler, Etibank Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayınları, 54968.
18. Cheremisinoff, P., N., 1995, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology, Chapter 11, 419 p, USA.
19. Cicek, N., H. Winnen, M.T. Suidan, B.E. Wrenn, V. Urbain ve J.Manem., 1998b. Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular weight compounds, Water Research 32(5): 1553-1563

20. Clifton, R. A., 1987, Natural and Synthetic Zeolites, B.of Mines Inf. Cir. IC 9140.
21. Correia, V.M., Stephenson, T. And Judd, S.J., Characterisation of Textile Wastewaters: A. Review, Environmental Technology 15, 917-929., (1994)
22. Dakiky, M., Khamiz, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002, Selective Adsorption of Chromium (VI) in Industrial Wastewater Using Low- Cost Abundantly Available Adsorbents, Al-Quds University, East Jerusalem.
23. Devlet Planlama Teşkilatı.,(1992) (1994) (1996) (2002)
24. Eaton, D.A., Clesceri, S.L., Greenberg, A.E., 1995, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF
25. Fabiani, C., Ruscio, F., Spadoni, M. And Pizzichini, M., 1996, Chromium (III) Salts Recovery Process From Tannery Wastewaters, Environment Department and Innovative Technologies Department, Roma, Italy.
26. Freundlich, H.M.F.U Ber Die Adsorption in Lo Sunge, Z. Phys. Chem. 57 (1906) 385-470
27. Gezerger Asma, S., Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (1998)
28. Gahr, F., Hermanutz, F. And Oppermann, W., Ozonation – an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment, Wat. Res., 30, 255-263., (1994)
29. Gupta, V., K., Gupta, M. And Sharma, S., 2000, Process Development for The Removal of Lead and Chromium From Aqueous Solutions Using Red Mud-An Aluminium Industry Waste, University of Roorkee, India.

30. Gürpınar, E., 1998, Çevre Sorunları, İstanbul.
31. Hay, R. L., 1986, Geologic occurrence of Zeolites and Some Associated Minerals, Pure and Appl. Chem., Vol. 58, No.10, 1239-1942 p.
32. Hern ., 2000, Synthesis and Characterization of Gallosilicate Molecular Sieves with High Gallium Contents: Examples of Structure Direction Exerted by Gallium
33. Hill, C.G., 1977, An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design: John Wiley and Sons Inc., USA, 594 p.
34. Ho, Y.S.G. McKay, Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes, Process Biochem. 34 (1999) 451-465
35. Hunt, H.W. and Adamson, F.J., 1985, Empirical Representation of Ammonium Adsorption in two soils : Soil Sci., 139, 205-210.
36. Iijima, A., 1986, Geology of Natural Zeolites and Zeolitic Rocks, Pure and Appl. Chem., Vol. 52, 2115-2130 p.
37. İnan, H., 2001, Atıksulardan İyon Değişimi ile Amonyak/Amonyak Piklerinin Giderim Esasları ve Bigadiç Klinoptilolitinin Kullanımı, Doktora Tezi, İTÜ.
38. İTÜ Uyg-Ar., 1989, Bigadiç Tülü Ovası Zeolitlerinin Teknolojik Özelliklerinin Araştırılması, İTÜ, İstanbul.
39. Kabdaşlı I., Tünay O., Artan R. ve Orhon D. (1995) Acrylic Dyeing Wastewaters Characterization and Treatability. In: Proc. Of 3 rd International Confence Appropriate Waste Management Technology for Developing Countries, Nagpur, India, 239
40. Karpuzcu, M., 1982, Suların Besi Maddeleri (Azot-Fosfor) ile Kirlenmesi ve Bir Matematik Model, 7 s.,İstanbul.

41. Karpuzcu, M., 1984, Çevre Mühendisliğine Giriş, 294 s., İTÜ, Ayazağa, İstanbul.
42. Kibaroglu, U., 1995 , Zeolitlerin Endüstriyel Kullanımı, Bitirme Ödevi, Karaelmas Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Zonguldak.
43. Koby, M., 2001, Adsorpsiyon Prosesleri, Bölüm 1 ve 6, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
44. Koby, M., 2001, Su ve Atıksu Arıtımında Proses Kimyası, Bölüm 6, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Gebze, Kocaeli.
45. Kocaoba, S., Göksel, A., 2001, Removal and Recovery of Chromium and Chromium Speciation with MINTEQA2, Yıldız Technical University, Davutpasa, Istanbul, Turkey.
46. Konduru R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye Removal Using Peat, Faculty of Engineering, Universty of Regina, Sasatchewan, Canada, (1996)
47. Kuo, W.G., Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. Wat. Res., 26 (7), 881-886. (1992)
48. Kurama, H., 1994, Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
49. Lagergren, Zur Theorie Det Sogenanntes Adsorption Gelöster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (1898) 1-39
50. Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass,ü Mica and Platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 (9) (1918) 1361-1403

51. Lazaridis, N.K., Asouhidou, D.D., 2002, Kinetics of Sorptive Removal of Chromium (IV) From Aqueous Solutions by Calcined Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite, Aristotle University, Greece.
52. Lin, S.H., Peng C.F., Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method, Water Research 28, 277-282. (1994)
53. Metcalf, L. And Eddy, H.P., 1991, Wastewater Engineering, McGraw-Hill, USA, 346-353
54. Muslu, Y., 1985, su Temini ve Çevre Sağlığı, Cilt 2, 618 s., İstanbul.
55. Muthuraman G., Palavivelu K., Selective Extraction and Separation Of Textile Anionic Dyes From Aqueous Solution By Tetrabutyl Ammonium Bromide, Dyes and Pigments
56. Oktaç, N.H., Dursun, Ş., Kimyasal Yöntemlerle Atıksudan Fosfat Giderimi, IV. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi,
57. O'Neill C., Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent, School of Applied Sciences, University of Glamorgan, Pontypridd, Mid Glamorgan, CF37 1DL, UK, (1999)
58. Özacar, M., 2002, Adsorption of Phosphate From Aqueous Solution onto Alunite, Yük. Lis. Tezi, Sakarya University, Sakarya, Turkey.
59. Özacar, M., Şengil, İ. A., 2002, Enhancing Phosphate Removal From Wastewater by Using Polyelectrolytes and Clay Injection, Yük. Lis. Tezi, Sakarya University, Sakarya, Turkey.
60. Özacar, M., 2002, Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption of Phosphorus on Calcined Alunite, Yük. Lis. Tezi, Sakarya University, Sakarya, Turkey.

61. Özcan A., Öncü E.M., Özcan A.S., Adsorption of Acid Blue 193 From Aqueous Solutions Onto DEDMA-Sepiolite, J. of Hazardous Materials, 2006
62. Özcan, Y., Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul(1978)
63. Öztürk G., Coşkun Ş., Erbaş, D., Altunkaynak, B. 'The effect of melatonin treatment on serum and tissue zinc levels in rats' J.Trace Elem. Exp. Med., (1989)
64. Pansini, M., Colella, C., and De'Gennaro, M., 1991, Chromium Removal From Water by Ion Exchange Using Zeolite, Universita de L'Aquila, Italy.
65. Ranck, J.M., Weeber, J.L., Tan, G., Sullivan, E.,J., Katz, L.E., Bowman, R.S., 2000, removal of BTEX from Produced Waters Using Surfactant-Modified Zeolite, New Mexico Tech and University of Texas, USA.
66. Rodrigues, M. Douglas LeVan, and Daniel Tondeur Kluwer Academic Publishers, 1989, Adsorption, science and technology / edited by Alirio
67. Samsunlu, A., Kullanılmış Suların Arıtılması, 1987, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
68. Savaş, K., 2002, Seramik Filtre Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
69. Sawyer, N.,C., McCarty, P., L., Parkin, G., F., 1978, Chemistry for Environmental Engineering, Singapore.
70. Seader and E.J. Herley, Separation Process Principles, John Wiley&Sons, New York, 1998
71. Shaobin Wang., Huiting Li., Longya Xu., (2006) Application of Zeolite MCM-22 for Basic Dye Removal From Wastewater, Journal of Colloid and Interface Science 71-78

72. Sharma, D.C., Forster, C.F., 1991, Removal of Hexavalent Chromium Using Sphagnum Moss Peat, The University of Birmingham, Birmingham, UK.
73. Sharma, D.C., Forster, C.F., 1993, A preliminary Examination Into The Adsorption of Hexavalent Chromium Using Low-Cost Adsorbents, The University of Birmingham, Birmingham, UK.
74. Sharma, D.C., Forster, C.F., 1994, The Treatment of Chromium Wastwaters Using The Sorptive Potential of Leaf Mould, The University of Birmingham, Birmingham, UK.
75. Shore J., Society of Dyers and Colourists, Colorants and Auxiliaries Volume 1-Colorants. John Shore, editor. BTTG. Manchester, England (1990)
76. Smith, J.M., 1981, Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, 3rd ed., USA.
77. Stenzel, M.H., 1993., Remove Organics by Activated Karbon Adsorption, Chemical Engineering Process, April, 1993, 36-43.
78. Tanada, S., Kabayama, M., Kawasaki, N., Sakiyama, T., Nakamura, T., Araki, M., Tamura, T., 2002, Removal of Phosphate by Aluminum Oxide Hydroxide, Japan.
79. Tarhan, M.O., 1983, Catalytic Reactor Design, McGraw-Hill Inc., USA, 372
80. Thakur B. D., M Joshi, M. Chakraborty and S.Pathak, Zero Discharge – A Futuristic Trend in Textile Process House by TDS control American Dyestuff, 83(8), 32, Now published as AATCC Review, USA (1994)
81. Toprak, R., 1997, Deri Sanayii Atık Sularından Kromun Doğal Zeolit (Klinoptilolit) Yardımıyla Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- 82.** Treybal, R. E., 1980, Mass-Transfer Operations, McGraw-Hill Book Company Ltd., Tokyo, 784 p.
- 83.** Tünay, O., (1990) Tekstil Endüstrisinde Atıksu Özelliklerini Etkileyen Faktörler Örnek Tesislerde Uygulama. In: İstanbul Teknik Üniversitesi 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, Eylül 1990, İstanbul, 95-108.
- 84.** Ülküseven, N., 1993, Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 85.** Üneri, S., 1969, Kolloid Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 192 s.
- 86.** Voyutsky, S., 1978, Colloid Chemistry: Mir Publishing, Moscow, 560p.
- 87.** Watson, J., Textiles and the environment. The Economist Intelligence Unit Special Report 2150, London, U.K. (1991)
- 88.** Weber, J.R., 1972, Physicochemical Processes for water Quality Control, Wiley-Interscience, USA, 640p.
- 89.** Weber, M.A., Barbaric, K.A. and Wesrfall, D.G., 1983, Ammonium Adsorption by A Zeolite in A Static and a Dynamic system, J. Environ. Qual, 12,549-552
- 90.** Weng Chih-Huang and Pan Yi-Fong., Adsorption Characteristics of Methylene Blue From Aqueous Solution by Sludge Ash Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 274 (1-3), 2006, 154-162

ÖZGEÇMİŞ

7 Ağustos 1984 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Şükrü Savaşeri İlköğretim Okulu ile Çapa Atatürk İlköğretim Okulu'nda tamamladı. Ortaöğrenimini ise Bakırköy Yahya Kemal Beyatlı Lisesi'nde tamamladı. 2001 yılında başladığı Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde 2005 yılında mezun oldu. 2005 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi'nde Çevre Mühendisliği yüksek lisansına başladı.