

**SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYARMADDENİN
NONWOVEN TEKSTİL MALZEMESİYLE
GİDERİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Tuğçe Demirel
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı

Ocak 2014

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1304F073**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuğçe Demirel 'in “**Sulu Çözeltilerden Boyarmaddenin Nonwoven Tekstil Malzemesiyle Giderilebilirliğinin Araştırılması**” başlıklı **İleri Teknolojiler** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 16.01.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. A. SAVAŞ KOPARAL	
Üye :	Prof. Dr. YUSUF YAVUZ	
Üye :	Doç. Dr. M. ERDEM ÜREYEN	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYARMADDENİN NONWOVEN TEKSTİL MALZEMESİYLE GİDERİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Tuğçe DEMİREL

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Biyoteknoloji Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. A. SAVAŞ KOPARAL

2014, 65 Sayfa

Tekstil prosesleri ve evsel yıkama sonucu oluşan boyarmadde içerikli atıksuların deşarjı çevre ve insan sağlığı açısından önemli sorunlar oluşturmaktadır. Boyahanelerin arıtma tesisleri işletmelerde zaman kaybına ve ciddi bir ek maliyete sebep olmaktadır. Bu nedenle bu tip atıksuların arıtımını için düşük maliyetli ve basit arıtma yöntemleri çok yönlü fayda sağlayacaktır. Bu tez kapsamında nonwoven esaslı tekstil malzemesinin hem endüstriyel hem de evsel kullanım sonucu açığa çıkan renkli atıksulardan boyarmadde gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Setazol Turquoise Blue boyarmaddesinin nonwoven tekstil malzemesi üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve BET izoterm modellerine uygunluğu başlangıç konsantrasyonun, sıcaklığın ve evsel yıkama koşullarının etkisinde incelenmiştir. Bunun yanı sıra adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve ikinci mertebeden modele uygunluğu tespit edilmiştir. Tez çalışması kapsamında etkinliği belirlenen ürünün renk giderimiyle ilgili çevre sorunları için ekonomik bir çözüm niteliğinde olacağı ve sürdürülebilir çevre kavramına katkıda bulunacağı düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Nonwoven tekstil malzemesi, atıksu arıtımı, adsorpsiyon, boyarmadde, renk haslığı.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE CAPABILITY OF NONWOVEN TEXTILE PRODUCT TO REMOVE DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Tuğçe DEMİREL

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Department of Advanced Technologies
Biotechnology Program**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. A. SAVAŞ KOPARAL

2014, 65 pages

Colored wastewater produced as a byproduct of various textile processes and domestic laundering cause serious problems in terms of human health and environmental sustainability. Treatment facilities of dyeing plants lead to a waste of time and additional costs. Therefore low-cost and simple dye removal methods from such wastewaters will provide multiple benefits. In the context of thesis the usability of a nonwoven textile material for color removal from wastewaters produced both by domestic use and industrial processes was investigated. Adsorption characteristics of the nonwoven textile material were identified by adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich, and BET). Adsorption kinetics of Setazol Turquoise Blue dye on nonwoven textile material was identified and pseudo second order model was found to represent it. The effects of domestic laundering conditions of the adsorption of Setazol Turquoise Blue dye on nonwoven textile materials were identified. Regarding the findings of this study, the nonwoven material investigated is suggested to be a cost effective alternative for the environmental problems regarding color removal and to contribute to the sustainable environment concept.

Keywords: Nonwoven textile material, wastewater treatment, adsorption, dye, colorfastness.

TEŞEKKÜR

Bilgi, deneyimi ve değerli fikirleriyle yolumu aydınlatan, her koşulda desteğini hissettiren hocam Sayın Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL' a,

Her türlü konuda yardımcı olan ve çalışmalarımda desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Yusuf YAVUZ' a, Doç. Dr. M. Erdem ÜREYEN' e, Yard. Doç. Dr. Filiz BAYRAKÇI KAREL' e ve Sayın Öğr. Gör. E. Esra GEREK' e, saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve sevgileriyle beni yalnız bırakmayan arkadaşlarım Elif KAYNAK'a, Fadime KARAER'e ve tüm çalışma ekibimize en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman sevgileriyle ve destekleriyle yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

TUĞÇE DEMİREL

Ocak, 2014

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2.TEKSTİL ATIKSULARININ ÖZELLİKLERİ	3
3.TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN	
BOYARMADDE GİDERİMİ	7
3.1.Fiziksel Yöntemler	8
3.1.1.Adsorpsiyon	8
3.1.2.Membran Sistemleri.....	8
3.1.3.İyon Değişimi.....	9
3.2.Kimyasal Yöntemler	10
3.2.1.Oksidasyon	10
3.2.2.Elektrokimyasal Yöntem	12
3.2.3.Koagülasyon – Flokülasyon	13
3.3.Biyolojik Yöntemler	13
3.3.1.Biyodegradasyon	13
3.3.2.Biyosorpsiyon	14
4.ADSORPSİYON	15
4.1.Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler	16
4.2.Adsorpsiyon Türleri	17
4.3.Boyarmadde Gideriminde Kullanılan Adsorbanlar	19
4.4.Adsorpsiyon İzotermi	22
4.4.1.Langmuir izotermi	22
4.4.2.Freundlich izotermi.....	24
4.4.3.Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi.....	25

4.5.Adsorpsiyon Kinetiği	25
5.DENEYSELÇALIŞMALAR	29
5.1.Nonwoven Tekstil Malzemesinin Karakterizasyonu	29
5.2.Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi	29
5.3.Sürekli Kolonda Kırılma Noktasının Belirlenmesi	31
5.4.Desorpsiyon Çalışmaları.....	32
6.DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI	34
6.1.Nonwoven Kumaşın Karakterizasyon Sonuçları	34
6.2.Adsorpsiyon Çalışmalarının Sonuçları	37
6.3.Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi	38
6.3.1. Langmuir İzotermi	39
6.3.2. Freundlich İzotermi	42
6.3.3. BET İzotermi.....	45
6.4.Sürekli Sistemde Gerçekleştirilen Çalışmaların Sonuçları.....	59
6.5.Desorpsiyon Çalışmaları.....	60
6.6.Kinetik Hesaplamalar.....	60
7.TARTIŞMA VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

5.1.a)Kalibrasyon doğrusu çalışması için hazırlanan çözeltiler	
b)Çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilen izoterm çalışması	
c)Çalışma sonucu absorbands ölçümlerinin gerçekleştirilmesi	31
5.2.Sürekli kolonda kırılma noktasının belirlenmesi	32
5.3.Desorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi	33
6.1.Nonwoven kumaşın 500 büyütmede SEM görüntüsü	34
6.2.Nonwoven kumaşın 1000 büyütmede SEM görüntüsü	35
6.3.Nonwoven kumaşın 5000 büyütmede SEM görüntüsü	35
6.4.Nonwoven kumaşın adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait	
FTIR absorbands spektrumu	36
6.5.Nonwoven kumaşın adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait FTIR	
transmisyon spektrumu	36
6.6.Setazol Turquoise Blue kalibrasyon doğrusu	37
6.7.Temas süresinin belirlenmesi	38
6.8.Langmuir izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun	
10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	39
6.9.Langmuir izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun	
25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	39
6.10.Langmuir izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun	
50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	40
6.11.Langmuir izoterm modelinde 30mg/L konsantrasyonda	
sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	40
6.12.Langmuir izoterm modelinde 50mg/L konsantrasyonda	
sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	41
6.13.Langmuir izoterm modelinde 100mg/L konsantrasyonda	
sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	41
6.14.Freundlich izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun	
10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	42
6.15.Freundlich izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun	
25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	42

6.16.Freundlich izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun 50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	43
6.17.Freundlich izoterm modelinde 30mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	43
6.18.Freundlich izoterm modelinde 50mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	44
6.19.Freundlich izoterm modelinde 100mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	44
6.20.BET izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun 10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	45
6.21.BET izoterm modelinde Başlangıç konsantrasyonunun 25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	45
6.22.BET izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun 50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	46
6.23.BET izoterm modelinde 30mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	46
6.24.BET izoterm modelinde 50mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	47
6.25.BET izoterm modelinde 100mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	47
6.26.Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	49
6.27.Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	49
6.28.Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	50
6.29.Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 30mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	50
6.30.Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 50mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	51
6.31.Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 100mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	51

6.32.Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
başlangıç konsantrasyonunun 10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	52
6.33.Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
başlangıç konsantrasyonunun 25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	52
6.34.Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
başlangıç konsantrasyonunun 50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	53
6.35.Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
30mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	53
6.36.Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
50mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	54
6.37.Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
100mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	54
6.38.BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
başlangıç konsantrasyonunun 10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	55
6.39.BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
başlangıç konsantrasyonunun 25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	55
6.40.BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
başlangıç konsantrasyonunun 50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi	56
6.41.BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
30mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	56
6.42.BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
50mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	57
6.43.BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında	
100mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	57
6.44.Sürekli sistemde 25°C’de kırılma noktasının belirlenmesi	59
6.45.Sürekli sistemde 50°C’de kırılma noktasının belirlenmesi	59
6.46.Setazol Turquoise Blue boyarmaddesinin adsorpsiyonuna	
ait sözde birinci mertebeden hız grafiği	60
6.47.Setazol Turquoise Blue boyarmaddesinin adsorpsiyonuna	
ait sözde ikinci mertebeden hız grafiği	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Tekstil atıksularının ortalama özellikleri.....	5
3.1.	Boyama atıksularının karakteristikleri	7
4.1.	Nonwoven ve tekstil ürünlerinin karşılaştırılması	21
4.2.	R_L Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri	23
6.1.	Langmuir izotermine ait katsayılar	48
6.2.	BET izotermine ait katsayılar.....	48
6.3.	Evsel yıkama koşullarında Langmuir izotermine ait katsayılar	58
6.4.	Evsel yıkama koşullarında BET izotermine ait katsayılar	58
6.5.	Sözde birinci mertebeden kinetik modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri	61
6.6.	Sözde ikinci mertebeden kinetik modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

AKM:	Askıda katı madde
B:	Yüzey ile enerji alışverişi ile ilgili bir sabit
BOİ:	Biyolojik oksijen ihtiyacı
C:	t anında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi
C ₀ :	Başlangıç boyarmadde derişimi
C _e :	Dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi
CMC:	Karboksimetil selüloz
ÇKM:	Çözünmüş katı madde
GAC:	Granüler aktif karbon
K _L :	Langmuir denge sabiti
KOİ:	Kimyasal oksijen ihtiyacı
K _F :	Freundlich denge sabiti
k ₁ :	Birinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti
k ₂ :	İkinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti
MF	Mikrofiltrasyon
μS:	Mikrosiemens
n:	Deneyisel sabit
NF	nanofiltrasyon
PAC:	Toz aktif karbon
PVA:	Polivinil alkol
q:	t anında 1 g adsorbanın adsorpladığı madde miktarı
q _e :	Dengede birim adsorban başına adsorplanan boyarmadde miktarı
q _{maks} :	Adsorbanın maksimum kapasitesi (mg/g)
R _L :	Langmuir denge faktörü
RO:	Ters ozmoz
TOK:	Toplam organik karbon
UF:	Ultrafiltrasyon
UV:	Ultra viole

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi Türkiye ekonomisinin önemli bir parçasıdır. Artan ihracat talepleri ve ülke içindeki tüketim ihtiyaçlarını karşılamak üzere tekstil üretimi fazlalaşmaktadır. Artan üretim ciddi atık ve çevre problemlerine sebep olmaktadır. Tekstil boyahane atıksularının arıtımı ekonomik ve çevresel açıdan ciddi bir problemdir. Türkiye'deki boyahane kapasitesi Avrupa'nın tamamından daha fazladır. Türkiye'de tekstil endüstrisinin büyüklüğü ve önemi de göz önüne alındığında bu probleme yönelik çözümler ülkemizin geleceği açısından da önemlidir.

Tekstil endüstrisinden kaynaklı boyarmadde içerikli atıksuların arıtımı tekstil sektörü için önemli bir konudur. Bu tip atıksuların alıcı sulara direk deşarjı yasalar ile kontrol altına alınmış ve bu suların arıtılmaksızın deşarjına izin verilmemektedir.

Tekstil endüstrisinden alıcı ortama verilen boyama atıkları alıcı ortamdaki canlılar içinde tehlikeli olmaktadır. Bu nedenle renk giderimi çevresel açıdan oldukça önemlidir [1]. Bu atıksuların arıtımı için etkin ve ekonomik giderim yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Atıksulardan renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlarla biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilmektedir. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atıksudaki boyarmadde türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atıksulardan renk giderimi için en uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır. Koagülasyonla renk gideriminde özellikle alüm, FeCl_3 ve CaCl_2 kullanılmaktadır. Arıtma sonrasında, çok miktarda su içeriği yüksek çamurun oluşması bu yöntemin dezavantajıdır. Ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), fenton reagent, $\text{UV/H}_2\text{O}_2$, klorlama, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal gibi yöntemlerle çok yüksek renk giderim verimi elde edilmesine rağmen, bu yöntemlerin maliyetinin yüksek oluşu ve derişimi yüksek çamur birikiminin yeni yöntemler geliştirme ihtiyacını doğurduğu, buradan hareketle adsorpsiyon tekniğinin boyarmadde içerikli atıksuyun arıtımı için daha uygun olduğu düşünülmektedir [2,3].

Adsorpsiyon tekniği, maliyetinin az olması, kolay kullanılabilirliği, basit tasarımı, yüksek verimliliği, kolay işletilmesi, biyodegradasyonu ve yüksek konsantrasyonda boya giderim kapasitesinin olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Boyarmadde gideriminde yüksek maliyete sahip yöntemlerin kullanılmasına alternatif olarak ucuz çevre dostu adsorbanların kullanımı her geçen gün artmaktadır [1]. Adsorpsiyon prosesinde adsorban dozu ve oluşan atıkların en alt düzeyde tutulması için yeni adsorban çeşitlerinin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için çalışmalar sürmektedir [4].

Alternatif adsorban olarak nonwoven tekstil malzemesinin boyarmadde gideriminde kullanımıyla tekstil endüstrisinde boyarmaddelerin sebep olduğu bütün bu olumsuz çevre etkilerinin giderilmesi ve varolan yöntemlerin dezavantajlarının giderilebileceği öngörülmektedir. Bu yöntem evsel kullanımda, tekstil ürünlerinin yıkanması sırasında oluşan atıksulardan renk giderimi için de elverişli olabilecektir.

Tez çalışmasında, tekstil endüstrisinde yaygın kullanıma sahip reaktif boyalardan Setazol Turquoise Blue kullanılmış ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklığın ve evsel yıkama koşullarının nonwoven kumaşın adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkileri kesikli ve sürekli sistemde incelenmiştir.

Nonwoven tekstil malzemesinin Langmuir, Freundlich ve BET izoterm modellerine uygunluğu başlangıç konsantrasyonu, sıcaklığın ve evsel yıkama koşullarının etkisinde incelenmiştir. Bunun yanı sıra adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

2. TEKSTİL ATIKSULARININ ÖZELLİKLERİ

Tekstil, deri ve boya endüstrisi gibi farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksular potansiyel kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik bileşikleri içermektedirler. Hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir. Türkiye son yirmi yıl içinde tekstil boyama ve apreleme endüstrisinde önemli bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boyalarla yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılamayan atıksular ortaya çıkmıştır [4].

Tekstil proseslerinde başlangıçta prosese katılan suyun küçük bir kısmı son üründe yer alırken, çoğunluğu atıksu olarak deşarj edilmektedir. Boyama prosesleri sonucu açığa çıkan tekstil atıksularının en belirgin özellikleri, koyu renk, geniş pH aralığı, yüksek sıcaklık, yüksek KOİ, yüksek toplam çözünüş katı, yüksek iletkenlik ve çoğunlukla yüksek alkalinitedir.

Tekstil atıksularında renk önemli özelliklerin başında gelir. Kullanılan boyarmaddenin tipine bağlı olarak tekstil atıksularının rengi, baskılarına göre, kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyah olarak değişir. Tekstil atıksuları günden güne renk değiştirir, hatta bazen, boyama sürecinde kullanılan boyarmadde günde birkaç kez değişir. Renk değişimleri aynı zamanda tekstil atıksularının KOİ'si üzerinde de dalgalanmalara neden olur.

Tekstil atıksularında renk değişiminden kaynaklanan geniş aralıktaki pH değişimi atıksu karakteristiği üzerinde önemli etkiye sahiptir. Atıksuyun pH'ı boyar madde çeşitliliğinden dolayı 2'den 12'yi aşan değerlere kadar değişebilir. Böylesine büyük pH değişimi, özellikle aktif çamur ve kimyasal arıtım süreçlerinin oldukça kısıtlı pH değerleri nedeniyle önemli bir sorundur. Bu nedenle uygun pH ayarlaması tekstil atıksuları arıtım süreçlerinde gerekli bir parça haline gelmiştir.

Endüstriyel atıksuların birçoğuna kıyasla tekstil atıksularının sıcaklığı yüksektir. Boyama sürecinde, değişik basamaklarda sıcaklığı 90°C'ye kadar varan yıkama suları kullanılır. Tekstil atıksularının ~ 40°C'ye kadar varan sıcaklığı, bu yıkama sularının bir sonucudur. Yüksek sıcaklık, direkt boyama sürecinden gelen tekstil atıksularının arıtımını gerçekleştirilemez hale getirir ve bu nedenle 30°C veya daha düşük sıcaklıkta ön ısı giderimi gerekir [5].

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 hidrosülfat gibi kükürtlü kimyasal maddeler oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil atıksularında 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 [6].

Tekstil atıksularının içerdiği diğer önemli kirleticiler az miktarlarda polivinil alkol (PVA), karboksimetil selüloz (CMC), kimyasal maddeleri parçalamak için nişasta ve sentetik liflerdir. Tekstil malzemelerinin üretiminde kullanılan bu lifler; doğal olanlar (bitkisel-pamuk, hayvansal-yün) ve sentetik olanlar (akrilik, naylon, vb.) şeklinde ikiye ayrılabilir.

Kaplama maddeleri derişimlerine bağılı olarak 10000mg/L' nin üstünde yüksek KOİ değerlerine sahip olduklarından tekstil atıksularının KOİ içeriğine önemli ölçüde katkıda bulunurlar. Genel olarak tekstil atıksuları, KOİ içeriğı ve renk yoğunluklarına göre üç sınıfa ayrılabilir: yüksek, orta ve düşük şiddette atıksular. Yüksek şiddetli atıksular 1600 mg/L'nin üzerinde KOİ derişimi ve çok düşük ışık geçirgenliğine sahip, koyu renkli sulardır. Orta şiddetli atıksular 800-1600 mg/L KOİ içerirken, düşük şiddetli atıksuyun KOİ içeriğı <800 mg/L'dir. Çizelge 2.1' de bu üç tekstil atıksuyunun ortalama özellikleri gösterilmiştir.

Atıksuyun rengi, yoğunluk açısından, bu üç sınıflandırmayla doğru orantılı olarak değişir. Ancak, bazı durumlarda düşük ya da orta şiddetli kirli atıksu çok koyu renge sahip olabilir. Bu atıksuların arıtımındaki zorluk derecesi, bağlı kirlilik derecesiyle yakından ilgilidir. Genel olarak tekstil atıksularının pek çoğunun orta ve düşük şiddette kirli atıksu sınıfına girdiği söylenebilir [5].

Çizelge 2.1. Tekstil atıksularının ortalama özellikleri

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

Tekstil ve boya endüstrilerinde boya artıkları suda renk oluşumuna neden olmaktadır. Tekstil atıksularındaki boyar maddeler, döküldüğü suda uğrayacağı kimyasal ve biyolojik değişimler, o suyun çözünmüş oksijen miktarını azaltır. Alıcı sulara verilen boyar madde içerikli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Buna bağlı olarak oksijen seviyesi düşmektedir. Ayrıca boyarmaddeler, köpük ve görünür parçacıklar ile bir araya gelerek estetik kirliliğe neden olmaktadır. Rekreasyon amaçlı ve içme suyunun sağlandığı sularda estetik açıdan renk istenmez. Suda çözünmüş inorganik tuzların derişimleri de artabileceğinden bu suyun endüstriyel veya diğer amaçlarla kullanılabilmesi de güçleşecektir [6].

Tekstil endüstrisinden alıcı ortama verilen boyama atıkları alıcı ortamdaki canlılar içinde tehlikeli olmaktadır. Kullanılan boyaya göre bitki ve hayvan yaşamı üzerinde toksik etki yaparlar, nehrin kendi kendini arıtma kapasitesini (özümleme kapasitesi) engellerler.

Çok çeşitli türde olan bu maddeler genelde uzun, birden fazla aromatik halka, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyon grupları taşımaları nedeni ile biyolojik ayrışabilirlikleri az olan, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Çevresel açıdan taşıdığı bu özellikleri ile toksik olup, pek çoğu da kanserojendir.

İnorganik asitler, ağır metal tuzları ve toksik organik bileşikler yüzeysel sulardaki biyolojik dengeyi tamamen bozar, bazen de kısa veya uzun mesafelerde biyolojik yaşamı tamamen ortadan kaldıracaktır.

Boya banyoları atıkları alıcı suyun renklenmesine, suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına, akuatik floranın fotosentez hızının azalmasına neden olurlar. Bazı anilin boyaları düşük derişimlerde olsalar da balık organizmalarında birikirler ve balık dokuları üzerinde belirgin renk oluştururlar. Boyarmaddece zengin bu tür sular arıtılmadan deşarj edilirse alıcı ortam ekosisteminde olumsuz etkiler oluşturacaktır.

Tekstil atıksularında bulunan ve kükürtlü maddelerin kullanımından oluşan sülfür bileşiklerleri özellikle beton borular üzerinde zararlı etki yapar. 300mg/L'nin üzerindeki sülfat derişimleri, beton kanalizasyon borularında korozyona yol açarlar. Ayrıca, yünlü tekstil atıklarında bulunan yağların ve sabunların bozunmasından oluşan yağ asitlerinin de kanalizasyon kanallarında korozyon etkisi vardır [5].

3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN BOYARMADDE GİDERİMİ

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi sonucu oluşan boyarmadde içerikli atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur. Boyama prosesinde kullanılan çok çeşitte boyar madde ve yardımcı kimyasallar çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmektedir. Çizelge 3.1’de farklı boyaların kullanıldığı ve farklı elyafların boyandığı boyahane atıksularının karakterizasyonuna ilişkin bazı değerler görülmektedir [7].

Çizelge 3.1. Boyama atıksularının karakteristikleri

Boya türü	Elyaf	Renk	BOİ(mg/l)	TOK (mg/l)	AKM	ÇKM,	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,	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif,	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers, yüksek sıcaklıkta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

Atıksulardan boyarmadde giderimiyle ilgili olarak kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Arıtım tekniklerinden hangisinin kullanılacağı aşağıda belirtilen ekonomik ve tekniklere bağlıdır.

- Boya tipi,
- Atıksu içeriği,
- Gerekli kimyasalların dozu ve maliyeti,
- Enerji ve materyal maliyeti,
- Çevresel zarar [5].

3.1. Fiziksel Yöntemler

3.1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, klasik arıtma ile arıtılması güç olan zehirlilik, renk, koku vb. kirlilik oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunarak ayrılması işlemidir. Granüler ya da toz haldeki aktif karbon tekstil endüstrisi atıksuların gideriminde en çok kullanılan adsorbandır ve bu adsorbanlarla yapılan yüksek verim değerleri elde edilmekte ancak aktif karbonun pahalı ve jenerasyonunun zor olmasından dolayı kullanımı sınırlanmaktadır [8].

Adsorpsiyonda doğal adsorbanlar(kitosan, perlit, zeolit, kil, selüloz), yapay adsorbanlar (aktif karbon, silika jeller) tarımsal adsorbanlar(pirinç kabuğu, hindistan cevizi) ve endüstriyel adsorbanlar (kül, atık çamur) kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon tekniği, maliyetinin az olması, kolay kullanılabilirliği, basit tasarımı, kolay işletilmesi, biyodegradasyonu ve yüksek boya giderim kapasitesinin olması nedeniyle tercih edilmektedir. Renk giderimi prosesinde ucuz çevre dostu adsorbanların kullanımı yüksek maliyete sahip yöntemlerin kullanılmasına alternatif olarak geliştirilmektedir. Adsorpsiyon prosesinde adsorban dozu ve oluşan atıkların en alt düzeyde tutulması için yeni adsorban çeşitlerinin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için çalışmalar sürmektedir.

3.1.2. Membran Sistemleri

Membran, maddelerin moleküler büyüklüklerinin baz alınarak ayrılmalarını sağlamaktadır. Herhangi bir kimyasal bileşiğin membran üzerinden hareketine bir veya iki yürütücü kuvvet (itici güç) sebep olur. Bu yürütücü kuvvetler, bir kimyasal potansiyel veya elektriksel potansiyel değişiminden kaynaklanır.

Membranlar seçici bariyer görevi yapmaktadırlar. Su içerisinde bulunan maddelerden bazıları membrandan geçerken bazıları da membran tarafından tutulurlar. Suyun membrandan geçişi için itici bir kuvvete ihtiyaç vardır. Su arıtımında itici kuvvet genelde basınçtır.

İtici kuvvet olarak basıncı kullanan membran prosesleri; mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmozdur (RO).

Membran prosesleri, tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan en yaygın metotlardan birisidir. Her ne kadar filtrasyon yüksek yatırım maliyetleri gerektirse de, bu maliyet atıksuyun, tuzların ve boyaların geri kazanımı ile elde edilen yüksek kazançlarla karşılanmaktadır.

Membran proseslerinin hem boyaların uzaklaştırılmasında hem de boyamada kullanılan kimyasal ve boyaların konsantre edilmesinde ve endüstriye uygun kalitede su üretiminde uygulamaları hızlı yaygınlaşmaktadır.

Tekstil atıksularının arıtımında elde edilen renk giderme verimleri genellikle %70'in üzerindedir. Bunun yanında, membranların tıkanma problemleri ve sık temizlik gereksinimleri, modüllerin düzenli yer değiştirmesi gibi işletme titizliği gerektirmesi işletme maliyeti açısından yüksektir.

3.1.3.İyon Değişimi

İyon değişim yönteminin boyarmadde içeren atıksulardan renk giderimi için kullanılabilirliği çok yüksek değildir. Çünkü iyon değiştiriciler tüm boyarmaddeler üzerinde etkin değildir. Bu metodun avantajı, çözünebilen boyarmaddelerin giderimindeki etkinliği ve solventin kullanıldıktan sonra değerlendirilmesine imkan vermesidir. Anyonik ve katyonik boyarmaddelerin gideriminde başarı sağlanmaktadır. En önemli dezavantajı ise yüksek işletme maliyetidir. Organik solventler pahalıdır ve bu metot dispers boyarmaddelerin gideriminde başarısızdır [9].

3.2. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun en büyük nedeni, atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır.

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan kimyasal yöntemler; oksidasyon yöntemleri, koagülasyon ve flokülasyon yöntemi ile arıtmadır.

3.2.1. Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyarmadde giderilir.

a. H_2O_2 ve Fenton Ayırıcı İle Yükseltgenme

Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Atıksuların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H_2O_2 kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır. KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur. Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar.

b. Ozon İle Yükseltgenme

Ozon yüksek kararsızlığa sahip ($E^\circ=2.07$ V) iyi bir oksitleyici ajandır. Ozonlama ile yüksek verimde renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Boyarmadde içeren atıksularının arıtımı için uygulanan dozaj, giderilmesi gereken KOİ ve rengin konsantrasyonuna bağlıdır.

Ozon oksidasyonunun en büyük avantajı gaz halinde verildiğinden atıksu hacmini ve oluşacak çamur hacmini arttırmaz. Dezavantajı ise, yarı ömür süresinin kısa olmasından dolayı ozonlamanın sürekli olması gerekmektedir ve buda yüksek maliyet gerektirir.

c. Fotokimyasal Yükseltgenme

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO_2 ve H_2O 'a dönüştürür.

Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar. Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir.



Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır. Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

d. Sodyum Hipoklorit (NaOCl) ile Yükseltgenme

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl^+ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile asit ve direkt boya giderimi için verimlidir. Reaktif boyaların arıtımı için ise yeterince etkin değildir. Metal kompleks boya çözeltileri kısmen arıtılırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır.

3.2.2. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal bir reaktör anot, katot, iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar.

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır ve çamur oluşumu yoktur. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir.

Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Yapılan çalışmalarda tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir.

3.2.3. Koagülasyon – Flokülasyon

Tekstil atıksularının arıtımında sıklıkla uygulanan bir prosestir. Koagülasyon/flokülasyon ham atıksudan kısmi bir KOİ ve renk giderimi sağlamak için ön arıtma olarak veya ileri arıtma bazen de atıksu arıtımı olarak uygulanmaktadır. Proses, magnezyum, demir ve alüminyum tuzları gibi çeşitli inorganik koagülantlar eklenerek flok oluşturulması, flokların çökelti oluşturarak veya flotasyonla atıksudan ayrılmasına dayanır. Fakat bu tür inorganik koagülantlar çok yüksek miktarlarda dozlanmadığı sürece, yüksek oranda çözünmüş boyaların (sülfonathı boyalar) gideriminde uygun değildir. İnorganik kimyasallarla yapılan koagülasyon/flokülasyon işlemi büyük hacimlerde ve toksik atık çamur oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan çamurun bertarafı için maliyet gerektiren işlemler ise prosesin en büyük dezavantajını oluşturmaktadır [7].

3.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Özellikle tekstil boyahanelerinden kaynaklanan atıksular çok sayıda farklı boya türü içermesi nedeniyle çok farklı özellik göstermektedirler. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya türü için etkin olmamaları, uygulanmalarının sınırlandırılmasına neden olmaktadır.

3.3.1. Biyodegradasyon

Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin varlığı biyoteknolojik metotları ön plana çıkarmıştır.

Teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı

tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için alternatif çözüm olarak kabul edilmektedir.

Dolayısıyla biyolojik arıtma tekniklerinin tekstil atıksularının bertarafında daha etkin kullanılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmış ve anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanılmasını içeren sistemler geliştirilmeye başlanmıştır. Burada hedeflenen mekanizma anaerobik sistem ile boyarmaddelerin bağının kırılması ve parçalanma yan ürünlerinin de aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenerek zararsız formlara dönüştürülmeleridir.

3.3.2. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Tekstil boyaları çok çeşitlilik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyarmadde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır [10].

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki yüzeyde bir gaz veya çözünenin tutunmasıdır. Bir başka deyişle ara yüzeyde derişim değişmesidir. Burada gaz veya çözünen madde “adsorplanan”, bunları adsorplayan katı veya sıvı da “adsorban” olarak isimlendirilir [11]. Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbanın cinsine, sıcaklığına, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır. Adsorpsiyonda, adsorplanan miktar adsorplananın temas ettiği yüzeyle orantılı olduğundan adsorplayıcının geniş bir temas yüzeyine sahip olması gerekir [8].

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

1900’lerin ortalarında, insanların, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle içme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır. Şu anda, su arıtımında adsorpsiyon özellikle koku ve tat giderimi için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, sentetik organik kimyasal maddelerin, renkli organik maddelerin, dezenfeksiyon sonucu oluşan kimyasal maddelerin giderilmesinde de kullanılmaktadır [5]. Ağır metal gibi, sağlık riski taşıyan bazı inorganik bileşenler de adsorpsiyon ile giderilmektedir. Su fazla klorlandığında, adsorpsiyon ürünün deklorinasyonunda kullanılmaktadır.

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

4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler

Adsorpsiyon büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Adsorbanın yapısı, adsorplanacak maddenin büyüklüğünü ve konumunu belirler. Genellikle moleküler büyüklük arttıkça adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü düşer ve bu durumda adsorplanacak madde suya göre katı yüzeye daha fazla yakınlık göstereceğinden katı yüzey üzerine adsorpsiyon eğilimi artar. Ayrıca büyük moleküller çözeltide çok yavaş difüze olacağından denge konumuna ulaşmak oldukça zaman alır.

Adsorbanın adsorpsiyon sırasında göstereceğı etkileşim türleri, çoğunlukla yüzey alanının yapısal özelliklerine bağlıdır. Bu açıdan gözenek büyüklüğü önemlidir. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon verimi için genellikle toz haline getirilmiş katı adsorbanlar kullanılır. Bununla birlikte adsorplanan molekölünün iyonik veya nötr yapıda olması, düz ya da dallanmış zincir yapısında olması da adsorpsiyon verimini etkiler. Moleküler yapı; adsorplananın çözünürlüğünü, adsorpsiyon enerjisini, bir molekölün hangi kuvvetlerle adsorban üzerinde tutulacağını belirler ve molekölün sıvı içerisindeki difüzyon hızını etkiler. Adsorban yüzeyinde iyonize veya aktif fonksiyonel grupların bulunması kimyasal adsorpsiyon reaksiyonlarına neden olur. Kaynama noktası arttıkça adsorpsiyon da artar. Bunun nedeni de kaynama noktası yüksek olan bir sıvı molekölünün, kaynama noktası daha düşük bir sıvı molekölünden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetine sahip olmasıdır. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik de adsorpsiyonun derecesini etkilemektedir. Örneğın; birçok -OH grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar ve nişasta, selüloz gibi organik maddeler; su ve polar buharlan tercihen adsorpladıkları halde aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorplarlar.

Çözeltilerden adsorpsiyon büyük ölçüde çözünen ve çözücünün türü ile çözeltinin derişimine bağıdır. Çözeltilerin adsorpsiyonu sürekli bir yer değıştirme ile birlikte gerçekleştiğı ve ayrıca çözücünün de adsorplanma durumu olduğı için karmaşıktır. Örneğın; çözücü, çözünen maddeden daha kuvvetli adsorplanıyorsa, çözeltinin geriye kalan kısmı daha derişik olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğı pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğı çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğı diğerk maddelerle olan adsorbe olma yarışdır.

Adsorpsiyon; adsorplayıcı ve adsorbanın özelliklerinin yanı sıra, çözeltinin ilk pH'sına, adsorplanan maddenin derişimine, karıştırma hızına, etkileşim zamanına, sıcaklığa, basınca ve hacme de bağıdır. Çözeltilerden adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi, düşük derişimlerde izoterm, sıcaklığın artmasıyla azalarak kendini gösterir. Yüksek derişimlerde ise izotermeler aynı sınır değere yaklaşır. Bunun nedeni, sıcaklık arttıkça çözünen ile yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin zayıflamasıdır. Ayrıca sıcaklık arttıkça çözünen maddenin çözücüdeki çözünürlüğü de artmaktadır [12].

4.2. Adsorpsiyon Türleri

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir. Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbana doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla, fiziksel, kimyasal ve değışim adsorpsiyonudur [8].

Fiziksel adsorpsiyon; katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısıнын miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz- katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür [13]. Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır [14].

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir [8].

Kimyasal Adsorpsiyon; adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir.

Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısisına eşdeğer bir adsorpsiyon ısisına sahiptir. Bu değer 20-100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir [14].

İyonik Adsorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur [13].

Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir.

4.3. Boyarmadde Gideriminde Kullanılan Adsorbanlar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az yada çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılara kömürler, zeolitler, çeşitli metal filizleri, yapay katılara ise aktif kömür, yapay zeolitler, silika jeller, metal oksitler, katalizörler örnek verilebilir.

Adsorbanların performans özellikleri büyük ölçüde iç partiküllerin özellikleriyle ilgilidir. Genellikle, yüzey alanı ve por boyutuna bağlı olarak alan dağılımı adsorpsiyon kapasitesini belirleyici temel unsurlardır. Partikül yüzey alanının yapısı adsorpsiyon etkileşim türlerini etkileyen en önemli unsurdur.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Gözenek büyüklüğü 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek (mikropor), 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek (mezopor) ve 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek (makropor) denir.

Ticari uygulamalar için iyi bir adsorban şu özelliklere sahip olmalıdır.

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

Su arıtımında yüksek giderim sağlayan aktif karbonların yüksek maliyeti kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar daha ucuz ve çevre dostu alternatif adsorbanların bulunmasına yönelik çalışmalar yapmaktadırlar.

Tez çalışmasında mevcut adsorbanlara alternatif olarak hem endüstriyel hem de evsel atıksulardan boyarmadde gideriminde kullanılabilirliği araştırılan ucuz, kullanımı kolay ve çevre dostu olan nonwoven esaslı tekstil malzemesi kullanılmıştır.

Nonwoven tekstil malzemeleri, mekanik, kimyasal, ısıl işlemler yardımıyla veya çözücülerle liflerin birbirine bağlanması veya birbiriyle karışması ile oluşturulan tekstil yapılarıdır.

Nonwoven imalatı dünyada birçok farklı pazar uygulamalarıyla hızla gelişen bir sanayi haline gelmiştir. Gelişen teknoloji ve endüstrileşmenin getirdiği insan ihtiyaçlarındaki artış, diğer tekniklerle üretilen materyallere kıyasla daha ucuz olan nonwoven tekstil yüzeylerine olan talebin artmasına neden olmuştur. Düşük maliyet ve düşük fiyat. nonwoven pazarının gelişiminde en önemli etkidir. Düşük maliyetlerle fonksiyonel tekstil malzemelerinin elde

edilmesi gelecekte de birçok yeni uygulamada nonwoven kullanımının önem kazanmasını sağlayacaktır.

Nonwoven tekstil malzemeleri kimya, tıp, otomobil gibi çok çeşitli endüstrilerde uygulanmaktadır ve kullanım alanları oldukça geniştir. Nonwoven kumaşların tıbbi ve endüstriyel kullanımları konusunda birçok çalışma yapılmaktadır.

Nonwoven tekstil malzemelerinde asetat, pamuk ve rayon gibi selülozik polimerler emicilik ve geçirgenlik özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır. Polyester ve polipropilen mukavemeti, düşük fiyatı ve çok yönlülüğü, polietilen yumuşaklığı ve kâğıt hamuru ise emiciliği ve ucuz olması nedeniyle kullanılmaktadır.

Nonwoven ile tekstil ürünleri bir çok kriter açısından değerlendirildiğinde, nonwoven kumaşların pek çok yönden üstün olduğu söylenebilir. Çizelge 4.1.'de nonwoven ve tekstil ürünlerinin pek çok özellikleri bakımından karşılaştırılması verilmiştir [15].

Çizelge 4.1. Nonwoven ve tekstil ürünlerinin karşılaştırılması

NONWOVEN MALZEMELER	TEKSTİL MALZEMELERİ
Ucuz	Pahalı
Yüksek üretim hızı	Düşük üretim hızı
Kısa ve uzun elyaf, polimer	Uzun elyaf
Basit ve dağınık yapı	Karmaşık yapı
Sert, yumuşak doku	Yumuşak doku
Yoğun, hacimli, seyrek, ince	Hacimli
Esnek değil	Esnek
Bükülüp, buruşturulabilir	Bükülmez
Sert, örtücü	Esnek, örtücü
Gözenekli	Gözenekli
Islak mukavemeti düşük	Islak mukavemeti yüksek
Düşük yırtılma direnci	Yüksek yırtılma direnci
Sıcakta çekmesi yüksek	Sıcakta çekmesi düşük

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin derişimi, adsorplayıcı yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorban ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge konumundaki çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorban ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade eden birçok model izoterm eşitliği ortaya konulmuştur [8]. Bu modeller içinde en çok kullanılanlar aşağıda verilmiştir.

4.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir modeline göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır ve bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Adsorplanan bileşenler adsorban yüzeyinde doymun tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler [13].

Langmuir izotermi Eşitlik 4.1 ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{maks} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.1)$$

Burada;

C_e : Dengede adsorplanan çözeltide kalan boyarmadde derişimi (mg/L),

K_L : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorplanan sorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

q_{maks} : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, sorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (adsorbanın maksimum kapasitesi) (mg/g)'dır.

Eşitlik 4.1'in doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 4.2 elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{K_L q_{maks}} \quad (4.2)$$

C_e/q_e ' ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası ($1 / K_L q_{maks}$), eğimi $1/q_{maks}$ 'ı verir. q_{maks} ve K_L 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. Adsorpsiyon çok az, yani $K_L C_e \ll 1$ ise, denge birim sorbent başına adsorplanan madde miktarı, çözeltide adsorplanan madde miktarı ile doğru orantılıdır. Bu durumda;

$$q_e = q_{maks} K_L C_e \quad (4.3)$$

Adsorpsiyonun fazla olduğu durumda ise $K_L C_e \gg 1$ olup, dengede birim sorbent başına adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve Eşitlik 4.4 ile ifade edilir.

$$q_e = q_{maks} \quad (4.4)$$

Langmuir modeli, seyreltik çözeltideki adsorpsiyonla iyi sonuç vermektedir. Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü olan R_L gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilmektedir.[8]

$$R_L = \left(\frac{1}{1 + K_L C_0} \right) \quad (4.5)$$

Çizelge 4.2. R_L Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri

R_L (boyutsuz ayırma faktörü)	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Uygun Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon prosesi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda elverişli ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır [16].

4.4.2. Freundlich izotermi

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

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.6)$$

Burada;

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

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.7)$$

$\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise $\log K_F$ bulunur. $\log K_F$ ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir [16].

4.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eden BET modeli çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtir [17].

BET adsorpsiyon izoterminin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir [18].

$$q_e = \frac{B C Q_0}{(C_s - C)[1 + (B-1)(C/C_s)]} \quad (4.8)$$

Burada;

B, Q_0 = Sabitler

B = Yüzey ile enerji alışverişi ile ilgili bir sabit

Eşitlik 4.8’de bulunan bağıntı lineerize edilirse

$$\frac{C}{(C_s - C)q_e} = \frac{1}{BQ_0 + [(B-1)/BQ_0](C/C_s)} \quad (4.9)$$

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

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

- 1) Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur: Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) oluşturduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
- 2) Kütle transferi: Film tabakasına gelen adsorplanan buradaki hareketsiz fazdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion)
- 3) Moleküller arası difüzyon: Sonrasında adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- 4) Adsorpsiyon: En son olarak da adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olmaktadır. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicisidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olmaktadır [12].

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, boyarmaddenin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır.

Bu modeller sözde birinci dereceden kinetik model (pseudo-first order kinetik model), sözde ikinci dereceden kinetik model (pseudo- second order kinetik model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç sınıfta incelenebilir[8,16]

a) Söзде Birinci Dereceden Kinetik Model

Birinci mertebe kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_1} + \frac{k_1}{q_1} \left(\frac{1}{t} \right) \quad (4.10)$$

Burada;

q_1 : Denge halinde adsorplanan birim kütledeki adsorban için boyarmadde miktarı (mg/g)

$q_{t:t}$ zamanında adsorplanan birim adsorban için boyarmadde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})

$1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle q_1 ve k_1 değerleri elde edilebilmektedir.

b) Söзде İkinci Dereceden Kinetik Model

İkinci mertebe kinetik model de katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon sürecince olan davranışı tahmin eder. İkinci mertebe model Eşitlik 4.11 ile gösterilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{den} - q)^2 \quad (4.11)$$

Burada k_2 ikinci mertebe adsorpsiyon sabitidir(g/mg.dk). $t=0$ ' da $t=0$ ve $t=t'$ de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 4.11 integre edildiğinde Eşitlik 4.12 bulunur:

$$\frac{1}{q_{den} - q} = \frac{1}{q_{den}} + k_2 t \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.12 yeniden düzenlendiğinde Eşitlik 4.13' te verilen doğrusallaştırılmış eşitlik elde edilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (4.13)$$

t/q ' ya karşı t doğrusunun eğimi ve y eksenini kesim noktasından q_{den} ve k_2 değerleri hesaplanabilir [8] .

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Nonwoven Tekstil Malzemesinin Karakterizasyonu

a) Nonwoven kumaşın SEM görüntüleri

Çalışmada endüstriyel ve evsel kullanımda boyarmadde gideriminde kullanılabilirliği araştırılan nonwoven tekstil malzemesinin yüzey özellikleri ve adsorpsiyon işlemi sonrasında boyarmaddenin nonwoven kumaş üzerinde adsorbe oluşu Anadolu Üniversitesi, Elektron Mikroskopları Laboratuvarı'nda bulunan SEM (Zeiss Supra 50 VP) cihazıyla görüntülenmiştir.

b) Nonwoven kumaşın FTIR Analizi

Adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası nonwoven kumaşın karakterizasyonu Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan FTIR-ATR Spektrometresi(Perkin Elmer FTIR Frontier) ile analiz edilmiştir.

5.2. Adsorpsiyon İzotermelerinin Belirlenmesi

Çeşitli endüstriyel prosesler ve evsel kullanım sonucu oluşan ve deşarj edilen boyarmadde içerikli atıksular çevre ve insan sağlığı açısından önemli sorunlar oluşturmaktadır. Boyahanelerin arıtma tesisleri işletmelerde zaman kaybına ve ciddi bir ek maliyete sebep olmaktadır. Evsel yıkama koşullarında, çamaşır makinelerinde, tekstil ürünlerinden boyarmaddeler salınmakta ve derişimleri düşük olan boya çözeltileri oluşturmaktadır. Nonwoven tekstil malzemesinin boyahanelerde atıksulardan boyarmadde gideriminde kullanımı ayrıca evsel yıkama koşullarında kullanılabilirliğinin ve etkinliğinin araştırılması için adsorpsiyon izotermeleri belirlenmiştir. Boyarmadde içerikli atıksularda en çok tespit edilen boya reaktif boyalardır. Tez çalışmalarında tekstil endüstrisinde yaygın kullanılan reaktif boyalar tercih edilmiştir. Çalışmada kullanılan Setazol Turquoise Blue Setaş Kimya Sanayi A.Ş' den temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılan boyarmadde etüvde kurutularak sabit tartıma getirildikten sonra distile suda çözülerek 1g/L' lik stok çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan boyarmadde çözeltileri bu stok çözeltiden seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

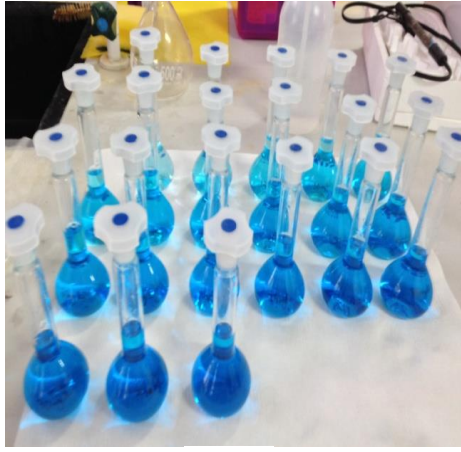
Stok çözelti kullanılarak boyarmaddenin maksimum dalga boyu Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde bulunan UV-Vis spektrofotometreyle (Shimadzu UV1700) belirlenmiştir.

Stok çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak derişimi 0-100 mg/L arasında değişen çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin oda sıcaklığında absorbansı ölçülerek kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur.

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi için 20mg/L, 40mg/L ve 50mg/L derişime sahip boya çözeltisine adsorban olarak 1 g nonwoven tekstil malzemesi konulmuş ve 0-195 dk. arasında ölçümler alınmıştır. Böylece sonraki çalışmalarda kullanılacak olan temas süresi belirlenmiştir.

Stok çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak 30, 50 ve 100 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Çalışmalar 30, 50 ve 100 mg/L derişime sahip çözeltilerle 10, 25 ve 50°C'de farklı miktarda adsorban nonwoven kumaşlarla çalkalamalı inkübatörde (Zhicheng ZHWY-2102C) gerçekleştirilmiştir.

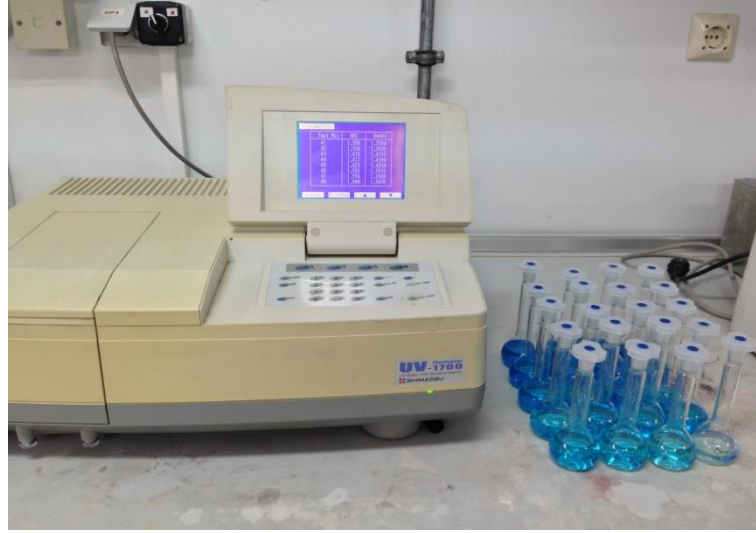
Evsel yıkama koşullarının adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi için 200mL'lik çözeltilere 3 mL sıvı deterjan eklemesi yapılmış ve çalışmalar 30, 50 ve 100 mg/L derişime sahip çözeltilerle 10, 25 ve 50°C'de farklı miktarda adsorban nonwoven kumaşlarla çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.1. a)Kalibrasyon doğrusu çalışması için hazırlanan çözeltiler b)Çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilen izoterm çalışması c)Çalışma sonucu absorbans ölçümlerinin gerçekleştirilmesi

5.3. Sürekli Kolonda Kırılma Noktasının Belirlenmesi

Nonwoven tekstil malzemesinin boyahane atıksuyundan renk giderim etkinliğini belirlemek üzere sürekli sistemde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, özel olarak imal edilmiş olan cam kolon 2,3 cm çapında dairesel olarak kesilmiş olan nonwoven tekstil malzemesiyle doldurulmuştur. Sürekli kolonda çalışmalar 25 ve 50°C’de gerçekleştirilmiştir. Sürekli kolonda gerçekleşen çalışmalar Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Cam kolonun ceket bölümüne

Çalışma sıcaklığını 50°C olarak sağlamak üzere su banyosu vasıtasıyla sıcak su beslemesi yapılmıştır. Her iki sıcaklıkta da gerçekleştirilen çalışmalarda 100 mg/L derişiminde Setazol Turquoise Blue boya çözeltisi kullanılmıştır. Boya zeltisi kolona 35 mL/dk hızında, boya çözeltisinden nonwoven tekstil malzemesiyle boya gideriminin sağlanamadığı sreye kadar beslenmiştir. Belirli aralıklarla kolondan alınan numunelerin absorbansı ölçülerek kırılma noktası eğrisi elde edilmiştir.

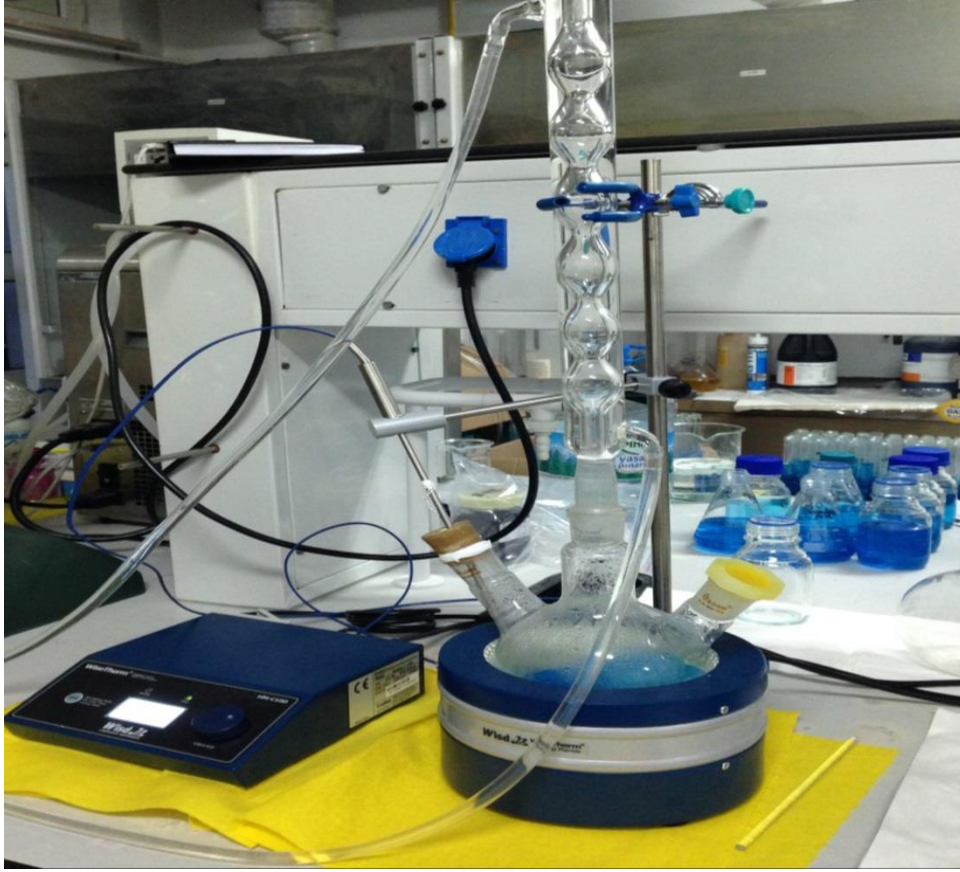


şekil 5.2. Sürekli kolonda kırılma noktasının belirlenmesi

5.4. Desorpsiyon alışmaları

Nonwoven kumaşın boyahane atıksuyundan renk gideriminde kullanılabilirliğinin ve evsel yıkama koşullarındaki etkinliğinin araştırılması için desorpsiyon çalışmaları şekil 5.3’de gösterilmiş olan düzenekte gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon alışmaları 50 ve 100°C’de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda 500 mL saf su içerisinde 1 g Setazol Turquoise Blue boyasının adsorplandığı tekstil malzemesinden 2 saat süresince belirli aralıklarla numune alınarak, absorbansı UV-Vis spektrofotometreyle ölçülmüştür. Bu şekilde malzemeden salınan boya miktarı belirlenmiştir.

Evsel yıkama koşullarının nonwoven tekstil malzemesinin desorpsiyon özelliklerine etkisini belirlemek üzere çalışmalar saf suya 5 mL sıvı deterjan eklenerek tekrarlanmıştır.



Şekil 5.3. Desorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi

6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Çalışmada kullanılan nonwoven tekstil malzemesinin karakterizasyonu SEM ve FTIR analizleriyle gerçekleştirilmiştir.

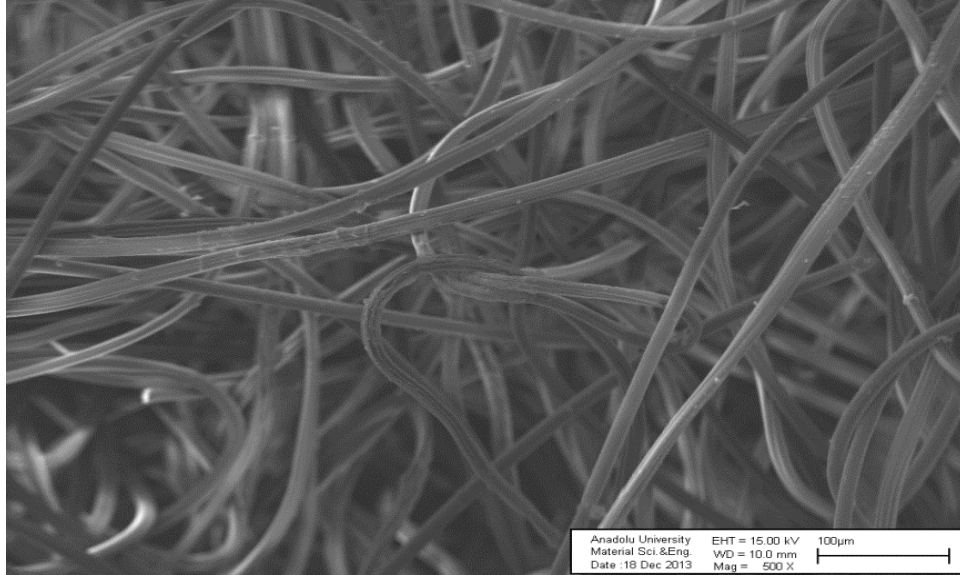
Sulu çözeltilerden Setazol Turquoise Blue reaktif boyarmaddesinin nonwoven kumaşla giderimi sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon prosesinde temas süresi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık ve evsel yıkama koşullarının etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Elde izoterm verilerinin Langmuir, Freundlich, ve BET izoterm modellerine uygunluğu ayrıca, adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

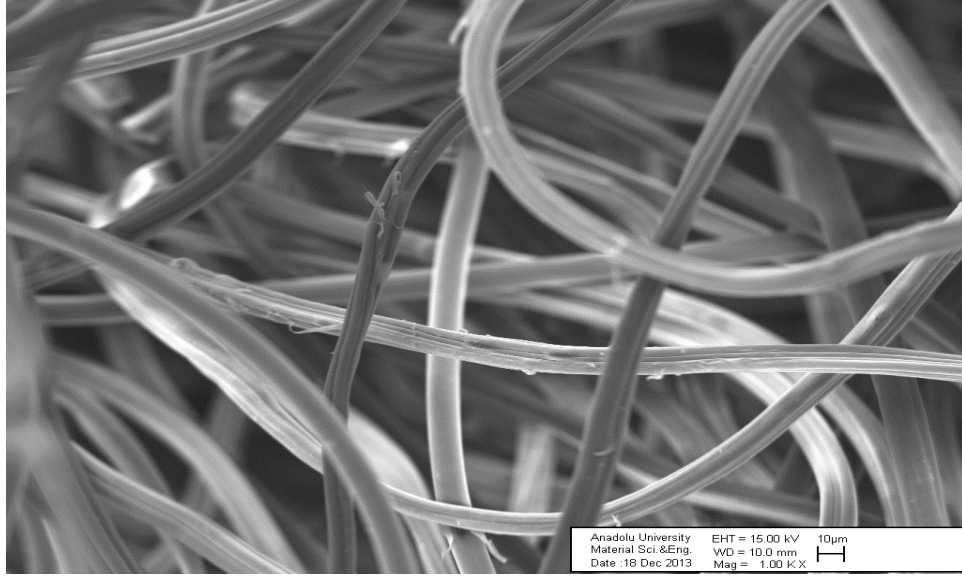
6.1. Nonwoven Kumaşın Karakterizasyon Sonuçları

a) Nonwoven kumaşın SEM görüntüleri

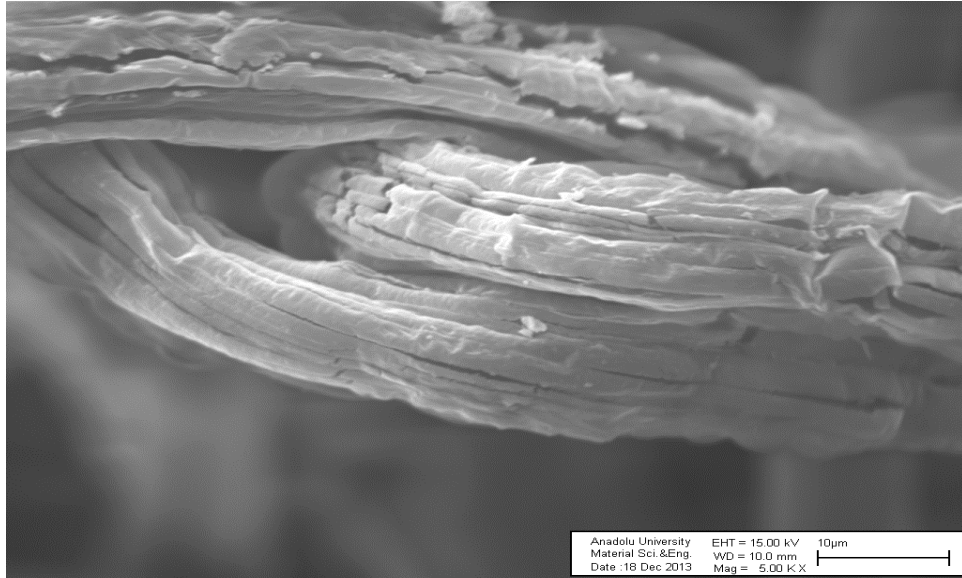
Nonwoven tekstil malzemesi için SEM görüntüleri Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te' de yer almaktadır.



Şekil 6.1. Nonwoven kumaşın 500 büyütmede SEM görüntüsü

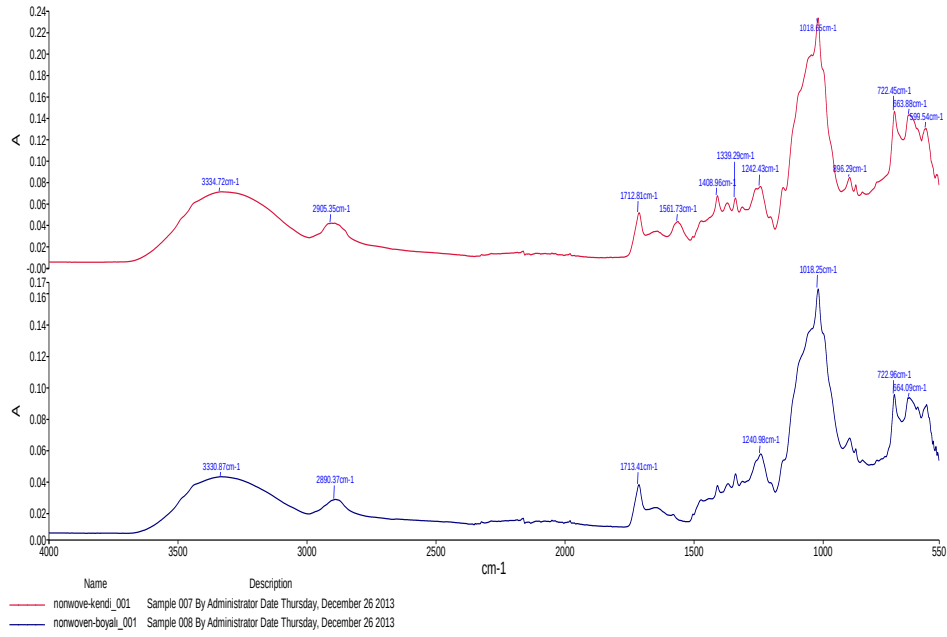


Şekil 6.2. Nonwoven kumaşın 1000 büyütmede SEM görüntüsü

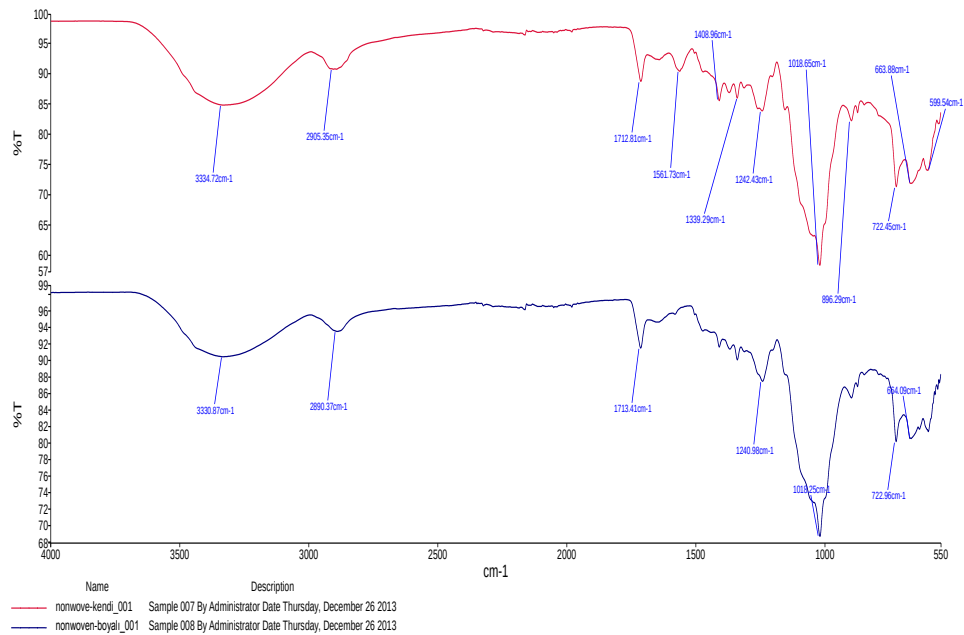


Şekil 6.3. Nonwoven kumaşın 5000 büyütmede SEM görüntüsü

Adsorpsiyon sonrasında nonwoven kumaş yapısında değişim olup olmadığı FTIR analizleriyle belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası nonwoven kumaşların FTIR grafikleri Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te verilmiştir. Benzer dalga boylarında benzer davranışlar görüldüğünden adsorpsiyon sonrasında nonwoven kumaş yapısında anlamlı değişiklik görülmemiştir.



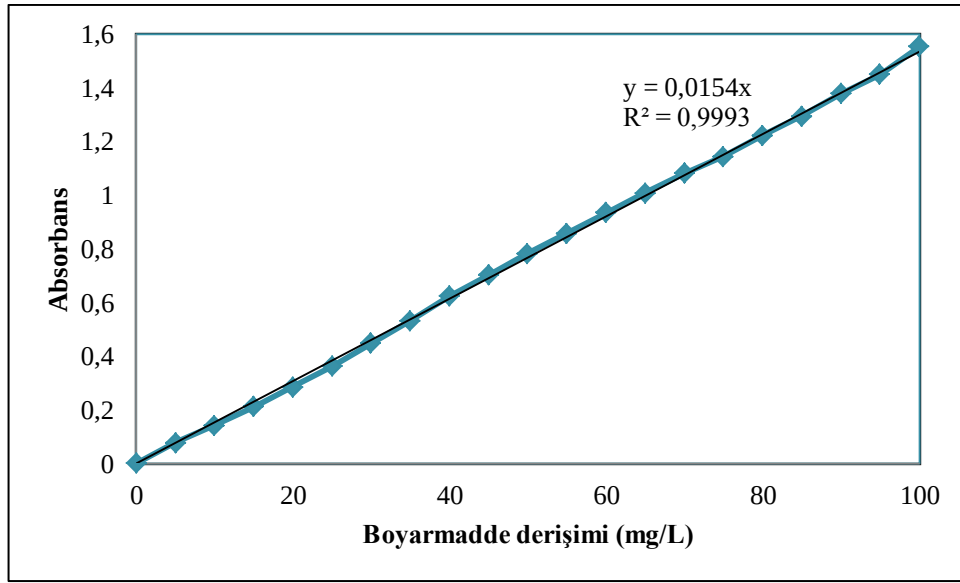
Şekil 6.4. Nonwoven kumaşın adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait FTIR absorban spektrumu



Şekil 6.5. Nonwoven kumaşın adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait FTIR transmisyon spektrumu

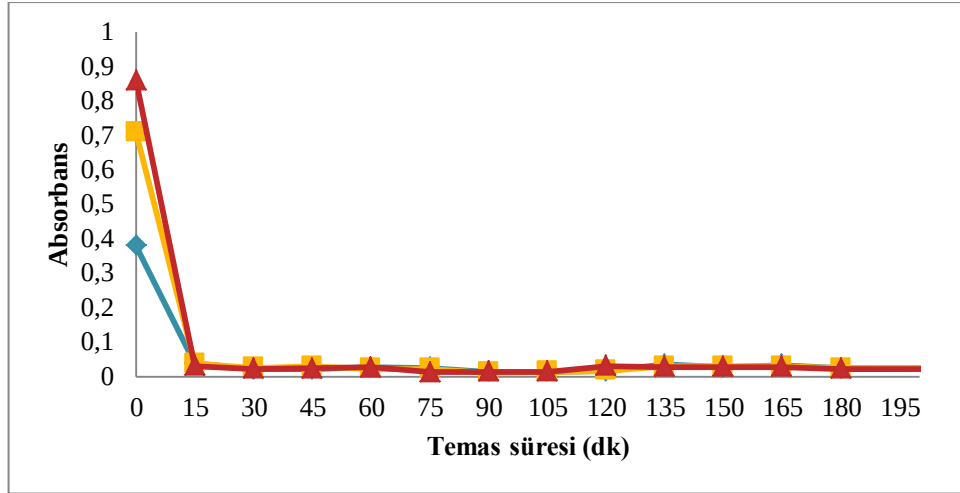
6.2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Sonuçları

1g/L konsantrasyonunda stok çözelti hazırlanmış ve boyarmaddenin maksimum dalga boyu UV-Vis spektrofotometreyle 661 nm olarak belirlenmiştir. Stok çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak hazırlanan çeşitli konsantrasyonlarda çözeltiler kullanılarak Şekil 6.6'te verilen kalibrasyon grafiği elde edilmiş ve yapılan çalışmalarda bu grafik kullanılmıştır.



Şekil.6.6.. Setazol Turquoise Blue kalibrasyon doğrusu

25°C sıcaklıkta ve 125 rpm karıştırma hızında çalkalanan 20mg/L, 40mg/L ve 50mg/L konsantrasyonunda çözeltilerden belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak denge süresi tespit edilmiştir. Boyarmadde derişiminin dengeye ulaştığı 30 dakika denge süresi olarak kabul edilmiştir.



Şekil.6.7. Temas süresinin belirlenmesi

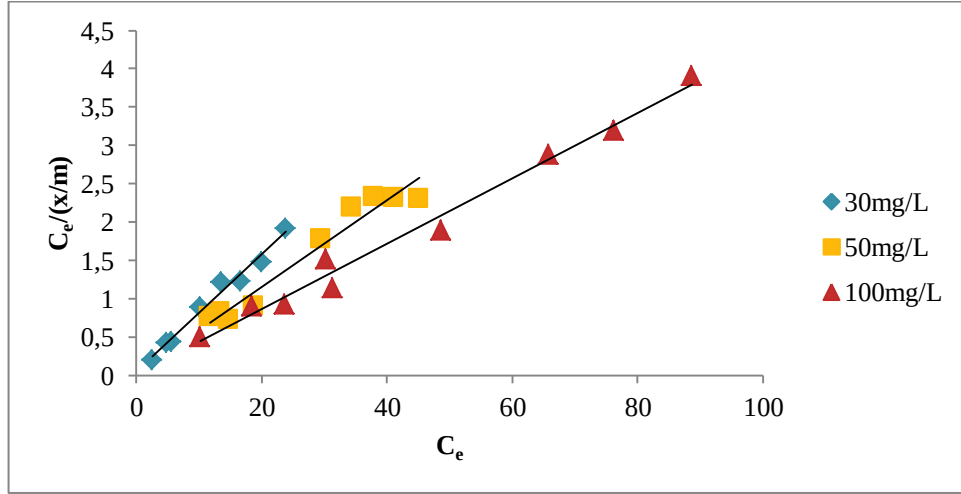
6.3. Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi

Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi 30, 50 ve 100mg/L başlangıç derişimlerinde, sabit sıcaklıkta 10, 25 ve 50°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde etkisini belirlemek amacıyla sabit konsantrasyonda 10, 25 ve 50 °C’de çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi eldesi için 30mg/L, 50mg/L ve 100mg/L çözeltiler hazırlanmış ve farklı miktardaki adsorbanlar eklenerek çalkalamalı inkübatörde 10, 25 ve 50°C’ de ve 125 rpm hızda 30 dakika sürdürülmüştür. Eysel yıkama koşullarının etkisinin belirlenmesi için çamaşır makinesi yıkama sıcaklıklarında (10, 25 ve 50°C) ve deterjan ilaveli olarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Denge süresi sonunda numuneler alınarak spektrofotometreyle ölçümleri yapılmıştır.

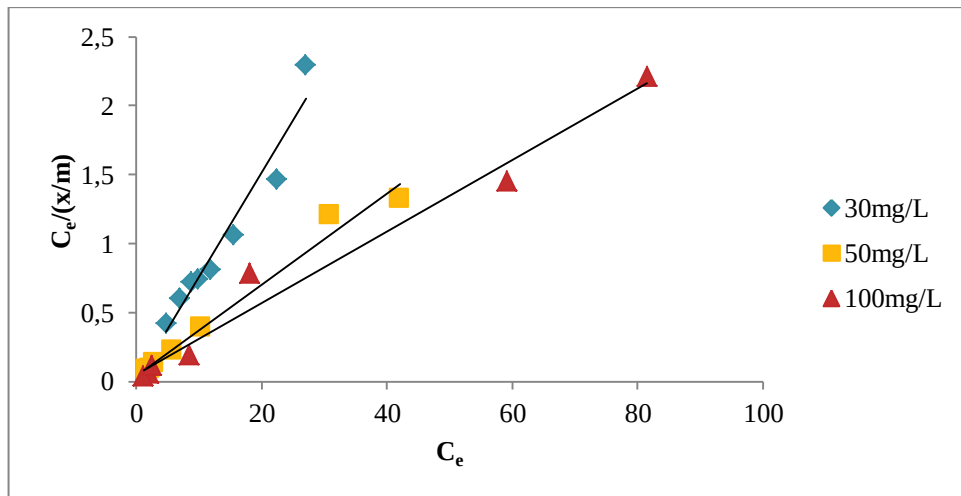
6.3.1. Langmuir İzotermi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 10°C’de nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 6.8’ de gösterilmiştir.



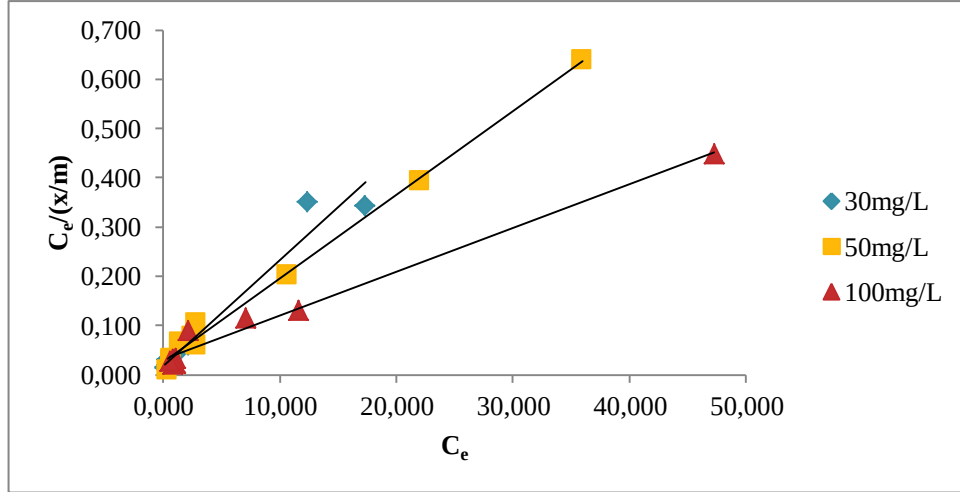
Şekil.6.8. Langmuir izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun 10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 25°C’de adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 6.9’ da gösterilmiştir.



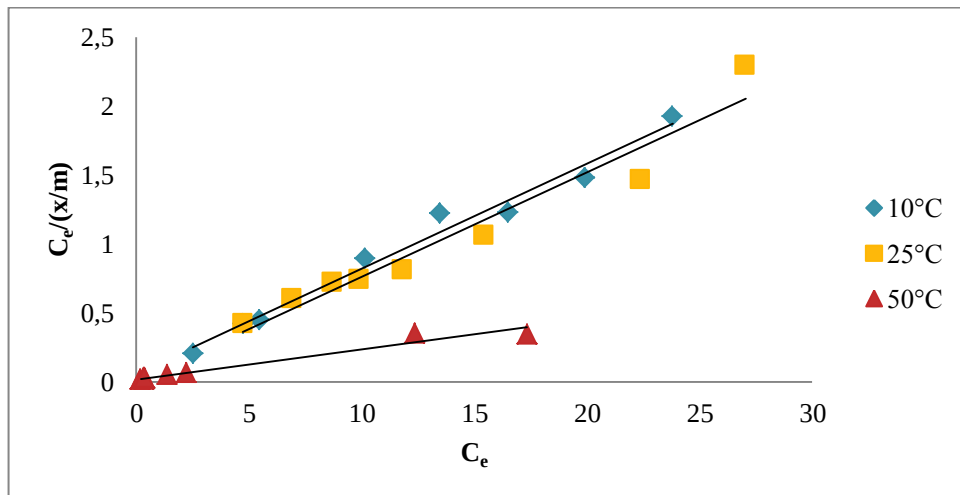
Şekil.6.9. Langmuir izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun 25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 50°C’de adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 6.10’da gösterilmiştir.



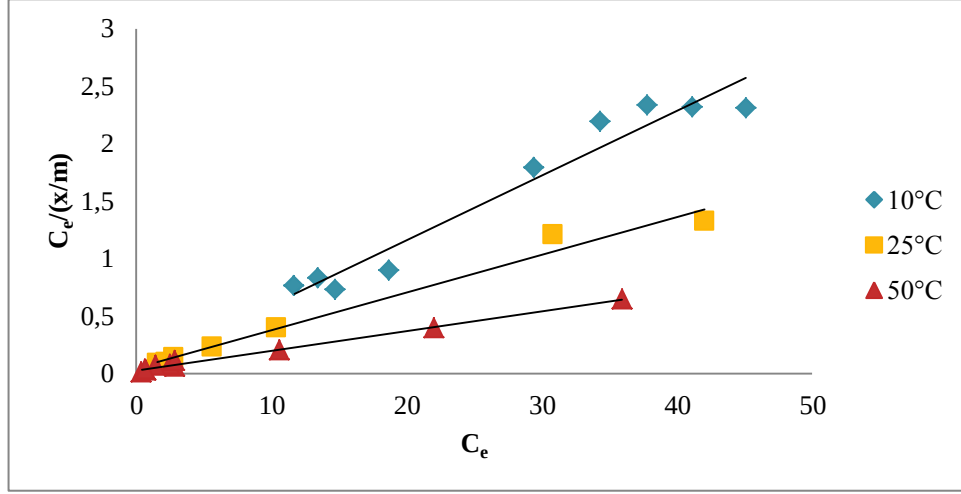
Şekil.6.10. Langmuir izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun 50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimi 30mg/L olan boyarmadde çözeltilisinin nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.11’de Langmuir adsorpsiyon izotermiyle gösterilmiştir.



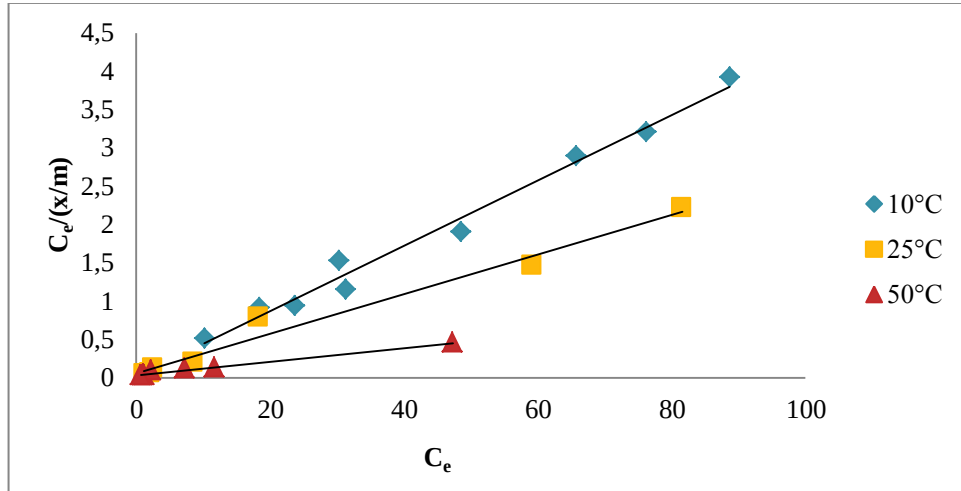
Şekil.6.11. Langmuir izoterm modelinde 30mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimi 50mg/L olan boyarmadde çözeltisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.12’de Langmuir adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir.



Şekil.6.12. Langmuir izoterm modelinde 50mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

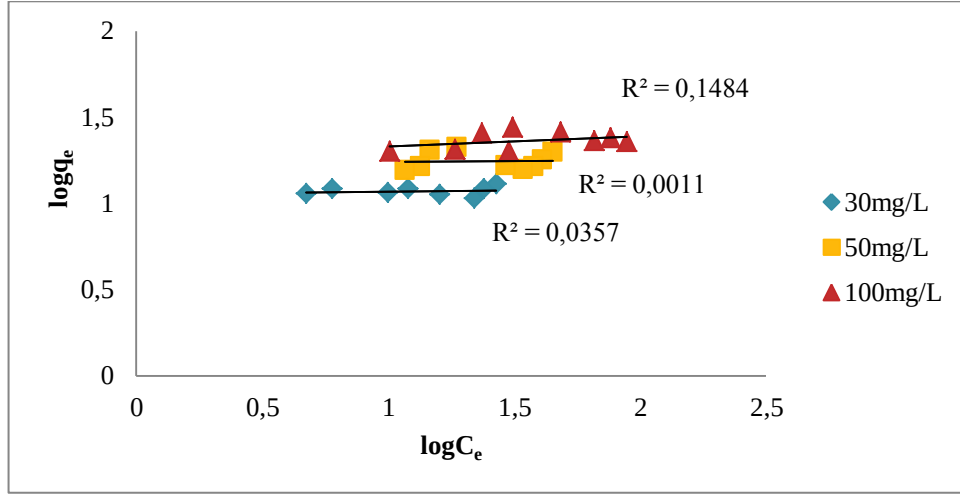
Başlangıç derişimi 100mg/L olan boyarmadde çözeltisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.13’te Langmuir adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir.



Şekil.6.13. Langmuir izoterm modelinde 100mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

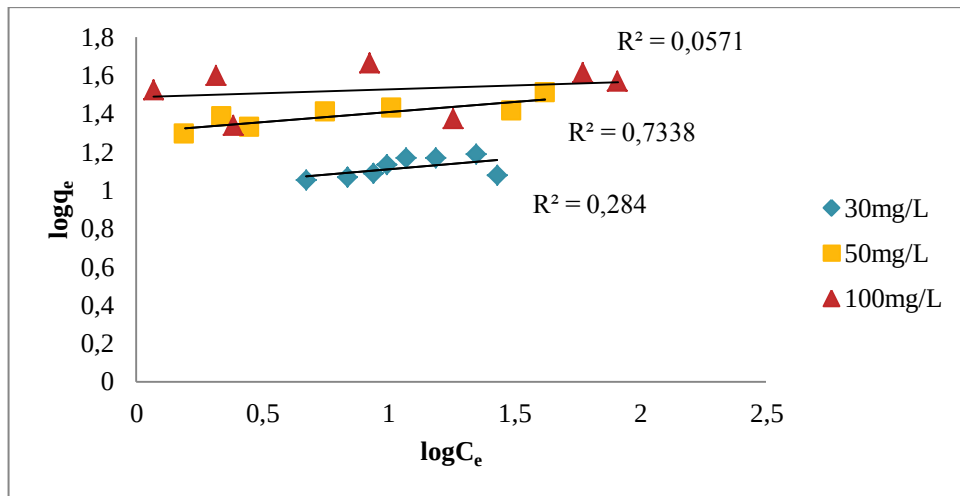
6.3.2. Freundlich İzotermi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 10°C’de nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 6.14’te gösterilmiştir.



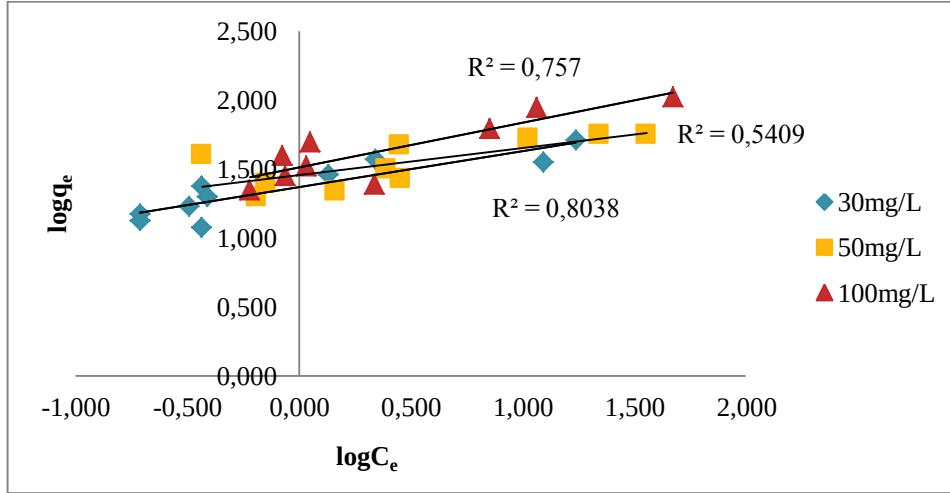
Şekil.6.14. Freundlich izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun 10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 25°C’de adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 6.15.’te gösterilmiştir.



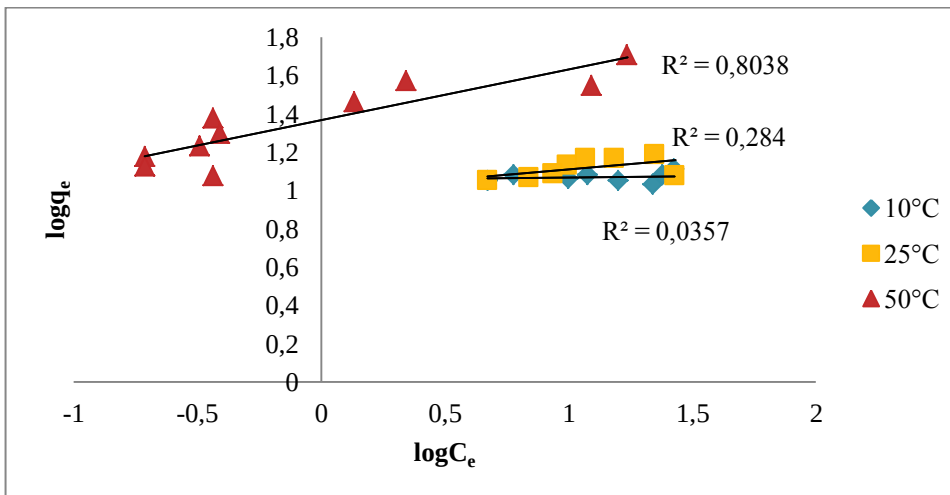
Şekil.6.15. Freundlich izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun 25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 50°C’de adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 6.16’da gösterilmiştir.



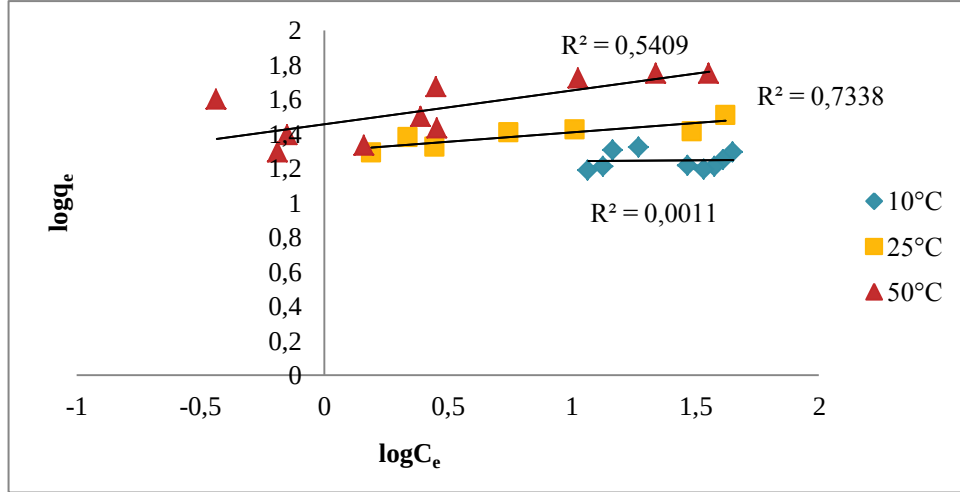
Şekil 6.16 Freundlich izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun 50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimi 30mg/L olan boyarmadde çözeltisinin nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.17’de Freundlich adsorpsiyon izotermiyle gösterilmiştir.



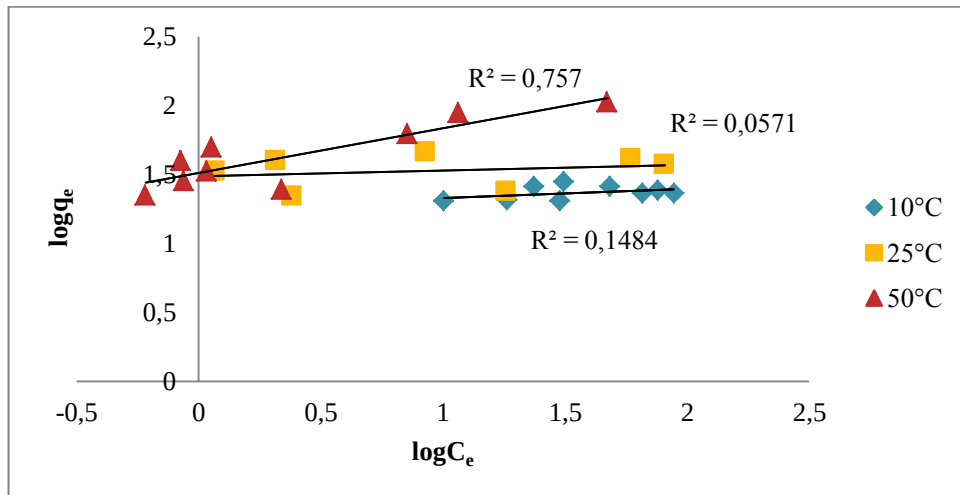
Şekil 6.17. Freundlich izoterm modelinde 30mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimi 50mg/L olan boyarmadde çözeltisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.18’de Freundlich adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir.



Şekil 6.18. Freundlich izoterm modelinde 50mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

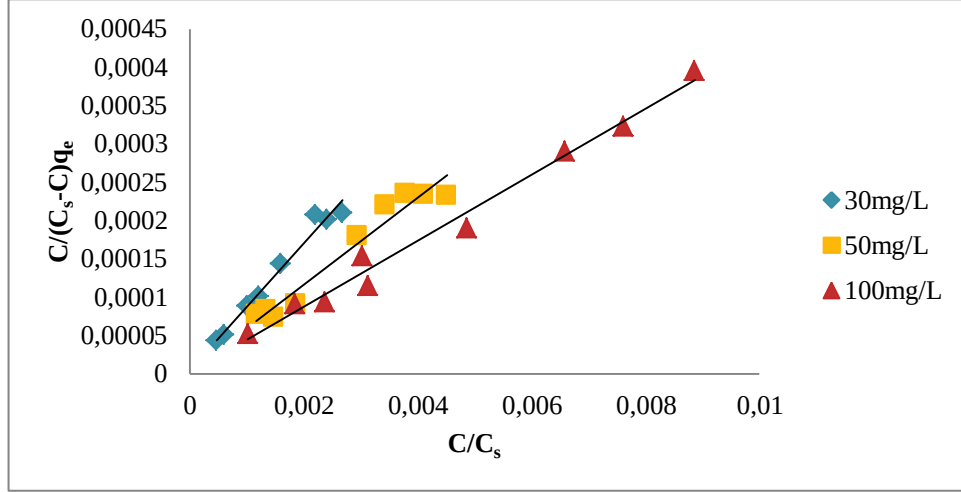
Başlangıç derişimi 100mg/L olan boyarmadde çözeltisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.19’da Freundlich adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir



Şekil.6.19. Freundlich izoterm modelinde 100mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

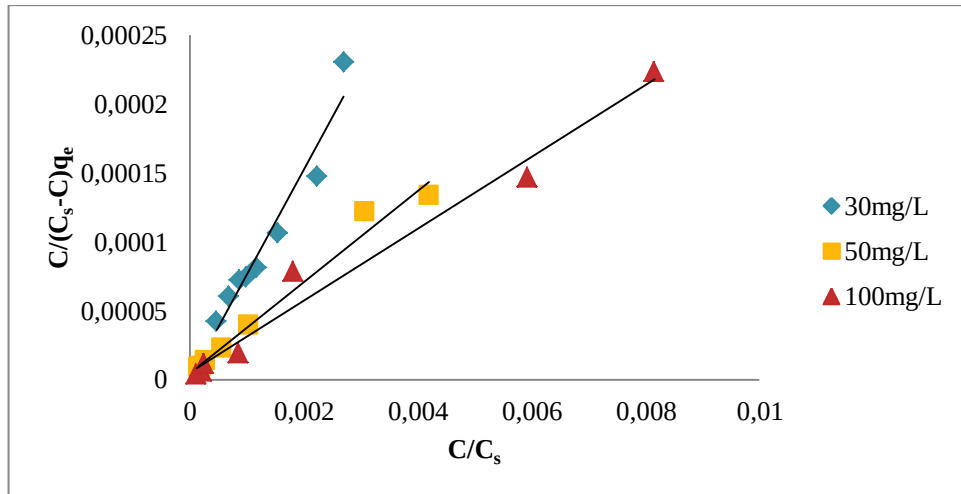
6.3.3. BET İzotermi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 10°C’de nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna ait BET adsorpsiyon izotermi Şekil 6.20’de gösterilmiştir.



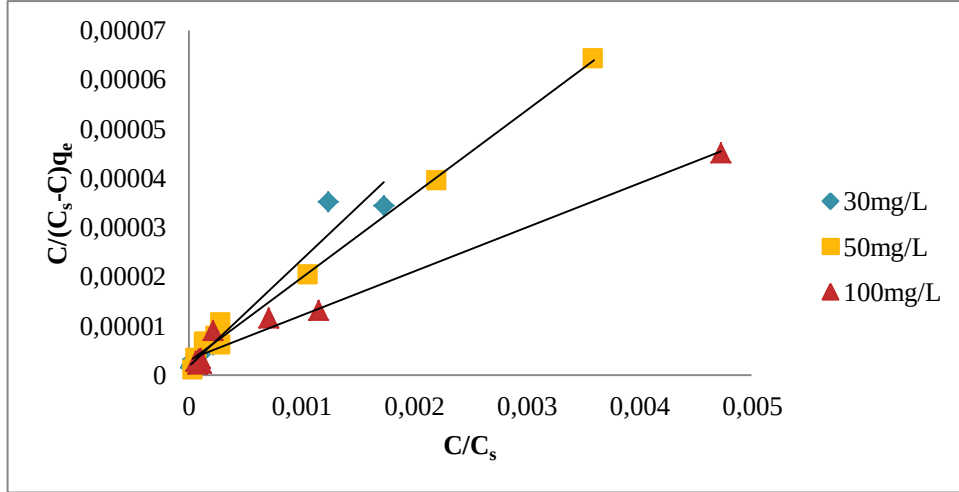
Şekil 6.20. BET izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun 10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 25°C’de adsorpsiyonuna ait BET adsorpsiyon izotermi Şekil 6.21’de gösterilmiştir.



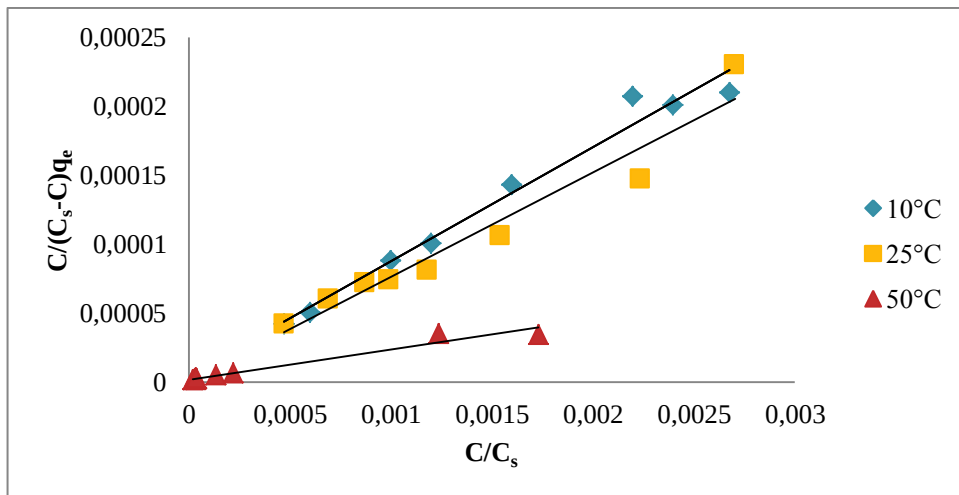
Şekil.6.21. BET izoterm modelinde Başlangıç konsantrasyonunun 25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 50°C’de adsorpsiyonuna ait BET adsorpsiyon izotermi Şekil 6.22’de gösterilmiştir.



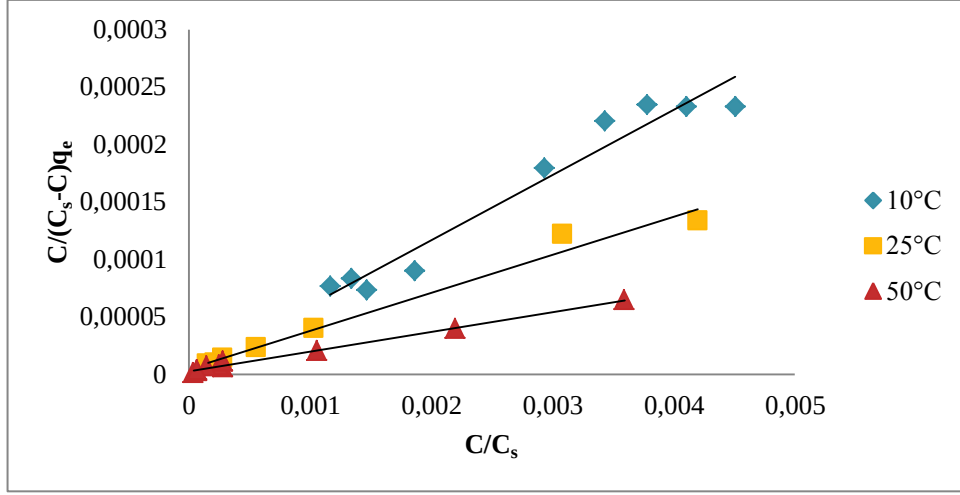
Şekil.6.22. BET izoterm modelinde başlangıç konsantrasyonunun 50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimi 30mg/L olan boyarmadde çözeltilisinin nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.23’te BET adsorpsiyon izotermiyle gösterilmiştir.



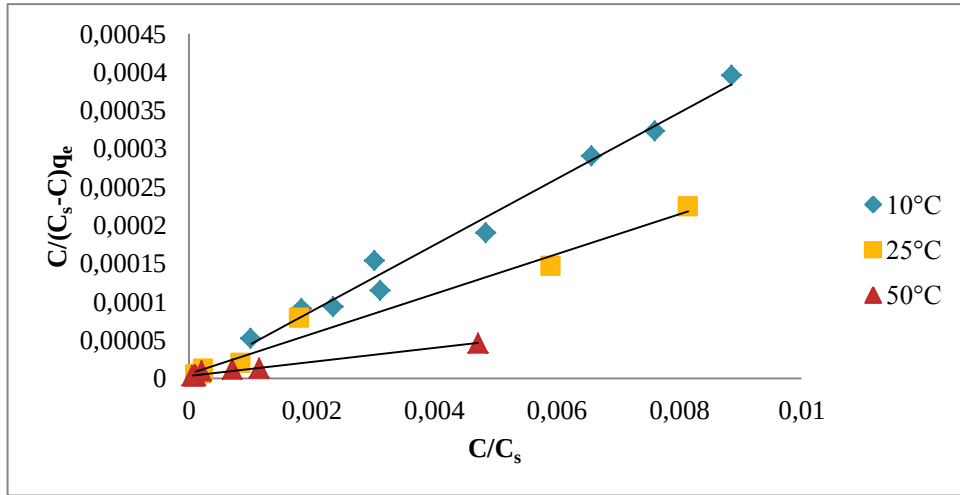
Şekil.6.23. BET izoterm modelinde 30mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimi 50mg/L olan boyarmadde çözeltisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.24'te BET adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir.



Şekil.6.24. BET izoterm modelinde 50mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimi 100mg/L olan boyarmadde çözeltisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.25'te BET adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir.



Şekil.6.25. BET izoterm modelinde 100mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Langmuir izoterm modeline ait katsayılar Çizelge 6.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Langmuir izotermine ait katsayılar

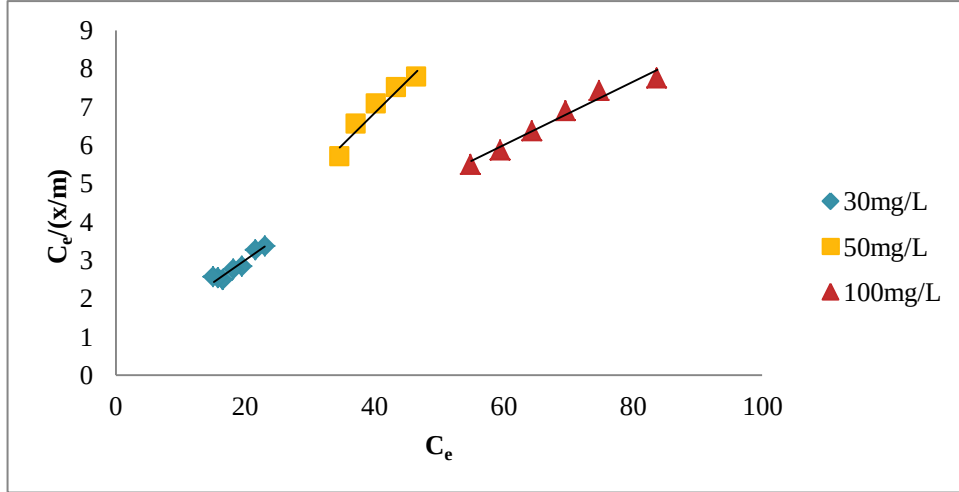
C₀(mg/L)	T(°C)	q_e (mg/g)	K_L (L/mol)	R_L	R²
30mg/L	10 °C	13,1062	1,3873	0,0235	0,9813
	25 °C	13,2275	29,0769	0,0011	0,9439
	50 °C	46,2963	1,4026	0,0232	0,9565
50mg/L	10 °C	17,7305	1,9381	0,0102	0,9512
	25 °C	30,39514	0,7563	0,0258	0,9804
	50 °C	58,82353	0,6538	0,0297	0,9939
100mg/L	10 °C	23,4192	3,9174	0,0025	0,9846
	25 °C	38,61004	0,5351	0,0183	0,9774
	50 °C	138,8889	0,1314	0,0707	0,9812

BET izoterm modeline ait katsayılar Çizelge 6.2’ de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2. BET izotermine ait katsayılar

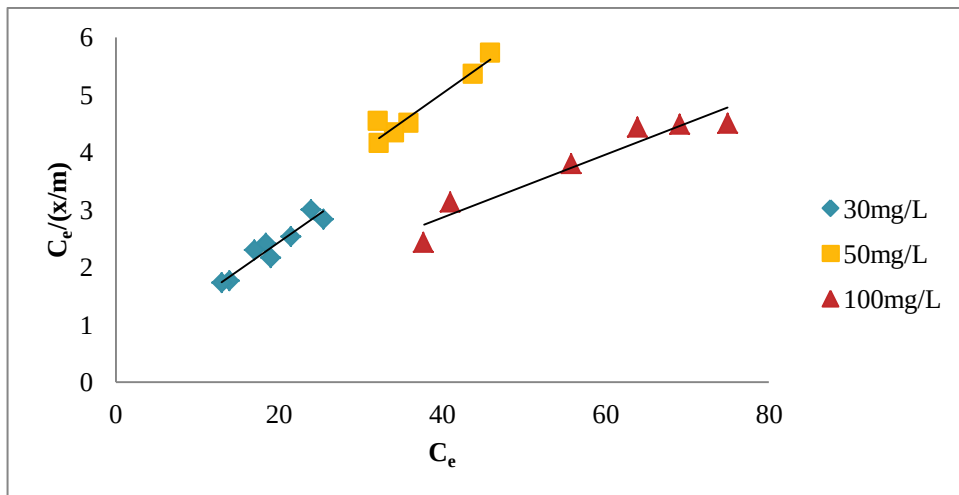
C₀(mg/L)	T(°C)	B	Q₀	R²
30mg/L	10 °C	16521	12,1058	0,9781
	25 °C	759001	13,1752	0,9438
	50 °C	10851	46,0787	0,9566
50mg/L	10 °C	18901	17,6358	0,9781
	25 °C	8276	30,2078	0,9806
	50 °C	5667,6667	58,8132	0,9939
100mg/L	10 °C	143667,667	23,2017	0,9846
	25 °C	5220	38,3142	0,9777
	50 °C	3001	111,0741	0,9815

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 10°C’de evsel yıkama koşullarında nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 6.26’da gösterilmiştir.



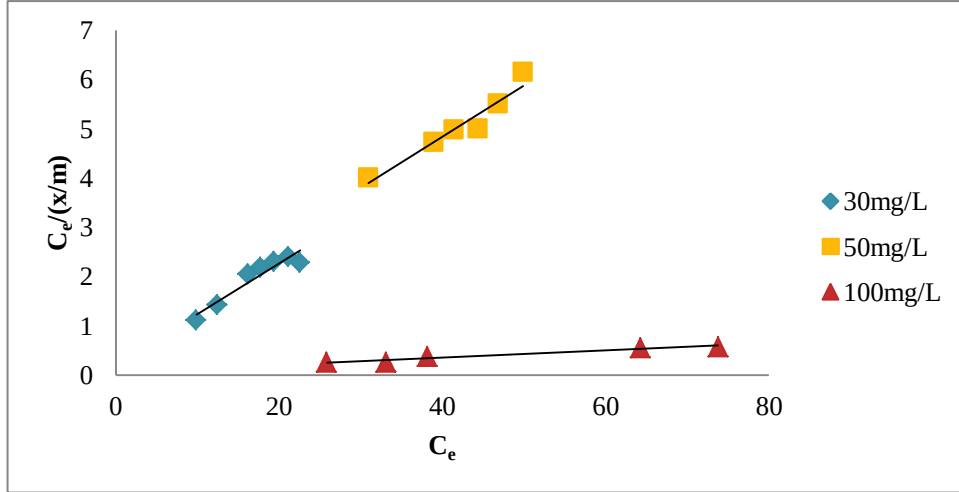
Şekil.6.26. Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 25°C’de evsel yıkama koşullarında adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 6.27’de gösterilmiştir.



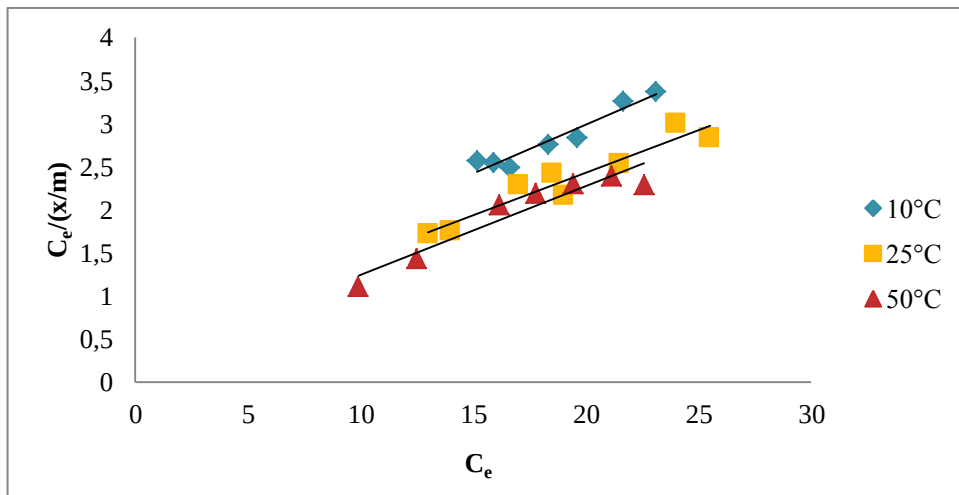
Şekil 6.27. Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 50°C’de evsel yıkama koşullarında adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 6.28’de gösterilmiştir.



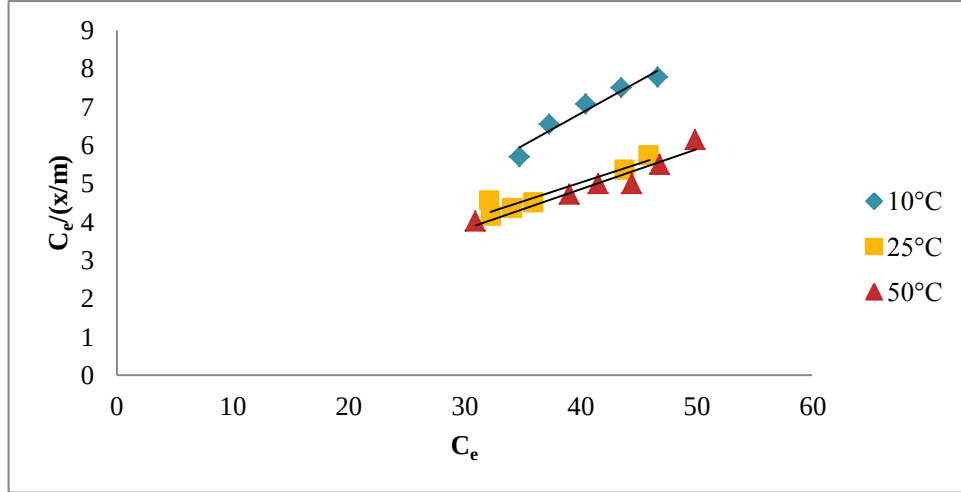
Şekil.6.28. Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimi 30mg/L olan boyarmadde çözeltilisinin evsel yıkama koşullarında nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.29’da Langmuir adsorpsiyon izotermiyle gösterilmiştir.



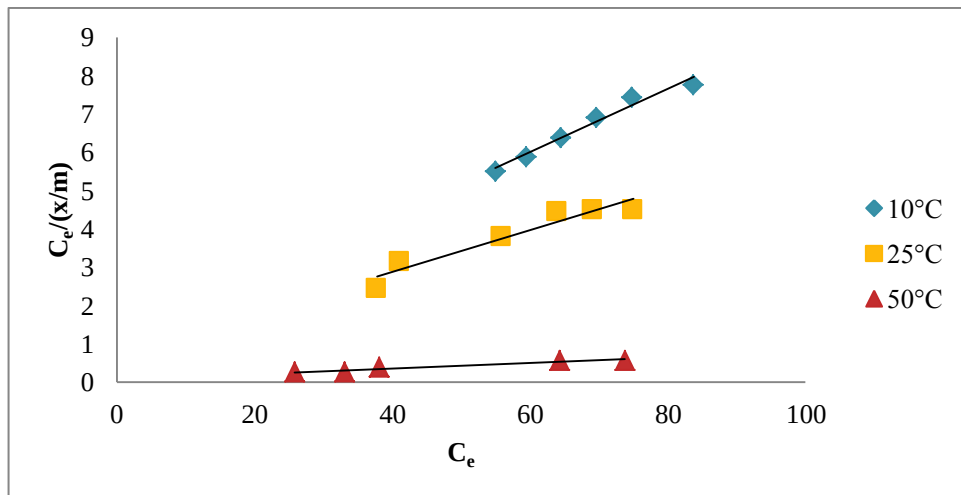
Şekil.6.29. Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 30mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimi 50mg/L olan boyarmadde çözeltisinin evsel yıkama koşullarında adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.30’da Langmuir adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir.



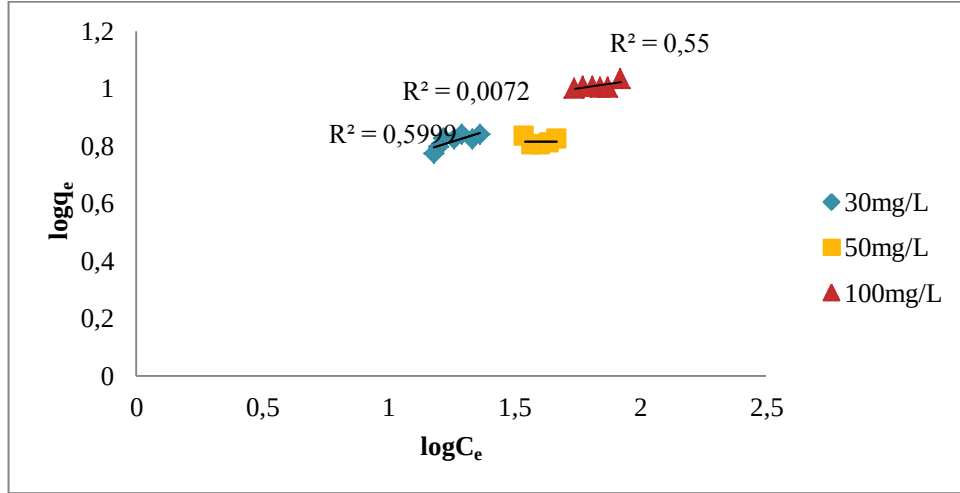
Şekil 6.30. Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 50mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimi 100mg/L olan boyarmadde çözeltisinin evsel yıkama koşullarında adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.31’de Langmuir adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir



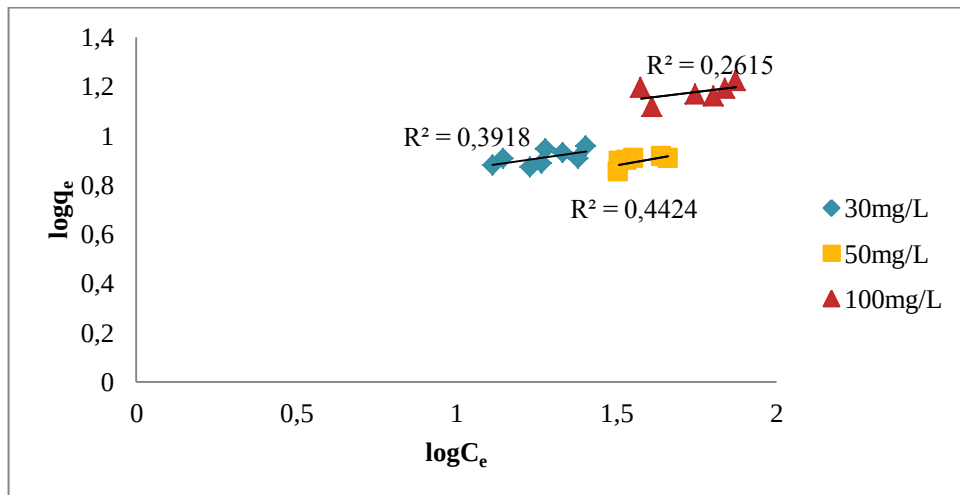
Şekil 6.31. Langmuir izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 100mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin evsel yıkama koşullarında 10°C’de nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 6.32’de gösterilmiştir.



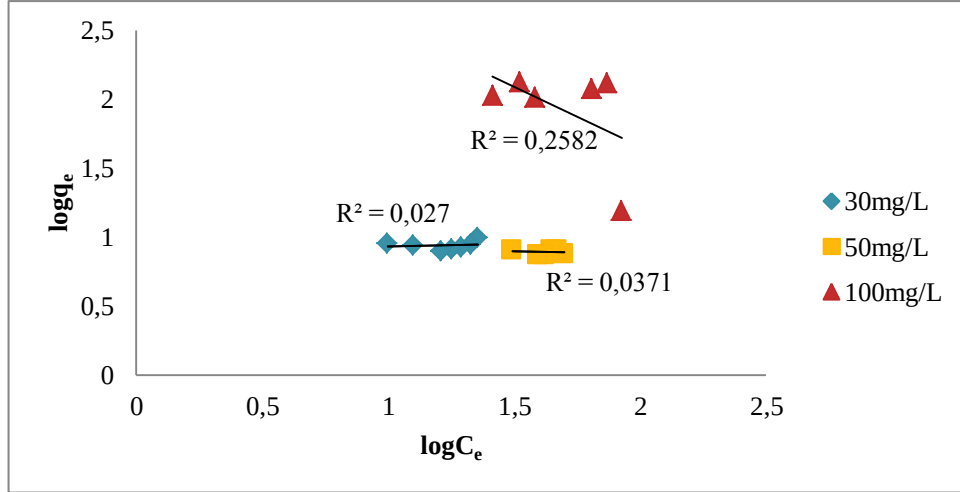
Şekil.6.32 Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin evsel yıkama koşullarında 25°C’de adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 6.33’te gösterilmiştir.



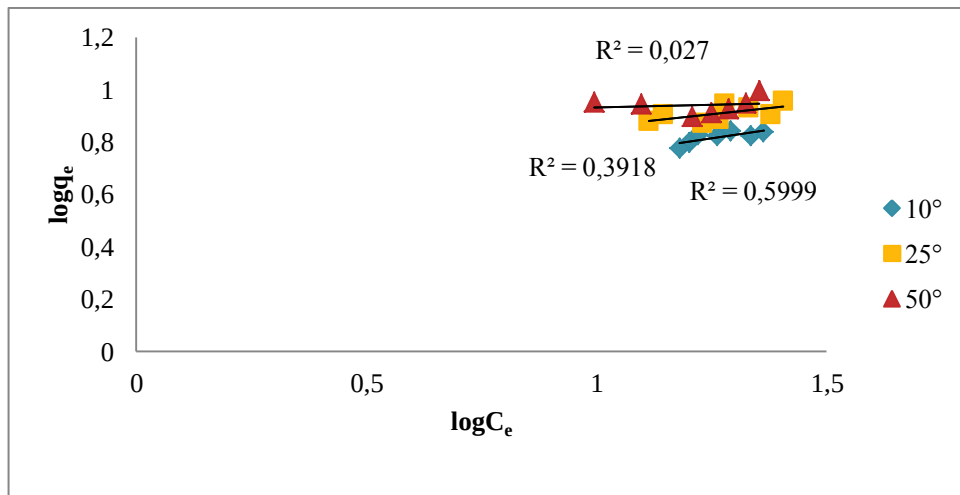
Şekil.6.33. Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin evsel yıkama koşullarında 50°C’de adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 6.34’te gösterilmiştir.



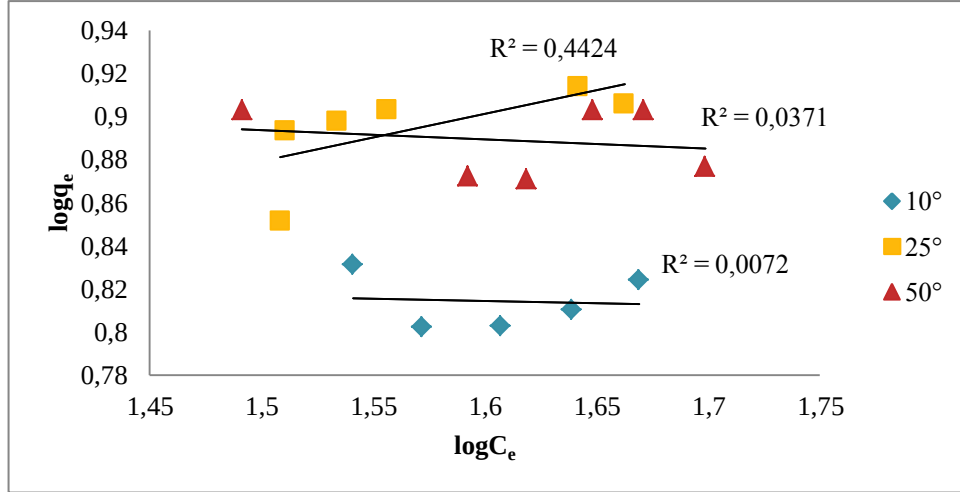
Şekil.6.34. Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimi 30mg/L olan boyarmadde çözeltilisinin evsel yıkama koşullarında nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.35’te Freundlich adsorpsiyon izotermiyle gösterilmiştir.



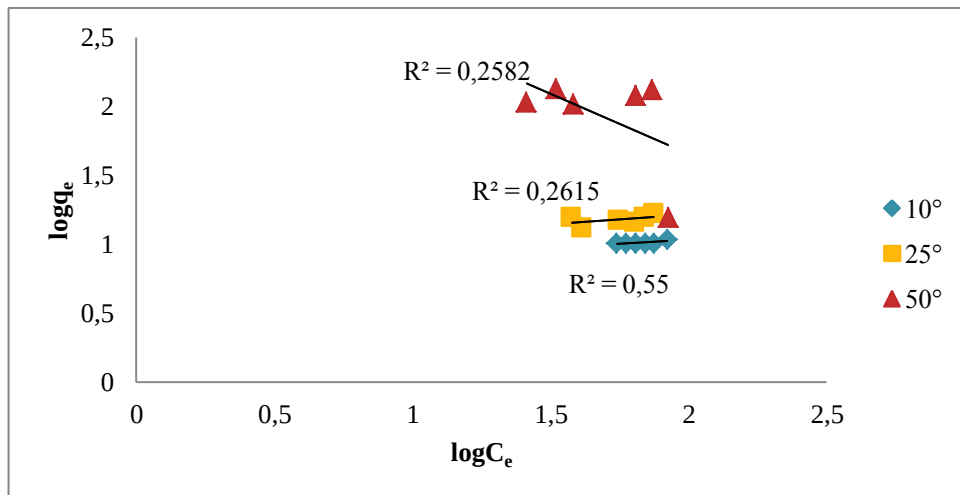
Şekil.6.35. Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 30mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimi 50mg/L olan boyarmadde çözeltisinin evsel yıkama koşullarında adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.36'da Freundlich adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir.



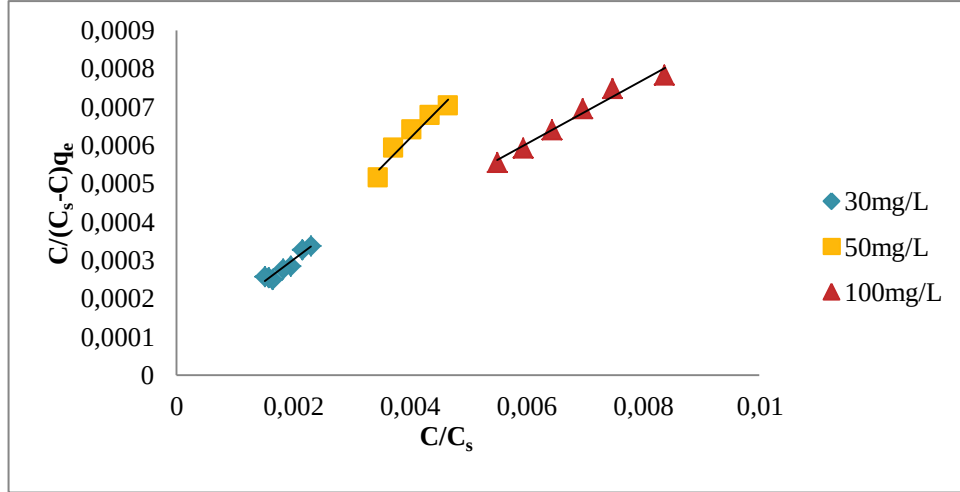
Şekil.6.36. Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 50mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimi 100mg/L olan boyarmadde çözeltisinin evsel yıkama koşullarında adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.37'de Freundlich adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir



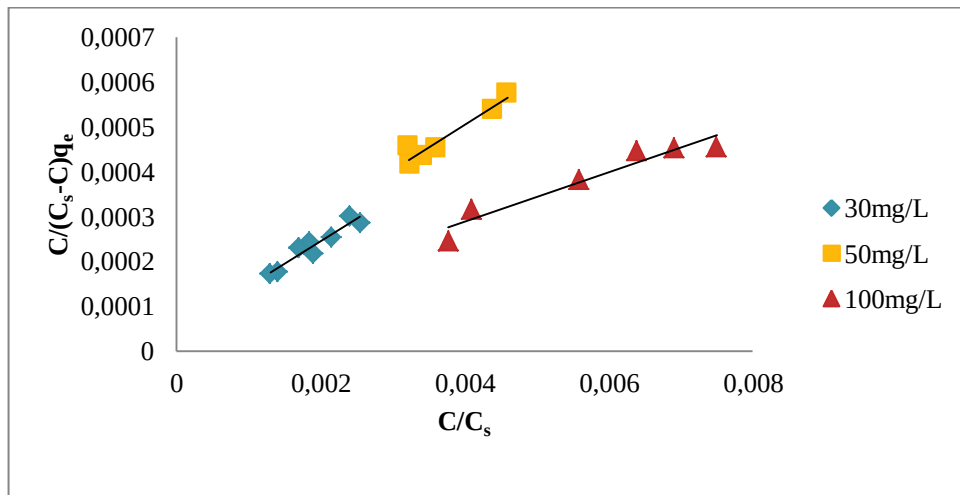
Şekil.6.37. Freundlich izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 100mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 10°C’de evsel yıkama koşullarında nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna ait BET adsorpsiyon izotermi Şekil 6.38’de gösterilmiştir.



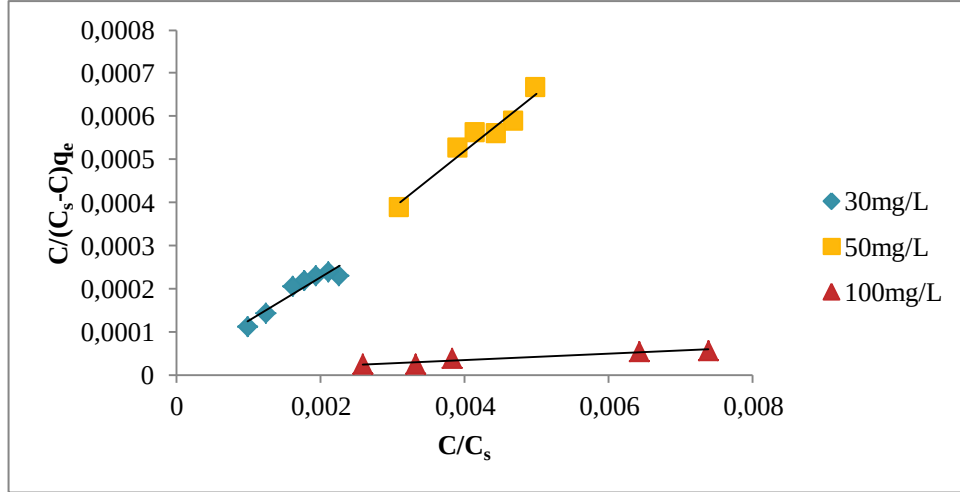
Şekil.6.38. BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 10°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 25°C’de evsel yıkama koşullarında adsorpsiyonuna ait BET adsorpsiyon izotermi Şekil 6.39’da gösterilmiştir.



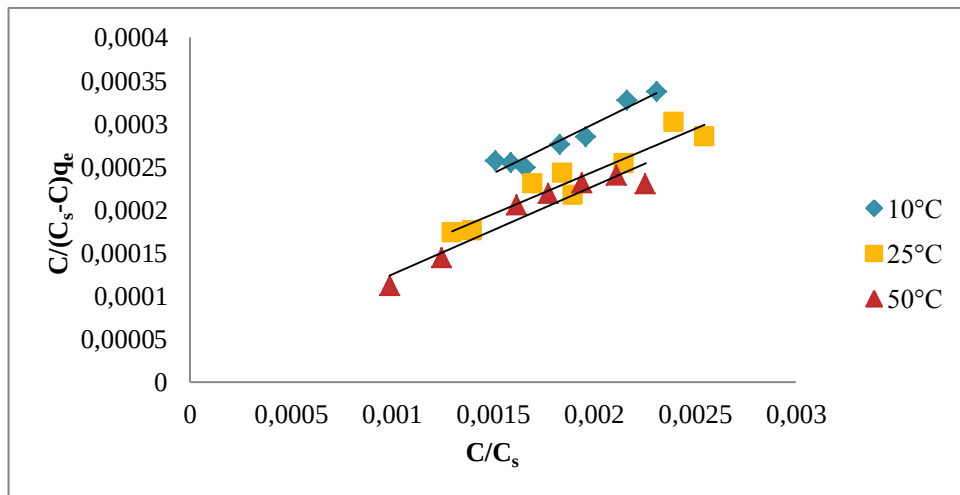
Şekil.6.39 BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 25°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimleri 30, 50 ve 100 mg/L olan boyarmadde çözeltilerinin 50°C’de evsel yıkama koşullarında adsorpsiyonuna ait BET adsorpsiyon izotermi Şekil 6.40’da gösterilmiştir.



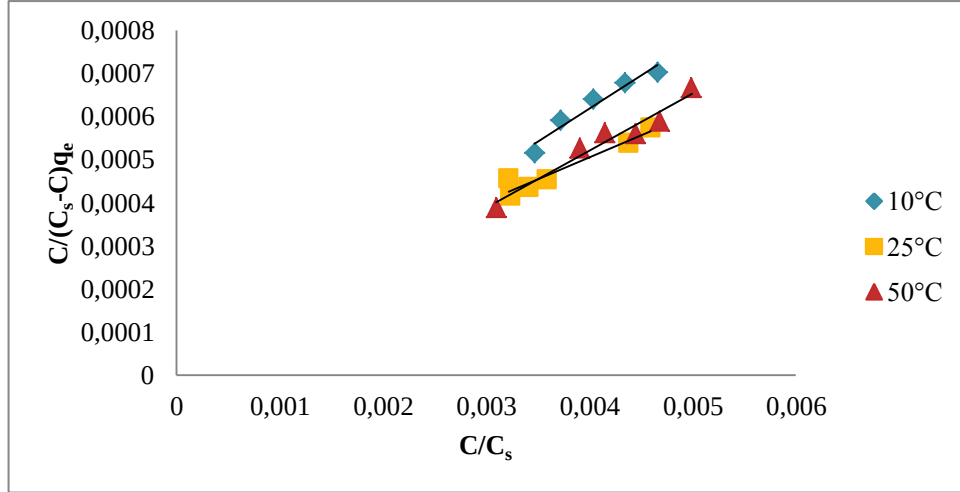
Şekil.6.40 BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında başlangıç konsantrasyonunun 50°C’de adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç derişimi 30mg/L olan boyarmadde çözeltilisinin evsel yıkama koşullarında nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.41’de BET adsorpsiyon izotermiyle gösterilmiştir.



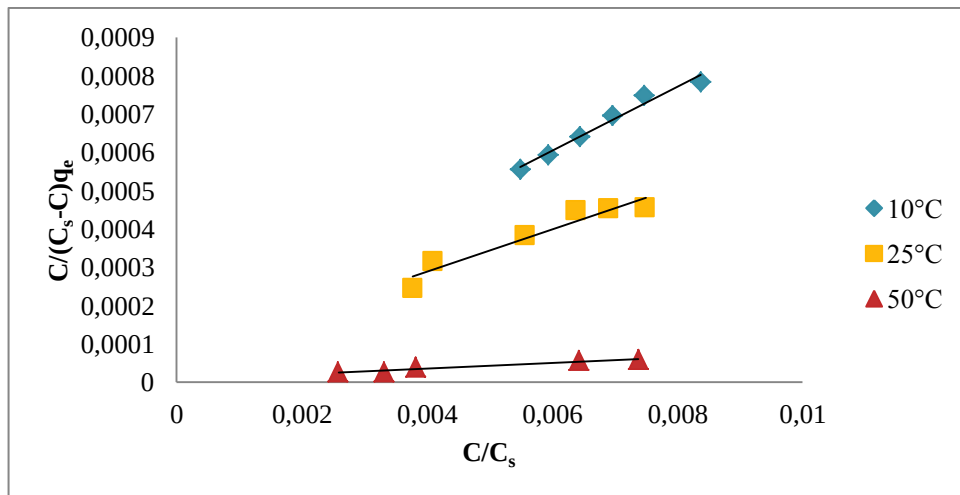
Şekil.6.41. BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 30mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimi 50mg/L olan boyarmadde çözeltisinin evsel yıkama koşullarında adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil6.42’de BET adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir



Şekil.6.42. BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 50mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç derişimi 100mg/L olan boyarmadde çözeltisinin evsel yıkama koşullarında adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil6.43’te BET adsorpsiyon izotermleriyle gösterilmiştir.



Şekil.6.43. BET izoterm modelinde evsel yıkama koşullarında 100mg/L konsantrasyonda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Evsel yıkama koşullarında Langmuir izotermine ait katsayılar Çizelge 6.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 6.3. Evsel yıkama koşullarında Langmuir izotermine ait katsayılar

C₀(mg/L)	T(°C)	q_e (mg/g)	K_L(L/mol)	R_L	R²
30mg/L	10 °C	8,7873	0,1615	0,1711	0,9345
	25 °C	10,1112	0,2188	0,1322	0,9443
	50 °C	9,7371	0,4893	0,0638	0,9730
50mg/L	10 °C	5,9277	2,3366	0,0085	0,9117
	25 °C	9,9900	0,0988	0,1683	0,9281
	50 °C	9,5602	0,1619	0,1099	0,9206
100mg/L	10 °C	12,0773	0,0816	0,1092	0,9051
	25 °C	18,3824	0,0793	0,1119	0,9316
	50 °C	112,3596	0,2957	0,0327	0,9491

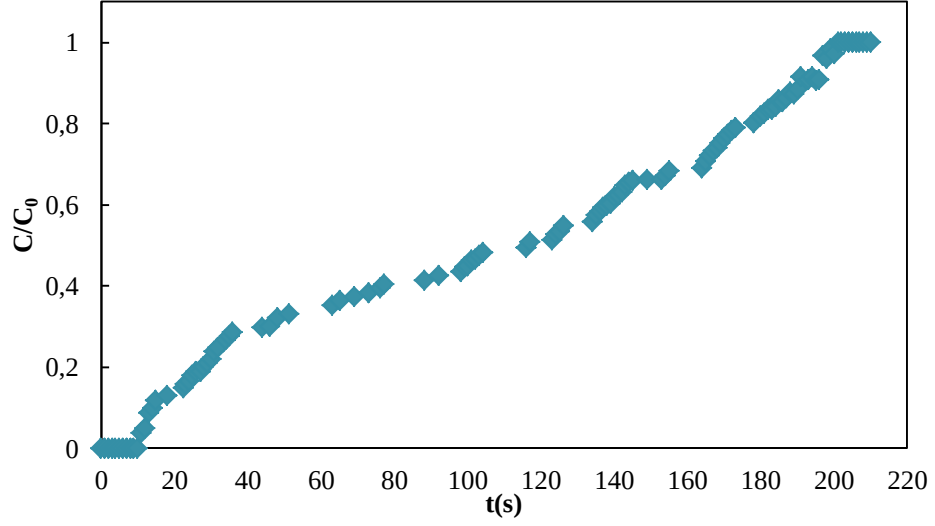
Evsel yıkama koşullarında BET izotermine ait katsayılar Çizelge 6.4’ te gösterilmiştir.

Çizelge 6.4. Evsel yıkama koşullarında BET izotermine ait katsayılar

C₀(mg/L)	T(°C)	B	Q₀	R²
30mg/L	10 °C	1633,8571	8,7436	0,9348
	25 °C	2483,50	10,0664	0,9121
	50 °C	5156	9,6974	0,9055
50mg/L	10 °C	38276	6,5315	0,9448
	25 °C	1011	9,8912	0,9287
	50 °C	13361	7,4845	0,9498
100mg/L	10 °C	842	71,8122	0,9736
	25 °C	788,1429	18,1258	0,9220
	50 °C	1461	136,8925	0,9499

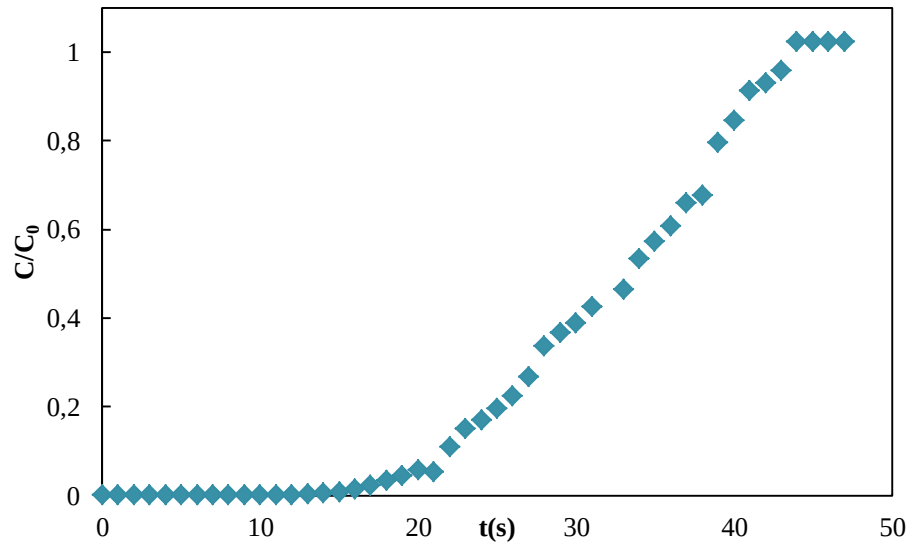
6.4. Sürekli Sistemde Gerçekleştirilen Çalışmaların Sonuçları

Sürekli sistemde 25°C’de gerçekleştirilen kırılma noktasının belirlenmesine ait grafik Şekil 6.44’te gösterilmiştir.



Şekil.6.44. Sürekli sistemde 25°C’de kırılma noktasının belirlenmesi

Sürekli sistemde 50°C’de gerçekleştirilen kırılma noktasının belirlenmesine ait grafik Şekil 6.45’te gösterilmiştir.



Şekil.6.45. Sürekli sistemde 50°C’de kırılma noktasının belirlenmesi

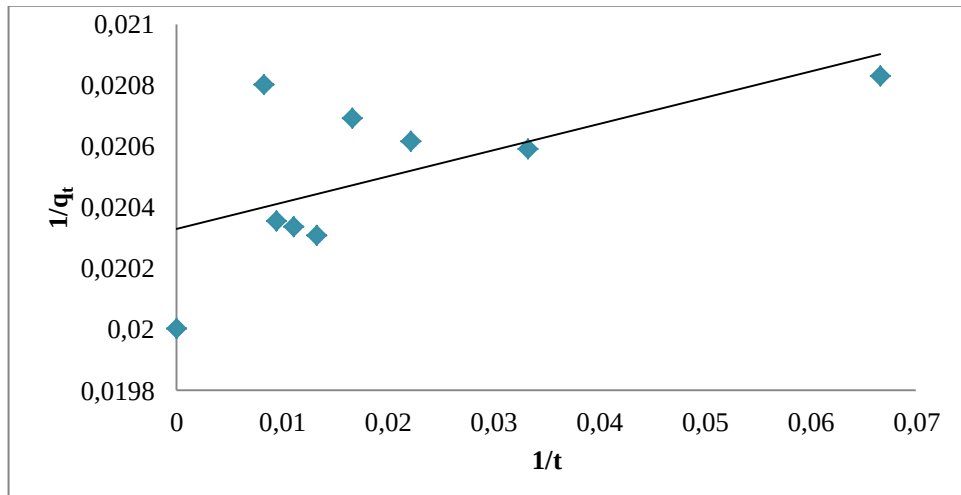
6.5. Desorpsiyon Çalışmaları

Nonwoven kumaşın boyahane atıksuyundan renk gideriminde kullanılabilirliğinin ve evsel yıkama koşullarındaki etkinliğinin araştırılması için desorpsiyon çalışmaları 50 ve 100°C’de 2 saat süresince gerçekleştirilmiştir. 10 dakika aralıkla alınan numunelerin absorbansı UV-Vis spektrofotometreyle ölçülmüştür ve nonwoven tekstil malzemesinden 50 ve 100°C’de 2 saat süresince boyarmadde salınımı olmadığı görülmüştür.

Evsel yıkama koşullarının nonwoven tekstil malzemesinin desorpsiyon üzerine etkisini belirlemek üzere çalışmalar sıvı deterjan ilavesiyle tekrarlanmış ve evsel yıkama koşullarında da nonwoven tekstil malzemesinden 50 ve 100°C’de 2 saat süresince boyarmadde salınımı olmadığı görülmüştür.

6.6. Kinetik Hesaplamalar

Nonwoven tekstil malzemesi üzerinde Setazol Turquoise Blue boyarmaddesinin 25°C’de adsorpsiyonuna ait sözde birinci mertebeden hız grafiği Şekil 6.46 ‘da verilmiştir.



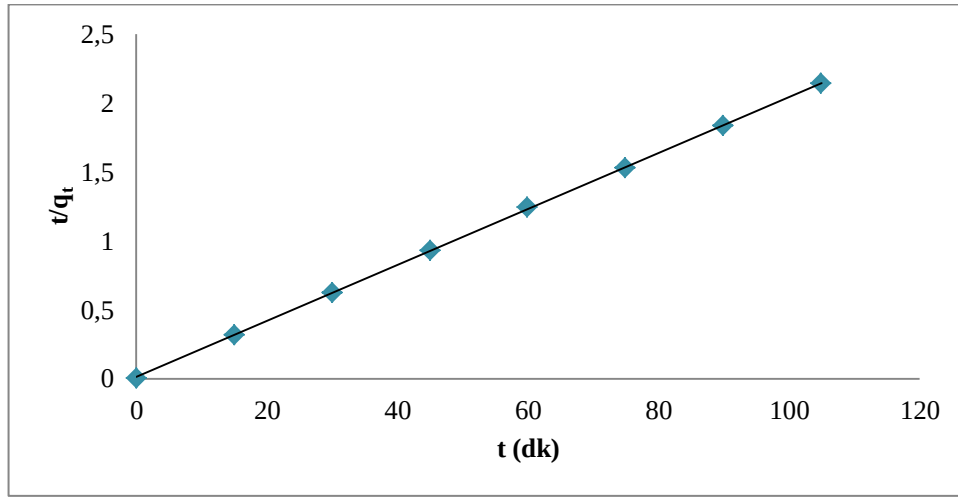
Şekil.6.46. Setazol Turquoise Blue boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait sözde birinci mertebeden hız grafiği

Setazol Turquoise Blue adsorpsiyonu için sözde birinci mertebeden kinetik modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri Çizelge 6.5’te verilmiştir.

Çizelge 6.5. Sözde birinci mertebeden kinetik modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	q₁(mg/g)	k₁(1/dk)	R²
25	49,2611	0,4237	0,3904

Nonwoven tekstil malzemesi üzerinde Setazol Turquoise Blue boyarmaddesinin 25°C’de adsorpsiyonuna ait sözde ikinci mertebeden hız grafiği Şekil 6.47 ‘de verilmiştir.



Şekil.6.47. Setazol Turquoise Blue boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait sözde ikinci mertebeden hız grafiği

Setazol Turquoise Blue adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebeden kinetik modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri Çizelge 6.6’ da verilmiştir.

Çizelge 6.6. Sözde ikinci mertebeden kinetik modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	q₂(mg/g)	k₂(g/mg dk)	R²
25	49,2611	0,0011	0,9999

7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Tekstil endüstrisinden kaynaklı boyarmadde içerikli atıksuların arıtımı tekstil sektörü için önemli bir konudur. Bu atıksuların arıtımı için etkin ve ekonomik giderim yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Tez çalışmasında varolan yöntemlere kıyasla daha yüksek performanslı ve ekonomik boyarmadde tutabilen nonwoven tekstil malzemesinin etkinliği incelenmiştir.

Çalışma kapsamında nonwoven tekstil malzemesinin yüzey özellikleri SEM ve FTIR analizleriyle belirlenmiştir. Nonwoven kumaş SEM görüntülerinde selülozik ve poliestere liflerin geniş yüzey alanı oluşturdukları görülmektedir. FTIR analizi sonucunda adsorpsiyon sonrası nonwoven kumaş yüzeyinde anlamlı bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

Çalışma kapsamında 30, 50 ve 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişimlerine sahip çözeltilerden boyarmaddenin 10, 25 ve 50°C sıcaklıklarda nonwoven tekstil malzemesi üzerine adsorpsiyonunun Langmuir ve BET izoterm modellerine uygunluk gösterdiği, Freundlich modeline ise uygunluk göstermediği tespit edilmiştir.

Başlangıç konsantrasyonunun sabit sıcaklıkta adsorpsiyona etkisi incelendiğinde 10°C’de 30mg/L başlangıç konsantrasyonunda 13,1062mg/g, 50mg/L başlangıç konsantrasyonunda 17,7305mg/g ve 100mg/L başlangıç konsantrasyonunda 23,4192mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. 25°C’de aynı başlangıç konsantrasyonunda sırasıyla 13,2275mg/g, 30,39514mg/g ve 38,61004mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. 50°C’de çalışma tekrarlandığında sırasıyla 46,2963 mg/g, 58,82353 mg/g ve 138,8889 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça, adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Aynı zamanda sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmüştür. R_L çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyonlarda 0 ile 1 arasında değer aldığı görülmüştür.

Evsel yıkama koşullarının etkisi incelendiğinde çalışılan her bir başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklık için, çözeltilere deterjan eklenmesinin adsorbanın birim miktarı başına adsorpladığı boyarmadde miktarını düşürdüğü tespit edilmiştir. 10°C sıcaklıkta 30, 50 ve 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişimlerine sahip çözeltilerden boyarmadde adsorplama kapasitesi 13,1062

mg/g, 17,7305 mg/g ve 23,4192 mg/g iken yüzey aktif madde varlığında bu değerler sırasıyla 8,7873 mg/g, 5,9277 mg/g ve 12,0773 mg/g olarak tespit edilmiştir. Çalışılan diğer sıcaklıklarda da adsorplama kapasitesinde düşüş görülmektedir.

Çalışılan nonwoven tekstil malzemesinin boyahane atıksularından renk gideriminde kullanılabilirliğinin araştırılması için sürekli sistemde yapılan çalışmalarda sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının arttığı görülmüştür.

Boyarmadde adsorplanmış nonwoven tekstil malzemesinin, 50°C ve 100°C’de desorpsiyonun gerçekleşmemiş olması ürünün endüstriyel kullanıma uygunluğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra deterjanlı su çözeltisinde de desorpsiyonunun gerçekleşmemiş olması ürünün çamaşır makinelerinde etkin bir biçimde kullanılabileceğini göstermiştir.

Nonwoven tekstil malzemesi üzerine Setazol Turquoise Blue adsorpsiyonunun 25°C’de sözde birinci mertebe kinetik model ve sözde ikinci mertebe kinetik model sonuçları kıyaslandığında, birinci mertebe hız modelinde korelasyon katsayısı oldukça düşüktür. Bu nedenle adsorpsiyon kinetiği ikinci mertebe hız modeline uygunluk göstermektedir.

Nonwoven tekstil malzemesi varolan birçok adsorbanın boyarmadde tutma kapasitesinin üzerindedir. Boyarmadde içerikli atıksulardan boyarmadde giderimi için adsorban özelliğinde nonwoven tekstil malzemesinin kullanımının tekstil boyahane atıksularından renk giderimi için etkin ve ekonomik bir yöntem olacağı düşünülmektedir.

Buradan hareketle, nonwoven tekstil malzemesinin boyahane atıksularından boyarmadde adsorplama kapasitesinin pH, KOİ gibi faktörlere dayanarak belirlenmesi için model boyahane atıksuyuyla yürütülecek sonraki çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Arami , M., Limaee, N.Y., Mahmoodi , N.M. ve Tabrizi, N.S., “Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies,” *Journal of Colloid and Interface Science*, **288**, 371-376, 2005.
- [2] Kapdan, İ.K. ve Kargı, F., “Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi,” *Turk J Engin Environ Sci.*, **24**, 161-169, 2000.
- [3] Nigam,P., Robinson, T., McMullan, G. ve Marchant R., “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,” *Bioresource Technology*, **77**, 247- 255, 2001.
- [4]Birgöl, A. ve Solmaz, S.K.A., “Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması,” *Ekoloji*, **15**, 72-80, 2007.
- [5] Yavuz, Y., *Tekstil atıksularından boyarmaddelerin elektroadsorpsiyonla giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1998.
- [6] Koparal, A.S., *Sudaki boyarmaddelerin bir elektrokimyasal reaktörde renklerinin giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1991.
- [7]Kocaer F.O. ve Alkan U.,” Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri,” *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7**, 1, 2002.
- [8] Erkut, E., *Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2008.
- [9]Cırık, K., *Farklı elektron alıcılarının anaerobik renk giderme verimine etkisi*, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2010.
- [10]Sağlam, Ç.Ş., *Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2008.

- [11] Montgomery, J.M., *Water Treatment Principles and Designs*, Ed. A.W.-I. Publication 1985, USA: John Wiley&Sons, Inc.
- [12] Öncü, E.M., *Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu*, Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Eskişehir, 2006.
- [13] Tatlı, A.İ., *Çeşitli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon /biyosorpsiyonunun karşılaştırmalı olarak kesikli sistemde incelenmesi*, Kimya Mühendisliği, 2003.
- [14] E.Yıldırım, *Tekstil atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimi*, Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Ankara, 2003.
- [15] Baylan, E. E., *Tıbbi Alanlarda Kullanılan Nonwoven (Dokusuz Yüzey) Tasarımları*, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş, 2006.
- [16] Baran, E., *Tekli Ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2012.
- [17] Nalbant, İ., *Çimento Fabrikası Elektrofiltre Geri Dönüş Tozu İle Boyarmadde Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin, 2006.
- [18] Dinçyürek, Ö., *Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.