

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REAKTİF TEKSTİL BOYARMADDELERİNİN
ZEOLİT KOLONDA ADSORPSİYON YOLU İLE
GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Ayşegül FAKI**

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

OCAK 2007

**REAKTİF TEKSTİL BOYARMADDELERİNİN ZEOLİT
KOLONDA ADSORPSİYON YOLU İLE GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Ayşegül FAKİ
(501051704)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Ocak 2007**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa TURAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Bilsen BELER BAYKAL (İ.T.Ü)
Prof.Dr. Birgül TANTEKİN ERSOLMAZ (İ.T.Ü.)**

OCAK 2007

ÖNSÖZ

Tez çalışması boyunca derin bilgi birikimi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, her türlü desteği veren değerli bilim adamları, saygıdeğer hocalarım, Prof. Dr. Mustafa TURAN ve Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Gösterdikleri yakın ilgiden dolayı Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL ve Prof. Dr. Işık KABDAŞLI'ya teşekkürlerimi arz ederim.

Bu tezin hazırlanmasında büyük desteklerini gördüğüm, benden yardımlarını esirgemeyen başta sevgili abim Yrd.Doç.Dr. Mustafa ÇINAR'a, Çevre Yüksek Mühendisi Özgür ÖZDEMİR'e, Arş.Gör. Doğan KARADAĞ'a, Maden Yüksek Mühendisi M. Fatih CAN'a, Yrd.Doç.Dr. Bülent ARMAĞAN'a, Yüksek Maden Mühendisi Yunus Emre BENKLİ'ye, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Üsküdar Belediyesindeki tüm çalışma arkadaşlarıma, teyzem Dr. Nesrin OKUYUCU'ya ve Av. Nur Osman ARSLAN'a tez çalışmam sırasında benden moral desteklerini esirgemedikleri ve yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Ve özel olarak, dünyanın en fedakar insanı, yaşama tutunma sebebim, mücadele gücüm, moral depom, bir tanem, canım anneciğime teşekkür ederim. Ayrıca, sevgili babacığım ve canım kardeşime de destekleri için teşekkür ederim.

Aralık, 2006

Ayşegül FAKİ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	5
2.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Oluşumu	5
2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuları İçin Arıtma Sistemleri	7
2.1.1. Adsorpsiyon ve iyon değişimi	10
2.2.2. Membran sistemleri	10
2.2.3. Biyolojik arıtma	11
2.2.4. Koagülasyon flokülasyon	11
2.2.5. Kimyasal arıtma yöntemleri	12
2.2.6. Elektrokimyasal yöntemler	13
3. TEKSTİL BOYARMADDELERİ	14
3.1. Tekstil Boyarmaddelerinin Tanımlanması	14
3.2. Boyama Açısından Önemli Boyarmadde Özellikleri	14
3.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	15
3.3.1. Suda çözünen boyarmaddeler	15
3.3.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler	15
3.4. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	16
3.4.1. Bazik (katyonik) boyarmaddeler	16
3.4.2. Asit boyarmaddeler	17
3.4.3. Direkt boyarmaddeler	17
3.4.4. Mordan boyarmaddeler	17
3.4.5. Küp boyarmaddeleri	18
3.4.6. İnkişaf (azoik=naftol) boyarmaddeleri	18
3.4.7. Metal-kompleks boyarmaddeler	18
3.4.8. Pigment boyarmaddeleri	18
3.4.9. Dispersiyon boyarmaddeleri	19
3.4.10. Reaktif boyarmaddeler	20
3.4.10.1. Reaktif boyarmaddelerin tarihçesi	20
3.4.10.2. Reaktif boyarmaddelerin yapısı	20
3.4.10.3. Reaktif boyarmaddelerle boyama	23
3.4.10.4. Reaktif boyarmaddelerin selülozik mamüllerin boyanmasında avantaj ve dezavantajları	26
3.5. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	27

4. ADSORPSİYON	29
4.1. Adsorpsiyon Prosesinin Çevresel Uygulamaları	29
4.2. Adsorpsiyonun Teorisi	30
4.3. Adsorpsiyonun Tipleri	31
4.3.1. Fiziksel adsorpsiyon	31
4.3.2. Kimyasal adsorpsiyon	32
4.3.3. Değişim adsorpsiyonu	32
4.4. Adsorbanın Özellikleri	32
4.4.1. Adsorbanın yüzey alanı	32
4.4.2. Adsorbanın por yapısı	33
4.4.3. Adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel gruplar	33
4.5. Adsorbatın Özellikleri	34
4.5.1. Adsorbatın çözünürlüğü	34
4.5.2. Adsorbatın moleküler büyüklüğü	34
4.5.3. Adsorbatın geometrisi	35
4.5.4. Adsorbatın iyonizasyonu	35
4.5.5. Adsorbatın polaritesi	35
4.6. pH	35
4.7. Sıcaklık	36
4.8. Adsorpsiyon İzotermi	36
4.8.1. Langmuir izotermi	36
4.8.2. Freundlich izotermi	38
4.8.3. B.E.T.yaklaşımı	39
4.8.4. Redlich-Peterson izotermi	40
4.8.5. Temkin izotermi	40
5. ZEOLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER	41
5.1. Zeolitin Tanımı ve Tarihçesi	41
5.2. Zeolitlerin Kristal Yapısı	43
5.2.1. Kristal yapıdaki kanallar ve boşluklar	46
5.2.2. Kristal yapıdaki katyonlar ve zeolitik su ve yapısal oksijen konumları ile Si/Al oranı	46
5.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması	48
5.3.1. Doğal zeolitler	48
5.3.1.1. Doğal zeolitlerin yapısı	49
5.3.1.2. Doğal zeolitlerin oluşumu	49
5.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları	50
5.5. Türkiye'deki Zeolit Yatakları ve Zeolit Üretimi	51
6. MATERYAL VE METOD	53
6.1. Deneylerde Kullanılan Zeolitin (Klinoptilolit) Özellikleri	53
6.1.1. Klinoptilolit kristal yapısı ve katyonların yerleşim	53
6.1.2. Klinoptilolit kristalografik ve optik özellikleri	56
6.1.3. Klinoptilolit termal özellikleri	56
6.1.4. Deneylerde kullanılan zeolitin (klinoptilolit) kimyasal analizi	56
6.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Analizler	57
6.2.1. Hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB)	57
6.2.1.1. HTAB'ın zeolit (klinoptilolit) üzerine adsorpsiyon mekanizması	60
6.2.1.2. Volumetrik yöntemle HTAB analizi	63

6.2.1.3. Çift indikatör çözeltisinin hazırlanışı	64
6.2.1.4. Sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisinin hazırlanışı	64
6.2.2 Boya Çözeltisi	66
6.2.2.1. HTAB-zeolit üzerine boya çözeltisi adsorpsiyon mekanizması	66
6.2.2.2. Boya çözeltisinin hazırlanışı	67
6.2.2.3. Ultraviyole-spektrofotometrik yöntemle boya çözeltisi analizi	67
6.2.3.Yapay tekstil atıksuyu	68
6.2.4.Gerçek tekstil atıksuyu	68
6.2.4.1.Ultraviyole-spektrofotometrik yöntemle tekstil atıksuyunun analizi	70
6.3. Kesikli Sistemde (Batch) Adsorpsiyon Düzenegi	73
6.4. Sürekli Sistemde (Kolonda) Adsorpsiyon Düzenegi	74
6.4.1. Sabit yataklı kolon reaktörün dizaynı ve çalıştırılması	76
6.4.2. Sürekli sistemde (kolonda) rejenerasyon işlemi	78
6.4.3. Sürekli sistemde (kolonda) şartlandırma işlemi	79
7. DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA	80
7.1. Kesikli Sistem (Batch) Adsorpsiyon Çalışmaları	80
7.1.1. Zeolit konsantrasyonunun etkisi	80
7.1.2. Başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin etkisi	81
7.1.3. Sıcaklığın etkisi	83
7.1.4. Malzeme tipinin etkisi	86
7.1.5. İzoterm hesapları	87
7.2. Sürekli Sistemde (Kolonda) Adsorpsiyon Çalışmaları	91
7.2.1. Doğal zeolitli kolonda boya giderimi	91
7.2.2. HTAB konsantrasyonunun etkisi	93
7.2.3. Yatak yüksekliği ve EBCT'nin etkisi	96
7.2.4. Malzeme tipinin etkisi	100
7.2.5. Sürekli sistemde (kolonda) yapay tekstil atıksuyundan renk giderilmesi çalışmaları	102
7.2.6. Sürekli sistemde (kolonda) gerçek tekstil atıksuyundan renk giderilmesi çalışmaları	103
7.2.7. Sürekli sistemde (kolonda) rejenerasyon çalışmaları	107
7.2.7.1. Rejenerasyon çözeltisi 1.5 g/l NaOH + 30 g/l NaCl, sıcaklık 60°C, pH 12	108
7.2.7.2. Rejenerasyon çözeltisi 1.5 g/l NaOH + 30 g/l NaCl, sıcaklık 30°C, pH 12	111
7.2.8. Sürekli sistemde (kolonda) şartlandırma çalışmaları	115
8. SONUÇLAR	117
KAYNAKLAR	123
EKLER	136
ÖZGEÇMİŞ	163

KISALTMALAR

AKM	: Askıda katı madde
BDTA	: Benzyl tetra decyl ammonium chloride
BM	: Boyar madde
BMS	: Düşük iyon konsantrasyonlu, saf suya yakın su
BOİ₅	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BTMA	: Benzyl trimethyl ammonium
BV	: Zamana bağlı olarak yataktan geçen çözelti hacminin yatak hacmine oranı
CI	: Colour index
DAS	: Standart demir amonyum sülfat
DDDMA	: Diocto decyl dimethyl ammonium brobide
EBCT	: Boş yatak temas süresi
ESR	: Electron spin rezonans
HDBDMA	: Hexadecylbenzyldimethylammoniumchloride
HTAB	: Hexadecyl trimethyl ammonium bromide
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
IR	: Infrared
meq	: Mili equivalent (miliekivalan)
MTA	: Maden tetkik arama
NH₄-N	: Amonyum azotu
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
OK	: Organo - klinoptilolit
PBU	: Primary building unit
PTMA	: Phenyl trimethyl ammonium
PVC	: Poli vinil klorür
SBU	: Secondary Building ünit
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
TAKM	: Toplam askıda katı madde
TDS	: Toplam çözölmüş katı madde
THA	: Tetra heptyl ammonium
TMA	: Tetra methly ammonium chloride
TOK	: Toplam organik karbon
Top-P	: Toplam fosfor
Top-N	: Toplam azot
UV	: Ultra viole
YAM	: Yüzey aktif madde
ZSF	: Balık biyodeneyi

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Boyama prosesi atıklarının komponentleri..... 6
Tablo 2.2	Tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükü..... 7
Tablo 2.3	Tekstil endüstrisinde farklı yaklaşımlar ile yeniden kullanım standartları..... 9
Tablo 5.1	Bazı doğal zeolitlerin özellikleri ve genel anlamda uygulama alanları..... 48
Tablo 6.1	İncal zeolitin kimyasal analiz sonuçları..... 57
Tablo 6.2	Enli zeolitin kimyasal analiz sonuçları..... 57
Tablo 6.3	Volumetrik yöntemle zeolite adsorplanan HTAB miktarının tayininde kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri..... 65
Tablo 6.4	Yapay tekstil atıksuyunun hazırlanmasında kullanılan kimyasal malzemeler ve miktarları..... 69
Tablo 6.5	Deşarj standartları Tablo 10.2.:Sektör: Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)..... 70
Tablo 6.6	Atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkış suyu kalitesi 6 aylık analiz sonuçları ortalaması ve standart sapması..... 72
Tablo 7.1	Malzeme tipinin Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye zeolitler üzerine adsorpsiyonuna etkisi (pH=6.1)..... 86
Tablo 7.2	Reaktif Yellow 176 boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye İncal ve Enli zeolit üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan R ² (korelasyon katsayısı) değerleri (C ₀ =15, 30, 60, 75 ve 90 mg/l, sıcaklık=22°C, pH=6.1)..... 88
Tablo A.1	Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde kullanılan İncal zeolitin Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları (zeolitin optimum miktarının tayini için ve 30, 60 ve 90 mg/l başlangıç boya konsantrasyonları için)..... 136
Tablo A.2	Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak zeolitin optimum miktarının tayini için gerçekleştirilen analiz sonuçları... 136
Tablo A.3	Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde kullanılan İncal zeolitin Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları (15 ve 75 mg/l başlangıç boya konsantrasyonları için)..... 136
Tablo A.4	HTAB modifikasyonu yapılmamış 150 g ağırlığındaki İncal zeoliti üzerine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları..... 137

Tablo A.5	HTAB modifikasyonu yapılmadan reaktif boya beslemesi yapılan 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	137
Tablo A.6	2 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB analizi sonuçları.....	138
Tablo A.7	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB analizi sonuçları.....	138
Tablo A.8	4 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB analizi sonuçları.....	139
Tablo A.9	5 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB analizi sonuçları.....	139
Tablo A.10	2 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	140
Tablo A.11	2 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	140
Tablo A.12	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	141
Tablo A.13	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	141
Tablo A.14	4 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	142
Tablo A.15	4 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	142
Tablo A.16	5 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	143
Tablo A.17	5 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	143
Tablo A.18	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB analizi sonuçları.....	144
Tablo A.19	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	144
Tablo A.20	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	145
Tablo A.21	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli zeolitinin HTAB analizi sonuçları.....	146

Tablo A.22	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	146
Tablo A.23	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	147
Tablo A.24	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi içeren yapay tekstil atıksuyunun absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	147
Tablo A.25	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi içeren gerçek tekstil atıksuyunun absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	148
Tablo A.26	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin yapay tekstil atıksuyu giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	148
Tablo A.27	3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin gerçek tekstil atıksuyu giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	149
Tablo A.28	150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu sırasında Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	149
Tablo A.29	150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonunda boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	150
Tablo A.30	150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan önceki HTAB analizi sonuçları.....	151
Tablo A.31	150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan sonraki HTAB analizi sonuçları.....	152
Tablo A.32	150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan sonra Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	152
Tablo A.33	150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan sonra boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	153
Tablo A.34	150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu sırasında Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	154

Tablo A.35	150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonunda boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	154
Tablo A.36	150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan sonra Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorban değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları.....	155
Tablo A.37	150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan sonra boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	156
Tablo A.38	1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile şartlandırılmış HTAB-zeolitin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması.....	157

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1 : Reaktif boyarmadde ile pamuk lifi arasında kovalent bağ oluşumu.	21
Şekil 3.2 : Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı.....	21
Şekil 3.3 : Selülozun hidroksil grupları ile boyarmadde arasındaki reaksiyonun gösterimi.....	23
Şekil 4.1 : Adsorban içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu.....	31
Şekil 5.1 : Zeolitlerde temel yapı (PBU) olan TO_4 (T:Si veya Al, O:Oksijen) tetrahedrallerinin farklı şekillerde gösterimi.....	44
Şekil 5.2 : Zeolit yapısını oluşturan a) ikincil yapı birimleri (SBU) ve b) bazı polihedraller (çok yüzlüler).....	45
Şekil 6.1 : Klinoptilolit kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlanışı.	54
Şekil 6.2 : Klinoptilolit kristal yapısının modellenmiş görünümü.....	55
Şekil 6.3 : HTAB'ın açık formülü.....	59
Şekil 6.4 : 16 karbon zincirli yüzey aktif madde HTAB'ın gösterimi.....	60
Şekil 6.5 : Zeolit üzerine HTAB adsorpsiyonunu gösteren mekanizmalar.....	62
Şekil 6.6 : Zeolit yüzeyinde kuaterner amin ile anyonik boya molekülleri arasındaki etkileşimin şematik gösterimi.....	66
Şekil 6.7 : Sabit yatak kolon düzeneğinin şematik akım diyagramı.....	77
Şekil 7.1 : Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak optimum zeolit miktarının tayini.....	81
Şekil 7.2 : Başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye İncal zeoliti üzerine adsorpsiyonuna etkisi (sıcaklık=22°C, pH=6.1).....	82
Şekil 7.3 : Başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye Enli zeolit üzerine adsorpsiyonuna etkisi (sıcaklık=22°C, pH=6.1).....	83
Şekil 7.4 : Sıcaklığın Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye İncal zeoliti üzerine adsorpsiyonuna etkisi ($C_0=30$ mg/l, pH=6.1).....	84
Şekil 7.5 : Sıcaklığın Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye Enli zeolit üzerine adsorpsiyonuna etkisi ($C_0=30$ mg/l, pH=6.1).....	85
Şekil 7.6 : 3 g/l HTAB modifiye İncal zeoliti üzerine Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin adsorpsiyonunda denge değerlerinin (q_e), denge konsantrasyonunun (C_e) fonksiyonu olarak ifadesi ($C_0=15, 30, 60, 75$ ve 90 mg/l, pH=6.1, sıcaklık=22°C).....	87
Şekil 7.7 : 3 g/l HTAB modifiye Enli zeoliti üzerine Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin adsorpsiyonunda denge değerlerinin (q_e), denge konsantrasyonunun (C_e) fonksiyonu olarak ifadesi ($C_0=15, 30, 60, 75$ ve 90 mg/l, pH=6.1, sıcaklık=22°C).....	88
Şekil 7.8 : Reaktif Yellow 176'nın 3 g/l HTAB modifiye İncal zeoliti üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	89

Şekil 7.9	: Reaktif Yellow 176'nın 3 g/l HTAB modifiye Enli zeolit üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	89
Şekil 7.10	: Reaktif Yellow 176'nın 3 g/l HTAB modifiye İncal zeolit üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	90
Şekil 7.11	: Reaktif Yellow 176'nın 3 g/l HTAB modifiye Enli zeolit üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	90
Şekil 7.12	: HTAB modifikasyonu yapılmadan reaktif boya beslemesi yapılan İncal zeolit kolonu için Reaktif Yellow 176 boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği.....	91
Şekil 7.13	: HTAB modifikasyonu yapılmadan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi beslenen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye bağlı karşılaştırılması.....	92
Şekil 7.14	: HTAB modifikasyonu yapılmadan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi beslenen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırılması.....	92
Şekil 7.15	: Değişik HTAB konsantrasyonlarında modifiye edilen 150 g ağırlığında İncal zeolitinin HTAB kırılma eğrileri.....	94
Şekil 7.16	: Değişik HTAB konsantrasyonlarında modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim verimlerinin süreye bağlı Karşılaştırması.....	95
Şekil 7.17	: Değişik HTAB konsantrasyonlarında modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması.....	96
Şekil 7.18	: Farklı yatak yüksekliklerinde 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş 150 g ve 300 g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB kırılma eğrileri.....	97
Şekil 7.19	: Farklı yatak yüksekliklerinde 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş 150 g ve 300 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim verimlerinin süreye bağlı karşılaştırması.....	98
Şekil 7.20	: Farklı yatak yüksekliklerinde 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş 150 g ve 300 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması.....	99
Şekil 7.21	: Farklı yatak yüksekliklerinde 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş 150 g ve 300 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim verimlerinin $BV/L_{yatak}-C/C_o$ 'nın fonksiyonu olarak karşılaştırması.....	100
Şekil 7.22	: 3 g/l HTAB konsantrasyonunda modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli ve İncal zeolitlerinin HTAB kırılma eğrileri.....	101
Şekil 7.23	: 3 g/l HTAB konsantrasyonunda modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli ve İncal zeolitlerinin boya giderim verimlerinin süreye bağlı karşılaştırması.....	101
Şekil 7.24	: 3 g/l HTAB konsantrasyonunda modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli ve İncal zeolitlerinin boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması.....	102
Şekil 7.25	: Yapay tekstil atıksuyunun kalibrasyon eğrisi.....	103
Şekil 7.26	: Gerçek tekstil atıksuyunun kalibrasyon eğrisi.....	104
Şekil 7.27	: 3 g/l HTAB ile modifiye edilen, 150 g ağırlığındaki İncal zeoliti ile sarı boya gideriminde, boya çözeltisi, yapay ve gerçek tekstil atıksuyunun verimlerinin süreye bağlı karşılaştırılması.....	106

Şekil 7.28	: 3 g/l HTAB ile modifiye edilen, 150 g ağırlığındaki İncal zeoliti ile sarı boya gideriminde, boya çözeltisi, yapay ve gerçek tekstil atıksuyunun verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırılması.....	107
Şekil 7.29	: pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyon sırasında spektrofotometrede okunan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği....	108
Şekil 7.30	: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile Rejenerasyonu.....	109
Şekil 7.31	: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan önceki ve sonraki HTAB kırılma eğrilerinin karşılaştırılması.....	110
Şekil 7.32	: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan önceki ve sonraki boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması.....	111
Şekil 7.33	: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu sırasında spektrofotometrede okunan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği.....	112
Şekil 7.34	: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu.....	113
Şekil 7.35	: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan önceki ve sonraki boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması.....	114
Şekil 7.36	: 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile şartlandırılmış ve şartlandırılmamış HTAB-zeolit yataktan boyar madde çözeltisi geçirilerek, boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması.....	115
Şekil B.1	: Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen zeolitlere adsorbe edilen 30, 60 ve 90 mg/l başlangıç konsantrasyonundaki Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için kalibrasyon eğrisi (zeolitin optimum miktarının tayini sırasında da kullanıldı).....	158
Şekil B.2	: Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen zeolitlere adsorbe edilen 15 ve 75 mg/l başlangıç konsantrasyonundaki Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için kalibrasyon eğrisi.....	158
Şekil B.3	: 2 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi.....	159
Şekil B.4	: 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi.....	159

Şekil B.5	: 4 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi.....	160
Şekil B.6	: 5 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi.....	160
Şekil B.7	: 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi.....	161
Şekil B.8	: 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi.....	161
Şekil B.9	: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu sonrasında spektrofotometrede okunan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği.....	162
Şekil B.10	: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu sonrasında spektrofotometrede okunan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği.....	162

SEMBOL LİSTESİ

C	: Çözelti çıkış konsantrasyonu değeri
C_e	: Denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu
C_0	: Kolona giren çözelti konsantrasyonu değeri
Q_F	: Besleme debisi
q_e	: Denge halinde birim adsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı
q_{max}	: Birim adsorban miktarı başına adsorplanan maksimum adsorbat miktarı
q_t	: Herhangi bir t zamanında birim adsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı
V	: Yatak hacmi
V_F	: Adsorpsiyon prosesi sırasında kolondan geçen toplam su hacmi
V_R	: Kolondaki mineralin yatak hacmi

REAKTİF TEKSTİL BOYARMADDELERİNİN ZEOLİT KOLONDA ADSORPSİYON YOLU İLE GİDERİLMESİ

ÖZET

Zeolit yataklı kolon reaktörde gerçekleştirilen deneylerde tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde kullanılan Everzol Yellow 3 RS H/C reaktif azo boyarmaddesi ile hazırlanan boya çözeltisi, yapay atıksu ve gerçek tekstil atıksuyu kullanılmıştır. Adsorban malzeme zeolit Manisa-Gördes yöresinden temin edilmiştir. Doğal zeolitın yüzeyi reaktif boyayı adsorplama kabiliyetini artırmak için tipik kuaterner amin yüzey aktif maddesi hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) ile modifiye edilmiştir. Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde, HTAB-zeolitine boyarmadde adsorpsiyonunda, başlangıç boya konsantrasyonu (15-90 mg/l), adsorpsiyon süresi, sıcaklık (22°C, 30°C ve 36°C) ve malzeme tipinin (İncal ve Enli zeolitleri) etkileri incelenmiştir. Kesikli sistem denge değerlerinden Langmuir ve Freundlich izotermi hesaplanarak deneysel verilerin Freundlich izotermine daha uygun olduğu saptanmıştır. Sürekli sistem adsorpsiyon deneylerinde, HTAB-zeolitine boya adsorpsiyonunda, HTAB konsantrasyonu değişiminin (2-5 g/l), yatak yüksekliği (25 ve 50 cm), boş yatak temas süresi (EBCT) ve malzeme tipinin etkileri incelenmiştir. 3 g/l HTAB ile modifiye edilen zeolit yatak en iyi performansı göstermiştir. 25 cm yatak yüksekliği 50 cm'ye göre ve İncal zeoliti Enli zeolitine göre biraz daha iyi performans göstermiştir. Zeolit yatakta, gerçek tekstil atıksuyundan renk giderim verimi boya çözeltisi ve yapay atıksuya göre daha düşük kalmıştır. Rejenerasyon çalışmalarında, pH=12'de 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl içeren çözelti kullanılmış ve farklı sıcaklıklarda (30°C ve 60°C) çalışılarak en uygun rejenerasyon şartları araştırılmıştır. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen rejenerasyon işlemi daha verimli olmuştur. Zeolit yatak, 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl içeren çözeltiyle şartlandırma yapıldıktan sonra modifiye edilmiş ve boya giderim verimi araştırılmıştır. Şartlandırılmış zeolitle yapılan renk gidermede kırılma eğrisi şartlandırılmamış zeolite göre daha yatık olarak yükselmiştir.

REMOVAL OF REACTIVE TEXTILE DYES BY ADSORPTION IN ZEOLITE COLUMN

SUMMARY

In the experiments, dye solution, synthetic textile wastewater prepared from Everzol Yellow 3 RS H/C and real textile wastewater are used. Zeolite is provided from Manisa-Gördes. The surface of zeolite is modified with HTAB to increase the adsorption capacity. Adsorption of reactive-dye over HTAB-zeolite, the effect of initial dye concentration (15-90 mg/l), the adsorption time, temperature (22°C, 30°C and 36°C) and type of material are investigated in the batch system adsorption experiments. Langmuir and Freundlich isotherms are calculated from the equilibrium values provided from batch system and the experimental data is similar to Freundlich isotherm. In continuous system, the effect of the change in HTAB concentration (2-5 g/l), height of zeolite bed (25 and 50 cm), EBCT, and the type of material are investigated in modified zeolite dye adsorption. In color removal, zeolite bed modified by a 3 g/l HTAB showed a better performance. The 25 cm bed is better than 50 cm. İncal zeolite showed better performance than Enli. Yield of color removal from real textile wastewater is less than that of dye solution and synthetic wastewater. The regeneration solution containing 1.5 g/l NaOH and 30 g/l NaCl of pH 12 is used and optimum regeneration conditions are investigated in different temperatures (30°C and 60°C). Regeneration at higher temperatures is more effective. Zeolite bed is modified after being conditioned with a solution containing 1.5 g/l NaOH and 30 g/l NaCl, and the yield is investigated. The breakthrough curve of conditioned zeolite increases more inclined compared to unconditioned zeolite.

1. GİRİŞ

Tekstil özellikle iş istihdamı ve ihracat göz önüne alındığında Türkiye için çok önemli bir sektördür. Buna karşın ülkemizde tekstil endüstrisinin boyama ve son işlem proseslerindeki atıksu miktarı yıllık 150 milyon tondur (Adaotu, 1996; Toröz ve diğ., 1998; Şeker ve diğ., 2000). Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular, üretimde kullanılan proseslerdeki büyük farklılıklar, boyaların boyanacak elyafa göre çok farklı tür ve yapıda olması, gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan kimyasal maddelerin çeşitliliği dolayısıyla tanımlanması en zor atıksulardandır. Tekstil endüstrisi genelinde atıksuları karakterize eden başlıca kirletici parametreler KOİ, AKM, yağ ve gres, renk, toplam krom, fenoller, toplam sülfür, yüzey aktif maddeler, pH ve sıcaklık olarak sıralanabilir (Bhattacharya, 1992; Sevimli ve diğ., 2000). Ülkemizde tekstil endüstrisinde boyama yapılan proses atıksularının en karakteristik parametrelerinden biri olan renk için standartlarda bir limit söz konusu değildir. Bu tür atıksularda çözünmüş veya kolloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı, kullanılan boyarmaddelerdir. Tekstil endüstrisi atıksuları, sahip oldukları renge bağlı olarak üç farklı sınıfta ele alınmaktadır. Zayıf renge sahip atıksular bazik, asidik ve metal kompleks boyaların kullanımı; orta renge sahip atıksular dispers, küp, naftol, direkt ve kükürtlü boyaların kullanımı; kuvvetli renge sahip atıksular ise reaktif boyaların kullanımı sonucunda meydana gelmektedir (Churhley, 1994; Ölmez ve diğ., 2002).

Reaktif boyarmaddeler elyaf ile kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyon verirler. Yapılarında bulunan reaktif grup, selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyona girebildiğinden bu elyaflar için boyarmadde olarak kullanılabilirler. Özellikle pamuklu boyaması, dünyadaki toplam marketin %20-30'unu temsil etmektedir. Tekstil endüstrisinde en büyük renk çeşitliliğine sahip boya sınıfını oluşturan bu boyarmaddeler, %20 ila %40 nispetinde çıkış suyuna karışmaktadır (William and Leonard, 1997; Wu et. al., 1998; Kayar, 2003). Birbirine azo köprüsü ile bağlı olan bu boyalar çevreye renkli atıksu formunda bırakılmaktadırlar. Ayrıca

bu boyalar aerobik şartlar altında parçalanmazlar ancak anaerobik şartlar altında azo bağı, renksiz olan fakat toksik ve kanserojenik olan aromatik aminlere dönüşebilir.

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için klasik metotlar renk giderimi ve organik maddenin azaltılması prensibini içermektedir. Boya dışındaki kirleticilerin çoğu kimyasal ve fiziksel metotlarla giderilebilmesine rağmen atıksulardan boyarmadde giderimi için flokulasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlarla biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilir. Ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), Fenton reaktifi; UV/ H_2O_2 , klorlama, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal gibi yöntemlerle çok yüksek renk giderim verimi elde edilmesine rağmen bunlar oldukça pahalı yöntemlerdir. Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersiz olarak bilinmektedir (Chern and Huang, 1998; Al-Degs et. al., 2000; Kapdan ve Kargı, 2000; Yoo et. al., 2001). Özellikle reaktif boyaların su içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip olması konvansiyonel koagülasyon ve aktif çamur yöntemleri ile artırılabilirliğini zorlaştırmaktadır. Düşük bakım bedeli, yüksek verimi ve işletme kolaylığıyla adsorpsiyon, atıksulardan renk giderimi için uygulanan en etkili tekniklerden birisidir. Ayrıca renk gidermede adsorpsiyonun kullanılması klasik fizikokimyasal koagülasyon/flokülasyon metodunun uygulanmasındaki yetersizliği gidermektedir.

Aktif karbon ve reçineler konsantre atıksulardan kimyasal atıkların giderilmesinde en iyi adsorban olarak ortaya çıkmasına rağmen pahalı ve geri yıkama ihtiyacı gibi dezavantajları mevcuttur. Aktif karbonun yüksek maliyeti nedeniyle atıksulardan boya gideriminde aktif karbona ekonomik olarak alternatif olabilecek düşük maliyetli ve temini kolay adsorbanların etkinliği yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bunlardan, çitosan (Yoshida et. al., 1993; Wu ve diğ., 2000; Chiou and Li, 2002, 2003) uçucu kül (Gupta et.al.,1998; Banergee et.al., 1997; Nollet et.al., 2003), turba (McKay et.al., 1984), tahta talaşı (Gupta and Bhattacharya, 1985; Wang et.al., 1995), jift (Haimour and Sayed, 1997), meyve artıkları (Nassar and Majdy, 1997), şeker pancarı ezmesi (Bousher et.al., 1997), zeytin işleme ürünleri (Gharaibeh et.al., 1998), kuru aktif çamur (Aksu, 2001), nanoölçekli modifiye silika (Wu et.al., 1997), diyatoma silikası (Al-Qodah, 1998) ve doğal minerallerden montmorillonite (Rytwo et. al., 2000; Wang et.al., 2004), zeolit (Çiçek et. al., 2000; Armağan ve diğ., 2003a,

2003d), sepiyolit (Arbeloa et. al., 1997; Rytwo et. al., 2000; Armağan ve diğ., 2003b, 2003c) bentonit (Özcan and Özcan, 2004; Özcan et. al., 2004) ve diğ.er doğ.ıl mineraller (El-Geundi, 1991; Dweib, 1993) renk giderme ç.alışmalarında adsorban olarak kullanılmıştır. Ükemizde de bol miktarda bulunan zeolit doğ.ıl mineralinin adsorpsiyon proseslerinde kullanılması önemli ekonomik katkıları sağıyacaktır.

Zeolitler, tektosilikatlar grubuna dahil ve yapısında alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır. Klinoptilolit ise bir tür doğ.ıl zeolit minerali olup tipik birim hücre formülü $(Na)_6 [Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 24H_2O$ 'dur. Yapıda sodyumdan başka en çok bulunan diğ.er katyonlar K, Ca ve Mg'dur. Kristal yapıda temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedraıleri birleşerek ikincil yapı birimi (Secondary Building Unit, SBU) diye ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturur. Katyonların iyon değıştirme kapasitesi 1.8-2.5 miliekivalan/gr olup iyon değıştirme özelliğıne sahip diğ.er kil minerallerine göre 2-4 kat daha fazla iyon değıştirme kapasitesine sahiptir. Klinoptilolit yapısındaki kanallar ve değışebilir katyonlar sayesinde iyon değıştirici, adsorban ve daha az oranda katalizör olarak uygulama alanlarına sahiptir (Breck, 1974).

Klinoptilolit halen dünyada ve Türkiye'de rezerv olarak en bol olan doğ.ıl zeolit minerallerinden biridir. Genelde yüzeye yakın ve düzenli bir yataklanmaya sahip oldukları için madencilik ağıısından kolay şletilebilir özelliktedir. Maden Tetkik Arama (MTA) raporlarına göre, Türkiye'deki klinoptilolit ve diğ.er doğ.ıl zeolit minerallerinin rezervi yaklaşık 50 milyar tondur (Ersoy, 2000). Çoğunlukla $20 m^2/g$ 'dan daha büyük yüzey alanına sahip olan zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değıştirme, adsorpsiyon ve buna bağılı moleküler elek yapısı, silis içeriğı, ayrıca tortul zeolitlerde ağıık renkli olma, hafiflik, küçük kristalin gözenek yapısı, uygulanan ısıı işlemler karşısında kararlılık göstermeleri ve asitlere karşı dayanıklı olmaları zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarını sağılamıştır (Flanigen, 1975; Mumpton, 1978; Karapınar, 2005). Son yıllarda yapılan araştırmalar, killer ve zeolitlerin katyonik ve yüzey aktif maddelerle kimyasal olarak modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılabileceğini ortaya koymuştur (Dentel et. al., 1995; Armağan ve diğ., 2003a, 2003b).

Doğal klinoptilolit su ve atıksuların arıtılması üzerine yapılan araştırmalarda amonyanın giderilmesinde (Jorgensen, 1975; Gaspard et. al., 1983; Baykal and Güven, 1997; Turan and Çelik, 2003; Nijoroge and Mwamachi, 2004) ve ağır metallerin giderilmesinde (Blanchard et. al., 1984; Vaca-Mier et. al., 2001; Turan et. al., 2005) kullanılmıştır. Zeolit kullanarak tekstil atıksularından renk giderilmesi ile ilgili adsorpsiyon çalışmaları genellikle kesikli reaktör üzerine olup (Meshko et. al., 2001; Armağan ve diğ., 2003d) sabit yataklı reaktör çalışmaları daha sınırlı kalmaktadır.

Bu çalışmada, düşük maliyetli doğal mineral olan zeolit (Manisa-Gördes yöresi) kullanılarak reaktif azo boyarmaddesi içeren (Everzol Yellow 3 RS H/C) boya çözeltisinden, yapay ve gerçek tekstil atıksuyundan rengin giderilmesi araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, kesikli sistemde (batch) ve sürekli (kolonda) sistemde olmak üzere iki aşamada yürütülmüştür. Bir kuaterner amin bileşiği olan HTAB ile modifiye edilen zeolit numuneleriyle renk gideriminde etkili olan mekanizmalar detaylı olarak incelenmiş ve arıtmanın verimliliği sulu çözeltideki ve atıksudaki rengi yüksek oranda adsorplayabilecek en uygun modifikasyon şartları ile tespit edilmeye çalışılmıştır. Ardından rejenerasyon çalışmaları ile zeolitın yeniden kullanılabilir hale getirilebilmesi için en uygun şartlar araştırılmıştır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

2.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Oluşumu

Tekstil endüstrisi, atıksu miktar ve arıtılma gerekliliği bakımından yer aldığı bölgelerde önemli çevre problemlerine yol açmakla beraber, ülkemizin en gelişmiş sektörlerinden birini oluşturmaktadır. Yüksek renk, çözünmüş katı madde ve KOİ muhtevaları ile geniş pH aralığı ve üretimde çok su kullanılması tekstil endüstrisinin genel ortak özellikleridir. Üretilen miktar ve atık suyun bileşenleri göz önüne alındığında tekstil endüstrisinin diğer sektörler içinde en fazla kirliliğe yol açan sektör olduğu söylenebilir. Mevcut yasal düzenlemelerde ön arıtma, arıtma ve deşarj kısıtlamaları konvansiyonel kirlilik parametreleri (KOİ, BOİ, AKM vb.) ile belirlenmektedir. Renk henüz bu parametreler arasında yer almamaktadır. Buna karşın ABD ve Avrupa Birliği ülkelerinde renk ile ilgili kesin deşarj sınırlamaları vardır (Şeker ve diğ., 2000). Oysa çeşitli boyarmaddelerin kullanıldığı bu endüstride atıksuların klasik arıtma yöntemleri ile arıtılmasında renk parametresi giderilememekte ve verildikleri alıcı ortamda estetik ve çevresel problemlere sebep olmaktadır (Alp ve diğ., 2000). Özellikle renk parametresinin günümüzde gittikçe önem kazanması bu yöntemlerin seçiminde yeniden bir değerlendirme yapılmasını gerekli kılmaktadır.

Tekstil imalatı çok büyük miktarda suyun kullanımına neden olur. Su öncelikle boyama işlemlerinde kullanılır. Bu işlemlerde kullanılan su neticede son kez arıtılmak üzere atıksu oluşturur. Renk gözle görülen bir problemdir. Boyama atıksularında çözünmüş katı madde miktarı fazladır. Buna karşılık askıda katı madde miktarı düşüktür. Boyar maddeler suda çözünmüş halde bulunduklarından suda oluşturdukları renk gerçek renktir (Tablo 2.1).

Tekstil atıksuları genellikle gri renkli veya boyamada kullanılan esas boyanın rengindedir. BOİ, toplam çözünmüş madde, alkalinite ve sıcaklık değerleri yüksektir. Ayrıca tekstil atıksuları oldukça yüksek miktarda nişasta, karboksimetil selüloz ve az miktarda polivinil alkol içerir. Bunlar atıksu sistemine girer ve atıksuyun KOİ'sini

arttırırlar. Tekstil atıksuları rengi, sistemde kullanılan renge göre saatlik yada günlük değişimler gösterir. Bu renkteki salınımlar, atıksuyun KOİ'sinde değişmesine sebep olur. Boyar maddeler atıksuyun bileşiminde fazlaca yer kaplamazlar (%1.3). Atıksu içerisindeki kirlilik yükleri ve kaynakları aşağıdaki Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Boyama prosesi atıklarının komponentleri (Alp ve diğ., 2000).

Elyaf	Boya Tipi	Proses Kimyasalları	
		<u>Boya Çözeltilisinde</u>	<u>Ard İşlemlerde</u>
Pamuk	Direk	Sodyum klorür	
İnsan yapımı selülozikler	Reaktif	Sodyum klorür Sodyum karbonat	Katyonik fiksaj ajanı
	Küp	NaOH, Sodyum hidrosülfite	Sodyum karbonat Yüzey aktif madde Asetik asit
	Kükürt	Sodyum sülfite Sodyum klorür	Yüzey aktif madde Asetik asit Na ₂ CO ₃
Yün	Asit, Metal	Sodyum sülfat Sülfürik asit	Yüzey aktif madde
Naylon	Asit, Metal	Asetik asit	Syntar, antimon, tuz
Pet	Dispers	Dispergator taşıyıcı	Sodyum hidrosülfite NaOH
Akrelik	Bazik	Asetik asit	Yumuşatıcı ajan

Tablo 2.2: Tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükü (Alp ve diğ., 2000).

Atık Kaynağı	KOİ(ton/yıl)	%
Haşıl sökme ve Yıkama	164	86.6
İndirgeyici Maddeler	8	4.2
Deterjanlar ve Islatıcı maddeler	7	3.7
Son işlemler	5	2,6
Organik Asitler	3	1.6
Boyalar ve Parlaticılar	2.5	1.3

Atıklar, kirlilik yoğunluğu ve hacim bakımından eksterm değerler gösterir. Ayrıca bazen toksik bileşiklerde ihtiva edebilir. Kirletme kaynakları elyaftan kaynaklanan tabii kirleticiler ve elyafın işlenmesinde kullanılan kimyasal maddelerdir. Atıksuyun miktar ve özelliklerini belirleyen temel faktörler şunlardır;

- İşlenen elyaf
- Tüm tekstil prosesini kaplayan temel işlemler
- Proseste kullanılan kimyasal maddeler
- Tesis içi kontrollerin uygulanma derecesi

Her bir tekstil prosesinden çıkan atık yükü her biri ayrı özelliğe sahip elyafların çok sayıda olmasından dolayı geniş bir değişim aralığı gösterir. Bundan başka, üretim yöntemlerindeki teknolojik farklılıklar ve mevcut olabilecek diğer birçok değişkenler göz önüne alındığında aynı elyafı işleyen farklı tesisler arasında da değişimler vardır. Genel olarak ürün türü ve buna bağlı olarak ham maddeler uygulanacak arıtma yöntemini belirlemede en önemli faktördür. Bu yüzden tekstil atıksuyu arıtımında detaylı bir karakterizasyon incelemesi yapılır.

2.2.Tekstil Endüstrisi Atıksuları İçin Arıtma Sistemleri

Tekstil endüstrisi, ciddi boyutta su tüketimi yapan endüstrilerden biri olmakla birlikte, özellikle boyama ve son işlemler proseslerinden çıkan atıklar, günden güne hatta kesikli boyama işlemleri dolayısıyla gün içerisinde de farklı karakterde olabilmektedir. Özellikle pH, renk ve KOİ konsantrasyonlarında değişim dolayısı ile

atıksuların uygulanacak arıtma metotlarına göre farklı akımlar ve prosesler olarak ayrılması ve debide, pH değerinde, sıcaklık ve kirletici yüklerindeki bu salınımı engellemek için dengeleme tanklarında depolanması gerekmektedir (Şeremet, 2003).

Tekstil boyaları genellikle, kimyasal özellikleri, molekül büyüklüğü ve yapılarının çeşitliliğinden dolayı biyolojik arıtma yöntemleri tekstil endüstrisinin üretiminde kullanılan boyaların renginin giderilmesinde etkili olamamaktadır. Çok az sayıdaki uygulamanın dışında boyarmaddeler, aerobik koşullar altında biyolojik olarak ayrışmamaktadır, örneğin kuvvetli renge sahip atıksuların oluşumuna neden olan reaktif boyalar, reaksiyonlara katılmadan ve arıtma tesislerine giriş konsantrasyonları değişmeden biyolojik arıtma proseslerinden çıkmaktadır. Reaktif boyalar, diğer boya türlerine oranla suda çok daha fazla çözünmekte ve biyolojik ayrışabilirliklerinin az olması nedeniyle konvansiyonel aktif çamur tesislerinde çok zor arıtılabilmektedirler. Bazik boyalar, neredeyse tamamıyla lif üzerinde tutulurken reaktif boyaların kullanımı halinde, boya konsantrasyonunun yaklaşık %40'ı atıksuya taşınmaktadır. Bu durum, biyolojik arıtmayı ayrışmaksızın terk eden reaktif boyaların konsantrasyonunu arttırmaktadır (Gaehr et. al., 1994).

Mekanik biyolojik tasfiye metotlarıyla tekstil kullanılmış suyu içinde bulunan biyolojik olarak ayrışabilir maddeler tasfiye edebilirken buradan elde edilen çıkış suyundaki renk ve KOİ fazlılığı problem oluşturmaktadır. Bu bakımdan tekstil boyalarının arıtımı için ileri arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Ayrıca, tekstil sanayi kullandığı bol miktardaki su dolayısıyla bu suyun tekrar kullanımı gelir açısından büyük önem taşımaktadır. Özellikle KOİ, BOİ, TOK, TAKM, renk ve iletkenlik parametreleri tekrar kullanımda önem taşımaktadır. Tekstil endüstrisinde yeniden kullanım standartlarına ait farklı yaklaşımlar Tablo 2.3'de verilmektedir.

Tekstil endüstrisinde ileri arıtım olarak kullanılabilecek metodlar şunlardır:

- Kimyasal pıhtılaştırma – yumaklaştırma
- Flotasyon metodu
- Adsorpsiyon metodu
- Kimyasal oksidasyon
- İyon değişimi
- Ters ozmoz ve ultraviyole

Tablo 2.3: Tekstil endüstrisinde farklı yaklaşımlar ile yeniden kullanım standartları

Parametreler	Li ve Zao, 1999	Hoehn, 1998	Lin ve Chen, 1997	Int.Tech.Rep. (IOASC) 1994
pH	6.5-8.00	6.5-7.5	-	-
KOI, mg/l	0-160	<50	5	<10
BOI, mg/l	-	-	-	-
TOK, mg/l	-	-	-	-
TAKM, mg/l	0-50	-	0	0
Yağ ve gres, mg/l	-	-	-	-
Sülfat, mg/l	-	-	-	-
Toplam sertlik	0-100	90	4.2	<10
Toplam alkalinite,mg/l CaCO ₃	5-200	-	4	<50
Demir, mg/l	0-0.3	0.1	0.05	<0.1
TÇM, mg/l	100-1000	<500	10	<50
Klorür, mg/l	100-300	>150	-	-
İletkenlik, µohm/cm	800-2200	-	10	<100
Renk, NTU	-	-	0.6	<1

Bu arıtım metotlarından tekstil endüstrisinde en fazla tercih edilen metot kimyasal pıhtılaştırma yumaklaştırmadır. Bu metotla boya maddeleri, askıda maddeler, kolloidler ve diğer çökebilir maddeler çökeltilerek uzaklaştırılır. Bu amaçla yumaklaştırmacı olarak FeSO₄, FeCl₃, Al₂(SO₄)₃, Ca(OH)₂ gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Ayrıca çeşitli tipteki polielektrolit aynı gaye için kullanılmaktadır. Diğer bir ileri arıtım metodu flotasyon ise endüstride kullanılmasına rağmen tekstil atıksularının arıtımında tek başına kullanılması tercih edilmez.

2.2.1. Adsorpsiyon ve iyon değişimi

Adsorpsiyon teknikleri, geleneksel metotlar için çok kararlı olan kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki verimi ile son zamanlarda önem kazanmıştır. Adsorpsiyon yüksek kalitede ürün oluşturur ve ekonomik olarak uygulanabilir bir prosestir. Renk giderimi, adsorpsiyon ve iyon değişimi olmak üzere iki mekanizmanın bir sonucudur. Bu mekanizma, boya sorban etkileşimi, sorban yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi bir çok fizikokimyasal parametrelerden etkilenir (Kayar, 2003).

İyon değiştirme, iyon değiştiricilerin boyarmadde tipleri arasında kendilerine geniş yer sağlayamaması nedeni ile yaygın uygulama alanı bulamamaktadır. Atıksu, uygun değişim kısımları doğunluğa erişinceye kadar iyon değiştirici reğine üzerinden geğirilir. Bu yöntem ile hem anyonik hem de katyonik boyarmadde içeren atıklardan boyarmadde uzaklaştırılabilir. Bu yöntemin avantajları, rejenerasyon sırasında adsorban kaybı olmaması ve suda çözünen boyaların uzaklaştırılabilir olmasıdır. Yöntemin en önemli dezavantajı ise yüksek maliyetidir. Adsorpsiyon ve iyon değişimi ile ilgili daha detaylı bilgi Bölüm 4’de verilmiştir.

2.2.2. Membran sistemleri

Membran sistemlerinin hali hazırda atıksudan boyayı uzaklaştırmada, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi çok büyük avantajları vardır. Bir başka sistem ise ters osmozla ozonun bir arada kullanılmasıdır. Böyle bir sistemin kendisini kısa sürede amorti edebileceği belirtilmektedir. Halen Avrupa da kullanılan membran sistemleri olarak; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, elektrodiyaliz sayılabilir. Bu teknolojiler 1980’lerde vat, indigo boyar maddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletlerinde kullanılmaya başlanmıştır.

Membran sistemleri kullanıldığı zaman ortaya çıkan oldukça önemli bir konu ise membranlarda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılmasıdır. Membran seğimi dikkatli yapıldığı taktirde, ön filtrasyon sistemi kullanıldığında, düzenli temizleme işlemleri ile membranın tıkanma riski de azaltılmaktadır. Bu sistemin sanayide uygulanabilmesi için membran sisteminin ve membranda biriken maddenin arıtımının beraber geręekleřtirilmesi gerekmektedir.

2.2.3. Biyolojik arıtma

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte yada inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boyarmadde atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Eğer arazi şartları uygunsa aktif çamur sistemi, polimer kullanılarak flokulasyon koagülasyon yöntemi ile birlikte kullanılabilir. Ancak bununda doğal sonucu olarak çok fazla miktarda çamur çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu çamurların bertarafı da maliyeti arttırmaktadır.

Son zamanlarda, tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ve aerobik sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Burada anaerobik sistem birinci aşama azo boyar maddelerin sahip olduğu çift azo bağının parçalanmasında kullanılmakta ve ortaya çıkan parçalanma ürünleri ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmektedir. Anaerobik arıtma yöntemi renk giderimi sağlamada olumlu sonuçlar vermesine rağmen ortamda sülfat yada nitrat tuzlarının bulunması sistemin verimini azaltmaktadır. Buna ek olarak ortamda hidrojen sülfür gazı oluşması ve mutlak surette aerobik bir sisteme ihtiyaç duyulması da bir başka dezavantajdır. Bunun nedeni ise ortamda azo boyar maddelerin parçalanmasından oluşan aromatik aminlerin anaerobik olarak parçalanmasının zorluğudur.

2.2.4. Koagülasyon flokulasyon

Bu yöntemde floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Başlıca kimyasal maddeler arasında Ca(OH)_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve CaCl_2 boyarmaddelerin koagülasyonu amacıyla uzun zamandan beri kullanılmaktadır.

Ancak son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi verimi daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır.

Katyonik boyalar ayrıca kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta veya hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt, vat, inordat ve reaktif boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilmesi bile çökelme verimini pek artıramamaktadır. Örneğin reaktif boyalar ve bazı asidik boyaların flokülasyonu ancak %20 artım verimi ile gerçekleştiği için yeterli renk giderimine ulaşamamaktadır. Bu bakımdan yukarıda bahsedilen tipteki boyar maddelerin koagülasyon flokülasyonla uzaklaştırılmasında pek iyi sonuç alınamamaktadır. Diğer yandan; sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmakta ve bu yüzden son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak renk giderimi tam olarak sağlanmaktadır. Bundan dolayı, koagülasyon flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur.

2.2.5. Kimyasal arıtma yöntemleri

Kimyasal arıtma yöntemlerini oksidasyon ve indirgeme olarak iki ana başlık altında toplamak mümkündür. Oksitleme teknikleri, genel olarak klorla, klor dioksitle, hidrojen peroksitle ve ozonla uygulanmaktadır. Klorla yapılan renk gidermede sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Bu metot ile, Cl^- iyonu boyarmadde molekülünün amino gruplarına hücum eder. Bu azo bağlarının kırılmasını başlatır ve hızlandırır. Bu metot, dispers boyarmaddeler için uygun değildir. Renk giderimine paralel olarak klor konsantrasyonunda da artma gözlenir.

Klordioksit klordan daha az etkili olup tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Ancak klordioksit reaktif, direk, disperse ve anyonik metalik boyar maddelere ise hayli etkilidir. Hidrojen peroksit normal şartlar altında oldukça yetersiz olmasına rağmen, asidik ortamda Demir(II) ile Fenton reaktifini oluşturmaktadır. Fenton reaktifi hem çözünür ve hem de çözünmeyen boyar maddelerin rengini gidermede oldukça etkilidir. Oluşan reaksiyon sonucunda kimyasal oksijen giderimi de sağlanmaktadır. Fenton reaktifinin en önemli dezavantajı ise işletme maliyetidir.

Yüksek oksidasyon potansiyeli ile ozon, 1970'li yıllarda arıtma proseslerinde öncü olmuştur. Bu metot, boyarmadde molekülündeki çift bağlara karşı etkili olup moleküldeki çift bağları kırarak daha küçük moleküller oluşmasını sağlar, bu da atığın rengini azaltır. Bu metodun en önemli avantajı, ozonun gaz halinde uygulanabilir olmasından dolayı atıksuyun hacmini arttırmama ve çamur meydana getirmemektir (Kayar, 2003). Tekstil endüstrisi atıksularında ozonla kimyasal

oksidasyon mekanizmasının uygulanması, KOİ gideriminden çok atıksulardan renk gidermeyi ve biyolojik ayrışabilirliği arttırmayı amaçlamaktadır. Özellikle asidik ve reaktif boyalarda, ozonla kimyasal oksidasyon aracılığıyla pH değerinden bağımsız olarak yüksek renk giderme verimlerine ulaşılmaktadır. Kükürtlü, disperse, küp ve pigment boyalar ise reaktif boyalara oranla çok daha yavaş bir şekilde ozonla tepkimeye girmektedir. Genelde ozonla gerçekleşen reaksiyonlar oldukça hızlı olmasına rağmen maliyet yüksektir.

2.2.6.Elektrokimyasal yöntemler

Bu metot 1990'ların ortalarında ortaya çıkan oldukça yeni bir yöntemdir. Bu yöntemin en önemli avantajı, kimyasal tüketiminin olmaması ve çamur oluşturmamasıdır. Sistem genel olarak alüminyum yada demir bileşiklerinin floklayıcı bileşenlerini oluşturmada bir demir yada alüminyum elektrot kullanılması temeline dayanır. Bu oluşan floklar kendi halinde çökebileceği gibi ortama, inorganik maddelerin eklenmesiyle elde edilen çökelmeden daha iyi bir çökeltme verimi sağlanabilir. Bu yöntem etkili ve ekonomik bir şekilde boya uzaklaştırılması ve yüksek verimli renk giderimi sağlamaktadır. Yüksek akış oranları boya uzaklaştırılmasında direkt bir düşüşe yol açar ve elektrik maliyeti de kimyasallara harcanan fiyatla kıyaslanabilir düzeydedir (Kayar, 2003). Bu teknoloji aynı zamanda, KOİ, toplam organik karbon, askıda katı madde ve ağır metallerin (bakır, molibden, çinko vb.) tekstil atıksularından uzaklaştırılmasında kullanılmakla beraber bu sistem kullanıldığında mutlaka bir başka konvansiyonel prosesle beraber kullanılmalıdır.

3.TEKSTİL BOYARMADDELERİ

3.1.Tekstil Boyarmaddelerinin Tanımlanması

Ön terbiye işlemlerinden sonra tekstil mamulüne istenilen rengi kazandırmak için yapılan işlemlere renklendirme denir ve boyama bu işlemin ilk elemanıdır. Boyamanın gerçekleşebilmesi için öncelikle boyarmadde ile tekstil mamulünü bir araya getirmek gerekir. Bu iki taraf arasındaki reaksiyonun gerçekleşmesi ise her iki tarafında birbirine belli ölçülerde ilgisinin (afinite), benzer polarlıkta yapıya (hidrofil veya hidrofob), gerekli molekül (boyarmadde için) ya da amorf bölge (lif için) büyüklüğünde ve reaksiyonu gerçekleştirecek fonksiyonel gruplara (her ikisi içinde) sahip olmaları gerekir. Cisimlerin (lif, kumaş gibi genel tekstiller) bizzat kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere boyarmaddeler denir. Yani her renk veren madde aynı zamanda boyarmadde olmak zorunda değildir. Çünkü boyarmaddeler genellikle sulu çözeltiler veya dispersiyonlar (dispers boyaları) halinde lifle temas ettirildiğinde kendi kristal yapılarını geçici olarak bile olsa bozarak renklerini bir başka materyale verebilirler. Lifler boyarmaddeyi ya adsorpsiyonla çözerek (direkt boyarmaddeler) ya mekanik olarak (dispers boyarmaddeler) ya da kimyasal bağlarla (iyonik ve kovalent bağlar, reaktif boyarmaddeler) tutar. Bu bakımdan boyarmaddeler ile yapılan renklendirmeler boyalarla yapılan renklendirmelerden tamamen farklıdır. Boyarmaddenin (BM), life aktarımı genelde sulu ortamdan difüzyon ile gerçekleşir. Bu nedenle boyarmaddelerin suda çözünmesi ya da suda çözünür hale getirilmesi istenir (Öztürk, 2004).

3.2. Boyama Açısından Önemli Boyarmadde Özellikleri

1 - Boyama ortamındaki iyoniteleri:

- Noniyonik : Pigment boyarmadde; -OH, -SO₂, -NH₂ gibi grupları içeren dispers boyarmadde ve bazı 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri

- Anyonik : Reaktif, direkt, asit, krom, 1:1 metal kompleks, suda çözülmüş küp ve kükürt boyarmaddeleri
- Katyonik : Bazik boyarmadde

2 - Boyarmaddelerin kimyasal yapısı

- Life afinitesi : Afiniteleri yüksek ise life alınmaları daha fazla olur.
- Molekül büyüklüğü : Molekül; büyük ise lif içine zor girer ve zor çıkar (haslık yüksek olur), küçük ise life kolay girer ve kolay çıkar (haslık düşük olur).
- Suda çözünürlüğü (Hidrofilitesi) : Anyonik ve katyonik boyarmaddeler hidrofil, noniyonik boyarmaddeler ise hidrofob karakter gösterir (Öztürk, 2004).

3.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

3.3.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemeyerek çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

- a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler.
- b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$), asitlerde tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır.
- c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

3.3.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

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

- a) Substratta çözünen boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.
- b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.
- c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler. Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küp ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.
- d) Polikondensasyon boyarmaddeleri: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan Inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.
- e) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanimler bu sınıfa girer.
- f) Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçinler içinde uygulanırlar.

3.4. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

3.4.1. Bazik (katyonik) boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflere bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil

tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir.

3.4.2. Asit boyarmaddeler

Genel formülleri $BM-SO_3^-Na^+$ (BM: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, moleküldeki bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafının boyanmasında kullanılır. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

3.4.3. Direkt boyarmaddeler

Genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Sülfon ve karboksil grupları sayesinde boyarmadde anyonik karakter kazanır ve $[H_2N-BM-SO_3]^-Na^+$ genel formülü ile gösterilebilir (Öztürk, 2004). Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önce herhangi bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar (Kayar, 2003). Düşük haslık özellikleri ve bazılarının ekolojik sakıncaları nedeniyle günümüzde kullanımları azalmıştır. Ancak ucuz olmaları, boyamanın çok basit oluşu ve boyamada lifi bozundurmamaları nedeniyle sıradan mamullerin boyanmasında belli bir öneme sahiptirler (Öztürk, 2004).

3.4.4. Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tesbit eden madde veya bileşim anlamı taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaflar ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerine tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur.

3.4.5.Küp boyarmaddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler (Kayar, 2003). Bu indirgeme ve çözünme olayı küpleme olarak da adlandırılır. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyafa afinitesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanması ve baskısında kullanılır. Küp boyarmaddelerin maliyetlerinin yüksek olması ve boyama zorlukları nedeniyle kullanımları azalmıştır. Yüksek ışık, klor ve peroksit haslıklarına sahip oldukları için belirli alanlarda kullanılabilir. Ancak bu boyarmaddelerin renk gamı çok geniş değildir (Öztürk, 2004).

3.4.6.İnkişaf (azoik=naftol) boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-As boyarmaddeleri ile ftalosianin boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür (Kayar, 2003). Meydana gelen boya çözünebilen grup içermediği için yaş haslıkları oldukça yüksektir.

3.4.7.Metal-kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grupları rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2 metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır.

3.4.8.Pigment boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir. Daha çok organik pigmentler kullanılır. Pigmentlerin elyafa afinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve

absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı denilen sentetik reçineler yardımı ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon kumaş veya elyafa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış olarak kalır. Kurutulduktan sonra termofikse edilir.

3.4.9.Dispersiyon boyarmaddeleri

Tüm sentetik elyaflar ve asetat ipliğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda tam olarak çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamen çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözünmez halde bulunurlar. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyarmadde yeniden dispersiyondan çözeltiye geçer. Bu olay boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki bu az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerindeki non-iyonik fakat su ile ilişkiye girebilen $-OH$ veya $-NH_2$ gibi grupların bulunmasından ileri gelir. Dispersiyon boyarmaddelerinin %60'ı azo ve %25'i antraknon bileşikleridir. Azoların da %50'si mono, %10'u disazodur. Dispersiyon boyarmaddelerinden sarı, kırmızı ve turuncu olanları azobenzen türevleridir. Anyonik monoazo boyarmaddelerin aksine, dispersiyon boyarmaddelerinde benzen türevleri kenetleme bileşeni olarak kullanılmaktadır. Bunlardan N-(2-hidroksietil) ve N-(2-metoksietil) anilinler özellikle uygundur. Çünkü bunlardan elde edilen maddelerin boyama için gerekli eser çözünürlükleri vardır. Diazo bileşeni olarak, nitrodiazobenzenler de, kullanılırsa da bu bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda patlama tehlikeleri söz konusudur. Son yıllarda dispersiyon boyarmaddelerin sentezinde diazo ve kenetleme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerin kullanılması büyük önem kazanmıştır. Elektrolitik reaktif olarak 2-aminotiazoller, 2-aminobenztiazoller, 2-aminoizotiazoller, 5-aminopirazoller kullanılır. Bunların yanında kenetleme bileşeni olarakta 5-pirazoller, 2-metilindol, 2-fenilindol, imizadol ve piridon kullanılmaktadır.

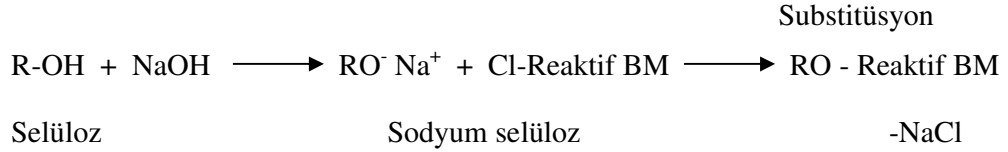
3.4.10. Reaktif boyarmaddeler

3.4.10.1.Reaktif boyarmaddelerin tarihçesi

Selülozik elyaf için ilk reaktif boyarmadde olan Procionların keşfine kadar, selülozik elyafın, ancak kimyasal yapısını tahrip edecek şekilde şiddetli reaksiyon şartları altında kovalent bağ teşkil edebileceği, oysa protein elyafta $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ ve $-SH$ gibi reaksiyon yeteneği yüksek olan fonksiyonel grupların mevcudiyeti nedeniyle kimyasal reaksiyonun çok daha kolay olacağı düşüncesi hakimdi. Bu nedenle ICI firması 1951 yılında yüne uygulanacak reaktif boyar maddeler araştırmaya başladı. 1953 yılında Dr. Stephen 2,4-dikloro triazinil amino boyar maddesini sentez etmeyi başardı. Aynı firmanın, boyar maddelerin uygulama ve boyama mekanizmasını incelemekle görevli olan kimyageri Ratte, bu maddenin yün boyaması için uygun olmadığını gördü. Fakat selülozun esterleştirilmesi için siyanuril klorürün ksilendeki çözeltisinin kullanıldığını hatırlayarak aynı boyar maddenin pamuk üzerine tatbikini araştırdı. Gerçekten bu boyarmaddenin bazik çözeltide oda sıcaklığında selüloz molekülü ile gayet kolay reaksiyon verdiğini buldu. Böylece bu sınıfın ilk üyesi olan Procionlar 1956 yılında pamuk boyası olarak piyasaya sevk edildi. Bu keşif 1927 yılında indigozellerin bulunmasından bu yana pamuk boyama ve baskısında yapılan en önemli aşamayı teşkil ediyordu (Özcan, 1978).

3.4.10.2.Reaktif boyarmaddelerin yapısı

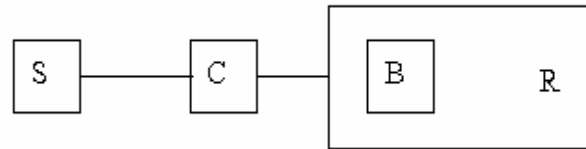
Reaktif boyarmaddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli bir boyarmadde grubunu teşkil ederler. Yapılarında bulunan reaktif grup, selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyona girebildiğinden bu elyaflar için boyarmadde olarak kullanılabilirler. Bu boyaların elyafa fiksasyonu %60-90 arasında değişmektedir (Üner, 2002; Kayar, 2003). Reaktif boyarmaddeler, uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, (boyarmadde-lif) kovalent bağ kurma özelliğine sahiptir. Reaktif boyarmadde ile pamuk lifi arasında kovalent bağ oluşumu aşağıda verilmektedir (Kayar, 2003).



Şekil 3.1: Reaktif boyarmadde ile pamuk lifi arasında kovalent bağ oluşumu

Özellikle pamuklu boyaması, dünyadaki toplam marketin %20-30'unu temsil etmektedir. Tekstil endüstrisinde en büyük renk çeşitliliğine sahip boya sınıfını oluşturan bu boyarmaddeler, %20 ila %40 nispetinde çıkış suyuna karışmaktadır (William and Leonard, 1997; Wu et. al., 1998). Birbirine azo köprüsü ile bağlı olan bu boyarmaddeler çevreye renkli atıksu formunda bırakılmaktadırlar. Bu boyalar aerobik şartlar altında parçalanmazlar ancak anaerobik şartlar altında azo bağı, renksiz olan fakat toksik ve kanserojenik olan aromatik aminlere dönüşebilirler. Reaktif boyaların su içinde yüksek çözünürlüğe sahip olması konvansiyonel koagülasyon ve aktif çamur prosesleri ile giderilmelerini bir hayli zorlaştırır (Pearcea et. al., 2003). Reaktif boyarmaddelerin karakteristikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Molekül ağırlıkları genellikle 69-221 g/mol'dür. Küçük partikül özellikleri life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar.

Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir molekül yanında, bir reaktif ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup ihtiva etmesidir. Kromoforu taşıyan moleküller ekseriya azo, antrakınon ve ftalosiyanın türevleridir. Boyama tekniği bakımından reaktif grup sorumludur. Çünkü boyarmaddenin reaksiyon kabiliyetini ve reaksiyon hızını bu grup tayin eder. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı aşağıda şematik olarak verilmiştir (Kayar, 2003).



Şekil 3.2: Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı (Kayar, 2003)

S : (suda çözünebilen grup)

Protein elyafı ve selülozu boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur. Bu grup moleküle çözünürlük sağlar.

C : (moleküle renk veren grup)

Reaktif boyarmaddenin molekülünde, renk verici grup olarak kimyasal sınıflamada görülür. Ancak genelleme yapıldığında, sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo ve disazo yapısında, mor, koyu kırmızı ve lacivert renklerin bakırlı mono ve disazo yapısında, parlak ve açık mavi renklerin ise antrakınon ve ftalosiyanın türevleri olduğu söylenebilir.

B : (köprü bağları)

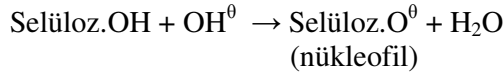
Reaktif grup ile moleküldeki renkli grubu birbirine bağlayan $-NH-$, $-CO-$, $-SO_2-$ gibi gruplardır. Köprü görevi görmekten başka reaktif grubun reaktivitesi üzerine etki eder. Bir amino köprüsünün dissosiyasyonu reaktiviteyi on kat düşürebilir. Bu durumda substantivite ve buna bağlı olarak bağlanma hızı düşer. Köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasını önlemesidir.

R : (reaktif grup)

Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır. Poliamidde ise birkaç tane uç amino ve karboksil grubu vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar. Reaktif boyarmaddelerin büyük bölümü reaktif grup olarak heterosiklik halkalı bileşikler içerirler (Ölmez, 1999). En yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmaddelerin reaktif gruplarının azalan aktivitesine göre sıralanışı aşağıdaki gibidir;

- 1 – Diklorotriazin
- 2 – Diflorkloroprimidin
- 3 – Vinilsülfon
- 4 – Monoklorotriazine
- 5 – Kloroprimidin

Selülozun hidroksil grupları ile boyarmadde arasındaki reaksiyon, reaktif gruba bağlı olarak, ya selüloz esteri teşkil etmek üzere nükleofilik substitüsyon, ya da selüloz esteri vermek üzere nükleofilik addisyon reaksiyonudur. Calcobond serisi hariç, hepsi bazik ortamda selülozun nükleofilik karakteri arttığından, reaksiyon kolaylaşır.



Şekil 3.3: Selülozun hidroksil grupları ile boyarmadde arasındaki reaksiyonun gösterimi

Reaktif boyarmaddelerde bütün renk serisi (renk gamı) tamdır. Çok parlak renklere sahip reaktif boyar maddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin eldesi için kullanılırlar. Selülozik elyaf için bilinen boyarmaddelerle (bazik ve azoik boyarmaddeler hariç) parlak renkler elde etmek mümkün değildir. Azoiklerle elde edilen renkler çok sınırlıdır. Yani bu seride bütün renkler mevcut değildir. Bazik boyarmaddelerle yapılan boyamanın ise haslığı, reaktiflerle elde edilenin haslığıyla kıyaslanamayacak kadar düşüktür (Hunter and Renfrew, 1999).

Reaktif boyarmaddelerin diğer bir önemi de soğukta bekletme yoluyla boyanabilmeleridir. Bu sayede büyük enerji tasarrufu sağlarlar. Bu nedenle bu sınıf boyarmaddeler çok kısa zamanda hızla gelişmiştir. Bütün boyarmadde imalatçısı olan firmalar, bu konuda yoğun çalışmalara başlamışlardır. Procion boyarmaddelerindeki dikloroazinil grubundan farklı, diğer birçok reaktif grup keşfedilmiştir. Bunlar da selüloz ile kimyasal reaksiyon vermekle beraber, pek çoğunun reaktivitesi (reaksiyon kabiliyeti) diklorotriazinil grubunun reaktivitesinden daha düşüktür. Birkaçı hariç, pek çoğu sıcakta uygulanmaktadır. Piyasada mevcut reaktif boyarmaddelerin yarıdan fazlası klorotriazinil türevidir.

3.4.10.3. Reaktif boyarmaddelerle boyama

Reaktif boyarmaddelerin keşfi son yılların boya kimyasında önemli bir aşama yarattı ve selülozik elyafın boyanmasını tamamen değiştirdi. Bugün bütün boyama cihazlarına uyan çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Reaktif boyarmadde ile boyanacak yada basılacak materyallerin iyi bir ön terbiye işlemi görmeleri gerekmektedir. Özellikle nişasta haşılının uzaklaştırılması zorunludur. Aksi halde boyarmadde

materyal yerine nişasta haşılı ile reaksiyona girer. Tüm ağartma maddelerinin de iyi bir durulama ile materyalden uzaklaştırılması gerekmektedir. Reaktif boyarmaddeler boyamada emdirme ve çektirme yöntemlerine uygundur. Düşük flotte oranlarında; pad-batch, pad-jig, termofiksaj, ped-steam yöntemleriyle çalışabilir. Özellikle pad-patch yönteminde enerji tasarrufu sağlandığı için oldukça avantajlıdır. Çektirme yöntemine göre çalışıldığında pH ve tuz kontrolü yapılmalıdır. Migrasyon ve egaliz özelliğine sahip oldukları için düzgün ve hızlı bir boyama sağlarlar.

Reaktif boyarmaddenin hangi boyama metodu için uygun olduğu sadece reaktif grubun reaktivitesine değil, boyarmaddenin difüzyon gücüne ve substantivitesine de bağlıdır. Son iki özellik kromofor kısma bağlı olduğundan reaktif grubu aynı olan boyarmaddeler de farklı davranış gösterirler. Buna göre bazıları hem jigger, haspel, flotte sirkülasyon aparatlarında uygulanan çekim=exhaustion metodu hem de fularlama=padding metodu için uygundur. Bazıları ise ya sadece fular veya sadece çekim veya sadece baskı için uygundur. Bu durum ismin sonundaki harflerle belirtilir. Mesela : Cibacron P, Levafix P, Primazin P, fular için, Levafix, Cibacron E, Drimaren X, Reakton S, çekim için, D ve Z markalılar baskı için uygundur (Drimaren Z gibi). Bazı türlerde P harfi baskı için uygun olduğunu gösterir. Örneğin Procion SP gibi (Özcan, 1978).

Reaktif boyarmaddelerle yapılan boyamalar genellikle bazik ortamda yapılır. Bunun faydası bu ortamda selülozun nükleofil karakterinin (reaktif grupla reaksiyona girme isteği fazla olan selüloz banyolarının sayısının) fazla olmasıdır. Bunun yanında ortamdaki baz, klor bazlı heterosiklik halkaları reaktif grup olarak ihtiva eden boyarmaddelerin liflerle reaksiyonu esnasında açığa çıkan HCl'yi nötrleştirerek bunların liflere zarar vermesini engeller (Ölmez, 1999). boyama sırasında boyarmaddenin reaktif grubu yalnız selüloz makromoleküllerinin –OH gruplarıyla değil, aynı zamanda kısmen suyun –OH gruplarıyla da reaksiyona girmektedir. Bu olaya hidroliz reaksiyonu denilmektedir. Hidrolize uğramış olan reaktif grup reaksiyona girme yeteneğini kaybeder. Diğer taraftan hidrolize uğrayan boyarmaddenin bir kısmı mekanik olarak liflere bağlanıp boyamanın yaş haslıklarının düşmesine neden olmaktadır. Çünkü hidrolize uğrayan boyarmadde reaktifliğini kaybetse bile belli bir substantifliğe sahip olup rengini muhafaza etmektedir (Kanık, 1988).

Reaktif boyarmaddelerin ışık, yaş ve ter haslıkları yüksektir. Boya-lif bağları çok düşük ve yüksek pH'larda hidrolize uğradığı için asit ve alkali haslıkları orta seviyededir. Özellikle reaktifliği diklor ve triklorprimidin boyarmaddeleri hidrolize çok eğimlidirler. Klor haslıkları düşük olduğu için klor içermeyen ağartma maddeleri kullanılarak bu dezavantaj indirgenmeye çalışılmaktadır. Boyamanın bitiminde hidrolize uğrayan boyarmadde kısmını uzaklaştırmak için sabunlama ve durulama ile iyi bir ard işlem yapmak gerekmektedir. Tuz yada alkali fiksasi yapılabilir. Reaktif boyarmaddeler sökülebilirler. Bazı boyarmaddeler beyaza dek sökülebilmektedir. Reaktif boyarmaddelerin boyanmasında; tekstil yardımcı maddeleri, sıcaklık ve pH önemli rol oynamaktadır.

- Tekstil yardımcı maddelerinin fonksiyonu: Reaktif boyarmaddelerinin çözünebilen yüksek sülfonlanmış bileşikler olması, elyaf seçme özelliğini artırır. Sülfon grupları, boyama başlangıcında boyarmaddenin yün tarafından elektrostatik çekim kuvveti ile adsorplanmasına neden olmaktadır.
- Sıcaklık etkisi: Sıcaklığın kontrolü sağlandığında, herhangi bir boyarmadde çeşidi ile boyama gücüğü önlenebilir.
- pH etkisi: Reaktif boyarmaddeler için uygun pH 5'tir. Daha düşük pH değerlerinde boyarmadde yeterince fiske olamaz ve boyama dalgalı olur. Çok yüksek pH değerlerinde ise, çekilen boyarmadde miktarı azalır.

Reaktif boyarmaddelerde boyama işlemi, bazik ortamda ve boyarmadde çözeltisi ile yapılır. Böylece selülozun reaksiyona girme isteğı artar, reaktif grup olarak klorlu heterosiklik halkalar içeren boyarmaddelerin liflerle reaksiyonu sonucu ortaya çıkan hidrojen klorür nötralleştirilerek zararsız hale getirilir (Arıcı, 2000).

3.4.10.4.Reaktif boyarmaddelerin selülozik mamüllerin boyanmasında avantaj ve dezavantajları

Reaktif boyarmaddeler selülozik mamüllerin boyanmasında kullanılan diğer boyarmaddelerle karşılaştırıldığı zaman ana hatlarıyla aşağıdaki avantaj ve dezavantajlara sahiptir:

Avantajlar

- Canlı (parlak) nüanslar verirler.
- Yaş haslıkları çok yüksektir.
- Boyama yöntemleri basittir, düzgün boyamalar elde edilir.
- Genel olarak yüksek çözünürlüğe sahiptirler.
- Kontinü ve yarı kontinü yöntemlerle çalışmaya uygundurlar.
- Azo grubuna ait reaktif boyarmaddeler kolay aşındırılabilirdiğinden aşındırma baskıların zemin boyamaları için özellikle elverişlidirler.
- Kombinasyon boyamalarında iyi uyum gösterirler.
- Renk serisi (renk gamı) tamdır.

Dezavantajlar

- Çoğu reaktif boyarmaddelerin klor haslığı düşüktür.
- Bazı reaktif boyarmaddelerin ışık, ışık-ter ve sürtme haslıkları düşüktür.
- Çektirme yöntemine göre yapılan çalışmalarda fiksaj derecesi düşüktür. Bu yüzden önemli miktarda boyarmadde atılmaktadır.
- Çektirme yöntemlerinde çok miktarda tuz kullanılmaktadır.
- Substantiviteyi düşük olduğundan boyamalar flotte oranından fazla etkilenmektedir. Bu yüzden uzun flotte oranlarında boyama için uygun değildir.
- Bazı boyarmaddeler ambalaj içinde zamanla bozunmaya başladıklarından yaş haslıkları düşmektedir.
- Merserize olmamış mamullere karşı afiniteleri düşüktür (Kanık, 1988).

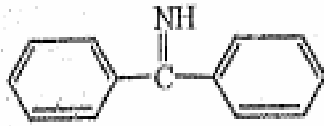
3.5.Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Buna göre boyarmaddeler;

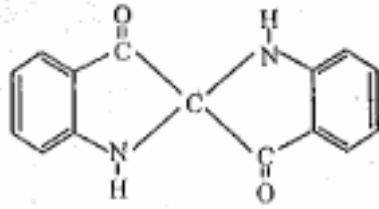
1 – Azo grubu

- N = N -

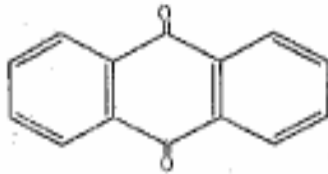
2 – Difenil metan grubu



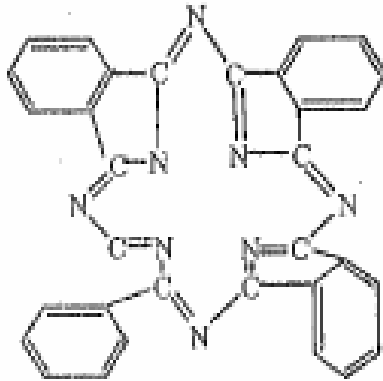
3 – İndigoid grubu



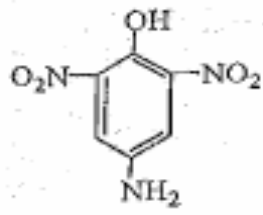
4 – Antrakinon grubu



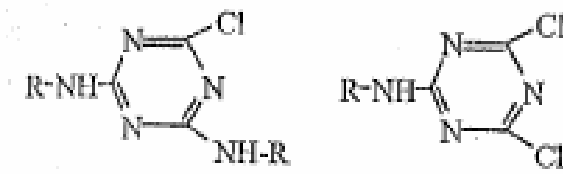
5 – Ftalosiyenin grubu



6 – Nitro – Nitrozo grubu



7 – Heterosiklik (Mono ve Diklorotriazin) grupları



4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon prosesi, maddenin bir fazdan ayrılarak diğer bir fazda birikmesi ve konsantre olması esasına bağlı olarak, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ve katı-sıvı gibi iki ayrı fazın ara yüzeylerinde gerçekleşmektedir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon prosesi, molekül ya da partiküllerin yüzeye bağlanmasını gerektirirken, bu moleküllerin katı yüzeyi içerisinde boşluklara nüfuz ederek doldurması esasına dayanan prosese absorpsiyon denilmektedir. Örneğin, suyun bir sünger tarafından, su buharının kalsiyum klorür tarafından soğurulması absorpsiyon olayıdır. Absorpsiyonda madde cismin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise ara yüzeyde bir birikme oluşmaktadır. Genel anlamda, ikinci fazın katı olduğu, moleküllerin bir fazdan diğerine hareket ettiği, adsorpsiyon ve absorpsiyon proseslerine sorpsiyon denilmektedir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan veya adsorbat, yüzeyinde tutulan maddeye de adsorblayan veya adsorban denir. Bazı bileşiklerin yüzeye adsorpsiyonu, zayıf veya tersinir özellikte olduğu için, adsorplanmış olan bileşiğin katı yüzeyinden sıvı fazın merkezine doğru hareketi ise desorpsiyon olarak tanımlanır.

4.1.Adsorpsiyon Prosesinin Çevresel Uygulamaları

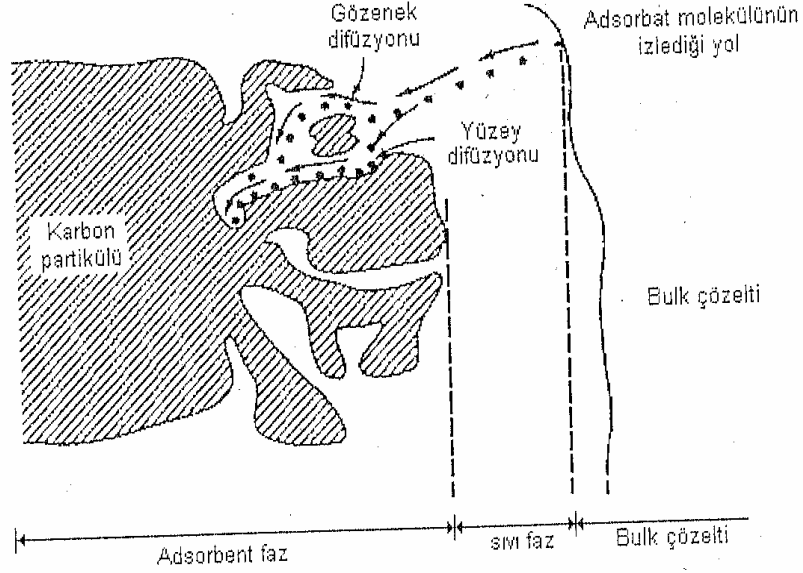
Adsorpsiyon prosesleri Çevre Mühendisliğinde kullanılan en etkili arıtım proseslerinden biridir. Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kentsel atıksuların arıtımında adsorpsiyon uygulamaları; üçüncül arıtma ve fizikokimyasal arıtım şeklinde iki kategoride ele alınır. Üçüncü arıtma adsorpsiyon; biyolojik arıtım proses çıkışlarında kalıntı organik maddelerin gideriminde kullanılır. Fizikokimyasal arıtım proseslerinde ise, ham atıksu karbon adsorpsiyonundan önce, sadece fiziksel ve kimyasal arıtmayla arıtılmaktadır. Tek başına adsorpsiyon biyolojik arıtmadan ziyade, çözünmüş organik kirleticilerin gideriminden sorumludur.

4.2.Adsorpsiyonun Teorisi

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi, sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Su içinde bulunan non-polar çözülmüş moleküller adsorban-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorban yüzeyi ıslanır. Kirletici bileşiklerin sulu çözeltilerden katı adsorbanlar tarafından adsorpsiyon hızı arıtım proses verimi açısından önemli bir faktördür.

Kirletici maddelerin, çözeltiden granül aktif karbon gibi gözenekli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözeltiden adsorban molekülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya film difüzyonu denir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorban yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir. Eğer adsorpsiyon hızı arttırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorban-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış olunur. Ancak karıştırma işlemi, adsorbanın gözeneklerindeki difüzyonu hızlandırmamaktadır (AWWA, 1999).

Adsorbatın bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi adsorpsiyon arasındaki ilişkinin önemini ortaya koyar. Yüzey reaksiyonları faz veya yüzey sınır enerjisi olarak ortaya çıkar ve adsorpsiyonda değişime neden olacak şekilde etkilidir. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır. (Şekil 4.1.)



Şekil 4.1: Adsorban içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu

4.3.Adsorpsiyonun Tipleri

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 karşısı 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 değişim adsorpsiyonudur.

4.3.1.Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atıksulardaki bir çok kirleticilerin ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşımlarına sebep olan kuvvetin Van der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez. Adsorplanan moleküller, adsorban yüzeyinde

spesifik bir bölgeye bağlı kalmayıp, ara yüzeyler arasında serbestçe hareket etmektedirler. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi – 40 kJ/mol'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıktığı taktirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır.

4.3.2.Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon, aktif adsorpsiyon) spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır (Clark and Lykins, 1989).

4.3.3.Değişim adsorpsiyonu

Çözelti içerisinde bir maddenin iyonlarının, elektrostatik etkileşim sonucunda yüzeyde konsantre olması ile oluşan adsorpsiyon tipidir (Şeremet, 2003). Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı, bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbant yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir.

4.4. Adsorbanın Özellikleri

4.4.1.Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzey bir olay olduğundan, maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu yüzden daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda katı adsorbanların kullanımı

adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Gözenekleri olmayan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi partikül çapı ile ters orantılı olarak değişmekte fakat çok gözenekli bir yapıda olan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi partikül çapından bağımsız olarak değişmektedir (Weber, 1972). Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbanın birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artmaktadır (Kumar et. al., 2004).

4.4.2.Adsorbanın por yapısı

Çözelti içerisindeki adsorbat molekülleri için, adsorban yüzeyindeki gözeneklerin adsorpsiyon yüzey alanının büyüklüğü, maksimum adsorpsiyon miktarı ile doğru orantılı olmaktadır. Granüler aktif karbon oldukça yüksek hacimde mikro gözeneklere sahip olup (gözenek çapı < 2 nm) küçük moleküller için oldukça geniş bir yüzey alanı ve yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi yaratır iken, yüksek hacimde orta (meso) boyutta ($2 < d < 50$ nm) ve makro gözeneklere ($d > 50$ nm) sahip olması da büyük moleküller için gerekli yüzey alanını oluşturmaktadır (Walker and Weatherley, 2000).

4.4.3.Adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel gruplar

Aktif karbonun yüzey fonksiyonel gruplarının oluşumu aktivasyon adımına bağlı olarak değişmekte ve adsorpsiyon hızı ve kapasitesini etkilemektedir. Düşük sıcaklıkta ($< 500^{\circ}\text{C}$) aktive edilmiş olan karbon asidik karbon ve yüksek sıcaklıkta aktive edilmiş olan karbon bazik karbon olarak tanımlanmaktadır. Asidik karbon hidrofilik ve bazik karbon da oldukça hidrofobik özellikte bulunmaktadır. Aktif karbonun reaktivitesi içerdiği kimyasal yüzey grupları ile değişmektedir. Özellikle hidroksil grupları karbonun asidik ve bazik yapısını belirlemekte ve yüzeyin reaktivitesini etkilemektedir. Hidroksit iyonlarının dışında karboksilik, laktonik, fenolik, karbonil ve eterik olarak beş farklı yüzey grubu bulunmaktadır. Yüzey gruplarının bu çeşitliliği kimyasal asidik ve bazik karakteri değiştirerek aktif karbonu diğer adsorbanlardan daha çok yönlü yapmaktadır. Oksijenli yüzey gruplarının bulunması aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olmaktadır.

Aromatik bileşiklerin adsorpsiyonu oksijen gruplarının artması ile azalmaktadır (Tessmer et. al., 1997).

4.5.Adsorbatın Özellikleri

4.5.1.Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında Lundelius kuralı olarak bilinen ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür (Şencan, 2001). Ayrıca, hidrofobik grupların (-CH₂-) moleküle bağlanması ile adsorbatın su içerisindeki çözünürlüğü azalmakta ve çözünmüş maddenin adsorbatın gözenekleri içerisine adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Fakat çözünürlük azalsa bile molekül büyüklüğünün artması ile bazı moleküller gözenek boyutundan büyük olduklarında adsorpsiyon kapasitesi de azalmaktadır. Organik bileşiklerin zincir uzunluğunun artması bileşiğin karbon atomları sayısını arttırdığı için çözünürlüğünü azaltacak ve adsorpsiyonu olumlu yönde etkileyecektir. Bu kural da, Traube's kuralı olarak bilinmektedir (Gregg and Sing, 1982).

4.5.2.Adsorbatın moleküler büyüklüğü

Adsorpsiyon oranı özellikle adsorpsiyon hız sınırlayıcı adımı hücre içi taşınım olduğu durumlarda adsorbatın molekül boyutundan etkilenmektedir. Adsorbatın molekül büyüklüğünün artması, gözeneklerin içine difüzyonunu azaltmakta ve büyük moleküllü (hümkik maddeler) maddeler, küçük moleküllü maddelere (fenoller) göre daha uzun sürede adsorbe olmaktadır. Bu genelleme yalnızca belli bir kimyasal sınıf için ya da molekül serisi için geçerlidir. Farklı bir kimyasal sınıfta bulunan daha büyük moleküller küçük moleküllere göre daha hızlı adsorbe olabilmektedirler (Weber, 1972).

4.5.3.Adsorbatın geometrisi

Molekölün geometrik yapısı da adsorpsiyon üzerinde etkili olmaktadır. Adsorpsiyon derecesi –orto, -para ve –meta geometrik yapısına göre azalmaktadır (Slejko, 1985).

4.5.4.Adsorbatın iyonizasyonu

Su ve atıksulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Organik asitlerin çoğu için iyonizasyonun artması adsorpsiyonun azalmasına sebep olmaktadır. Organik bazlar için de aynı durum geçerlidir (Weber, 1972).

4.5.5.Adsorbatın polaritesi

Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural, polar bir maddenin daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Asimetrik bileşikler az ya da çok polar yapıda olabilirler. Fakat fonksiyonel grupların artması yüksek bir polariteye sebep olmaktadır.

4.6.pH

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH'ta iyonlaşma derecesini kontrol etmese bile adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Weber, 1972).

4.7.Sıcaklık

Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkimektedir. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir (Slejko, 1985).

4.8.Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbanın en önemli karakteristik özelliklerinden biri üzerine adsorplayabileceği adsorbat miktarı olarak düşünülmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. İzotermi adsorpsiyonu incelemek için en uygun gösterimlerdir.

4.8.1.Langmuir izotermi

Literatürde en çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerinden biri olan Langmuir denklemi tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon için türetilmiştir. Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır. Bu izoterm, aşağıdaki varsayımlara dayanılarak q ve C değerleri arasındaki ilişkiden türetilmiş olan bir izotermidir.

1. Adsorpsiyon yüzeyinde üniform enerjinin varlığı kabul edilmektedir.
2. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorban yüzeyinde çözünmüş moleküllerin tek bir tabakayı tamamen doygunluğa ulaştırması, adsorpsiyon enerjisinin sabit olması ve yüzeyde adsorbatın hareketinin mümkün olmadığı durum olarak ifade edilebilmektedir.

Langmuir eşitliği aşağıda verilmektedir.,

$$x / m = q_e = abC_e / (1 + bC_e)$$

$$C_e / (x / m) = C_e / q_e = 1/(ab) + (1/a) C_e$$

x =adsorplanan kirletici miktarı, (mg)

m =adsorban miktarı, (g)

$x / m = q_e$ =birim adsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı, (mg/g)

C_e =adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu, (mg/l)

a, b =deneysel sabitler, (l/mg)

a sabit değeri, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaştığı anda yüzey konsantrasyonunu ifade etmekte olup, C_e değerinin artması ile ulaşılacak maksimum q_e değerini temsil etmektedir. b sabiti ise, adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili olup, adsorpsiyon bağlarının kuvveti arttığı zaman b değeri de artış göstermektedir.

Langmuir eşitliğinin karakteristiğini belli etmek üzere boyutsuz bir R_L sabiti tanımlanmıştır (Karadağ et. al., 2006)

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_o)$$

C_o =en yüksek giriş kirletici konsantrasyonu, (mg/l)

R_L sabitinin değerlerine göre izoterm hakkında aşağıdaki yorumlar yapılabilmektedir.

$R_L > 1$ ise istenmeyen adsorpsiyon

$R_L = 1$ ise lineer adsorpsiyon

$0 < R_L < 1$ ise istenilen adsorpsiyon

$R_L = 0$ ise tersinir olmayan adsorpsiyon

4.8.2.Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, çok sayıda adsorpsiyon verisini tanımlayan, ampirik bir eşitlik olarak ifade edilmektedir. Bu denklem Langmuir eşitliğindeki b enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur, adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır (Metcalf & Eddy, 2003).

$$x / m = q_e = K_F * C_e^{1/n}$$

Bu denklemin lineerize edilmiş hali

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

K_F ve $1/n$ değerleri deneysel izoterm sabitleridir. K_F sabiti adsorbanın adsorbe edilen madde için kapasitesidir. $1/n$ ise adsorpsiyonun kuvvetidir.

x =adsorplanan kirletici miktarı, (mg)

m =adsorban miktarı, (g)

$x / m = q_e$ =birim adsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı, (mg/g)

C_e =adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu, (mg/l)

Bu parametreler, q_e ve C_e sırasıyla katı ve sıvı konsantrasyonlarını ifade etmektedir. Freundlich izotermi eşitliği içerisinde sabit K_F değeri, öncelikle adsorpsiyon kuvveti ile ilişkilidir. C_e ve $1/n$ değerlerinin sabit olması halinde K_F değerinin yüksek olması ile q_e adsorplanan miktar da yüksek olmaktadır. Sabit değerde K_F ve C_e olması halinde ise, $1/n$ değerinin küçük olması, daha güçlü adsorpsiyon bağlarının olduğunu göstermektedir. $1/n$ değerinin daha küçük olması durumunda adsorpsiyon kapasitesi C_e değerinden bağımsız olacak ve izoterm eğrisinde yatayda sabit bir seviyeye ulaşacaktır. q_e değerinin sabit olması halinde ise izoterm tersinir olmayan izoterm şeklinde ifade edilmektedir. $1/n$ değerinin çok büyük olması ile, adsorpsiyon bağları da zayıf olacaktır (Walker, 2000).

Orta konsantrasyondaki deney verileri ile Langmuir ve Freundlich uyumludur. Ancak Freundlich denklemi, Langmuir denkleminde farklı olarak çok düşük konsantrasyonlarda lineer bir adsorpsiyon ifadesine ulaşamaz. Çok yüksek konsantrasyonlarda Langmuir denklemine benzerlik gösterir. Çünkü yüzey tamamen kaplandığında $1/n$ bir limite yaklaşmak zorundadır.

4.8.3.B.E.T. yaklaşımı

Adsorbat moleküllerinin çoklu tabaka adsorpsiyonunu ifade etmek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği kullanılmaktadır. Birinci tabakanın dışındaki diğer tabakaların adsorpsiyon ısılarının adsorplanan sıvının kondansasyon ısısına eşit olduğu kabul edilmektedir (Kara, 1999).

1. Adsorpsiyon yüzeyindeki enerji üniformdur.
2. Adsorbat yüzeyde farklı tabakalar oluşturmakta ve her tabakaya ayrı olacak şekilde Langmuir eşitliği uygulanmaktadır.

Mevcut yüzeyin tamamen kaplanmasından önce farklı bir yüzeye adsorpsiyon da mümkündür ama bu durumda çok sayıda yüzey gerekmektedir (Weber,1972).

BET yaklaşımına ait eşitlik aşağıda verilmektedir.

$$x / m = q_e = B C_e (x / m)^0 / (C_s - C_e) \{ 1 + (B-1)C_e/C_s \}$$

$x / m = q_e$ =birim adsorban miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarı, (mg/g)

C_e =adsorpsiyon sonrasında veya denge halinde çözelti içerisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu, (mg/l)

C_s =adsorbatın çözelti içerisinde doygunluk konsantrasyonu, (mg/l)

B =adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti

$(x / m)^0$ = tek tabakanın adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)

4.8.4.Redlich – Peterson izotermi

Langmuir ve Freundlich izotermlerine göre daha genel bir formüle sahip olan izotermin eşitliği aşağıdaki şekilde verilmektedir (McKay, 1985).

$$x / m = q_e = (K_j C_s) / (1 + b_j C_s^\beta)$$

K_j , b_j ve β izoterm sabitleridir.

İzoterm eğrisinde sürekli bir artıştan sonra adsorpsiyonun meydana geldiği çeşitli tabakalar oluşarak izoterm eğrisi bir plato değerine ulaşır. Bu izoterm heterojen yüzeyler için denge halini ifade eder ve heterojenlik sabiti olan β değeri ile belirtilir. Düşük bir yüzeyi kaplama enerjisine sahip olup termodinamik olarak sabittir. Fakat üç izoterm sabitinin belirlenmesi zor olduğu için pratik uygulamalarda Langmuir ve Freundlich izotermi gibi kullanılmamaktadır.

4.8.5.Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri, adsorbatlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermidir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir (Şencan, 2001).

$$q_e = (RT/b) \ln (a_T C_e)$$

Verilen eşitlik lineerleştirilir ve bu eşitlikte $(RT)/b=B$ şeklinde tanımlanırsa, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

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

R =gaz sabiti, (J/mol°K), T =sıcaklık, (°K), a_T =Toth sabiti, (dm³/g)

DeneySEL adsorpsiyon verileri yukarıda verilen eşitliğe göre analiz edilirse, diğER bir ifade ile q_e , $\ln (C_e)$ 'ye karşı grafiğE geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir.

BÖLÜM 5. ZEOLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

5.1. Zeolitın Tanımı ve Tarihçesi

Zeolitın bir mineral olarak tanımlanması 1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronsdedt'ın bir bakır madeninde yeni bir mineral bulmasıyla başlamıştır. Doğal zeolitlere iki asır boyunca yalnızca volkanik kayaların boşluklarında yer alan mineral gözüyle bakılmış ve kristal yapının analizi yapılmamıştır (Mumpton, 1978). Zeolit kelimesi “zein” ve “lithos” kelimelerinin birleşmesinden oluşmuş Yunanca orijinli bir kelime olup “kaynayan taş” anlamına gelmektedir. Cronsdedt doğada bulmuş olduğu ilk zeolit minerali olan stilbit'i ısıttığında mineralden, kaynamaya benzer şekilde su köpüğü oluştuğunu görmüş ve bu nedenle zeolit ifadesini kullanmıştır. Zeolitler genel anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır. Bütün zeolitlerin bileşimi kabaca feldspata benzer ve yapılarında feldspatlar gibi SiO_4 ve AlO_4 tetraheder tabakalarının oluşturdukları zincirlerden meydana gelmektedirler (Mumpton, 1978). Bu zincirler birbirlerine aradaki sodyum, potasyum, kalsiyum ve baryum iyonlarıyla bağlanarak ortası kanal gibi açık bir yapı oluştururlar. Bu boşluklar diğer yabancı iyon ve su gibi molekülleri rahatlıkla barındırabilmektedirler. Zeolitleri farklı kılan özellik, yapılarındaki kanala benzer boşluklardır. Boşluk büyüklükleri 2 – 4.3 Å arasında olup, kanalların büyüklük ve şekilleri zeolitın kimyasal yapısı ve kompozisyonuna bağlıdır.

Zeolitler, doğal ve sentetik olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Doğada genellikle volkanik kökenli sedimanter kayalarda ve bazalt türü derinlik kayalarında çeşitli jeolojik ve iklimsel şartlarda oluşmuş olan zeolit minerallerine doğal zeolitler denir.

Laboratuar şartlarında silika ve alümina tozlarının çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ve gerektiğinde jel aktifleştirici olarak kuaterner amin bileşikler ile tespit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre, basınç vb.) ışığında hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen zeolit minerallerine sentetik zeolitler

denir (Flanigen, 1991; Ersoy, 2000). Şu ana kadar bilinen 50 adet doğal zeolit ve 200 kadar sentetik zeolit minerali vardır (Gottardi and Galli, 1985; Ersoy, 2000).

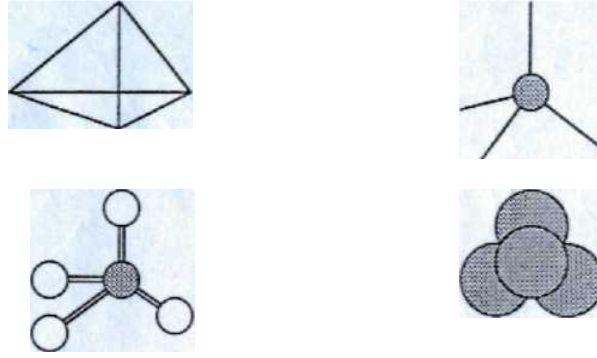
Zeolitler üzerine yapılmış çalışmaların tarihsel gelişiminde, 1840 yılında Damour zeolitinin kristal yapıda bir değişiklik olmadan tersinir olarak dehidrate olduğunu bulmuştur. J.T.Way 1845 yılında zeolitlerin amonyum tuzlarını tuttuğunu gözlemiştir ki bu ilk iyon değiştirme deneyi idi (Breck, 1983). Eichorn 1858 yılında zeolitlerin tersinir olarak iyon değiştirme özelliğine sahip olduğunu göstermiş, 1896 yılında Friedel, dehidrate zeolitinin alkollerini, Grandjen 1909 yılında dehidrate şabazitin NH_3 , hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını göstermiştir. 1925 yılında Weigel ve Steinhof suyu uçurulmuş bazı zeolitlerin, su, metanol ve etanol ile formik asit gibi küçük organik molekülleri adsorpladıklarını ancak aseton, eter ve benzen gibi büyük molekülleri içerilerine kabul etmediklerini buldular. 1927 yılında X ışınlarının, minerallerin tesbitinde kullanılmaya başlanmasından sonra 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez zeolitinin (analsim) kristal yapısı belirlenmiş, zeolit molekülleri büyüklüklerine ve şekillerine göre ayırma özelliklerinden dolayı 1932 yılında McBain tarafından moleküler elek olarak adlandırılmıştır (Yücel ve Çulfaz, 1984). Barrer 1940'lerde zeolitlerin bu moleküler elek özelliklerinden yararlanarak oksijen ve azot moleküllerinin birbirinden ayrılabilmesini ve havadan saf oksijen eldesinin mümkün olduğunu bildirmiştir (Szostak, 1989).

Zeolitlerin dünyadaki oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olarak görülmüştür. Küba, A.B.D., Rusya, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan dünyada zeolit rezervleri ve üretimi açısından önemli ülkeler arasındadır. Türkiye, zeolit rezervleri yaklaşık 50 milyar ton gibi büyük bir potansiyele sahip olan bir ülkedir. Maden Tetkik Arama'nın (M.T.A.) yaptığı çalışmalara göre Gördes-Manisa klinoptilolit yatakları bu rezervin 2 milyar ton görünür rezerv gibi önemli bir miktarını teşkil etmektedir. İçerdiği klinoptilolit oranının yüksek olması ve bor gibi istenmeyen maddelerin azlığı, bu bölgedeki hammaddeyi daha elverişli kılmaktadır (Mol, 2001).

5.2.Zeolitlerin Kristal Yapısı

Zeolitlerin kristal yapıları hakkında bilgi elde edilmesinde en mükemmel kaynak X-ışını kristal yapı analizleridir. Buna ilave olarak I.R.(infrared) absorpsiyonu, N.M.R. (nükleer magnetik rezonans) ve E.S.R. (electron spin rezonans) yöntemleri de sayılabilir (Breck, 1974).

Zeolitler üç boyutlu kristal yapıya sahip silikatlar olan tekto silikatlar grubuna dahil ve yapısında alkali (Na, K vb.) ve toprak alkali (Mg, Ca, Ba, St vb.) elementler bulunan kristal yapıda sulu alümina silikatlarıdır. Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Buna birincil yapı ünitesi (PBU:Primary Building Unit) denilmektedir (Ersoy, 2000) (Şekil 5.1). Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum atomu, köşelerde de oksijen atomları bulunur. Silisyum atomunun maksimum değerliliği (valansı) +4 olmasına rağmen her bir oksijen atomunun valansı -2'dir. Bu yüzden bir silisyum atomu kendisini çevreleyen dört oksijen atomunun ancak -4 değerliğini $[+4 + 4 (-2)]$ karşılar. Böylece her oksijenin -1 değerliği kalır ve bu da her oksijenin bağlı bulunduğu ikinci dörtyüzlü merkezindeki silisyum ile dengelenir (Özdemir, 1999). Böylece AlO_4 ve SiO_4 tetrahedralleri her bir oksijenlerini karşılıklı paylaşarak Meier (1968) tarafından ortaya konulan ve farklı sayıda AlO_4 veya SiO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini (SBU:Secondary Building Unit) (Şekil 5.2) ve kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral (8 yüzlü) vb. gibi polihedralleri (çok yüzlüleri) oluştururlar. Bu polihedraller ve ikincil yapı birimleri üç boyutta ve farklı şekillerde birleşip farklı çap ve boyutlarda kanallar veya oyuklar meydana getirerek zeolit kristallerinin nihai yapısını oluştururlar (Breck, 1974). Bünyedeki değişebilir katyonlar ve su molekülleri bu kanal ve boşluklarda bulunur. Kanallar ve gözeneklere ait ağ ile kafes yapısının çok belirgin olması minerale çok geniş bir yüzey alanı verir. Öyle ki yarım kilo zeolit tozu bir futbol sahasıyla aynı yüzeye sahiptir.



Şekil 5.1: Zeolitlerde temel yapı (PBU) olan TO_4 (T:Si veya Al, O:Oksijen) tetrahedrallerinin farklı şekillerde gösterimi.(Şekil merkezinde silisyum veya alüminyum atomu, köşelerde ise oksijen atomları yer alır.)

Alüminyum ve silisyum atomları boyut olarak birbirlerine çok yakın oldukları için silisyum atomunun yerine alüminyum atomu geçebilir. Bu durumda alüminosilikat iskeletinde pozitif yük eksikliği görülür veya diğer bir deyişle negatif yük fazlalığı oluşur. Çünkü alüminyum atomunun maksimum değerliliği +3'tür. Pozitif yük dengesi, zeolit etrafını saran çözültiden çekilen ve zeolit iskeletine elektriksel çekimle bağlanan pozitif yüklü iyonlar (katyonlar) vasıtasıyla sağlanır. Zeolitlerde daha çok görülen yük dengeleyici katyonlar Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} 'dir. Yük dengeleyici katyonlar değişebilir katyonlar olarak adlandırılır çünkü zeoliti ıslatan suyun kompozisyonuna bağlı olarak çözelti içindeki katyonlar ile yer değiştirebilirler. Değişebilir katyonlar zeolit tarafından aynı kuvvetle tutunmazlar. Çok değerlikli (örneğin, iki değerlikli Ca^{+2} gibi) katyonlar, tek değerlikli (örneğin, Na^+ gibi) katyonlara göre daha sıkıca tutunurlar. Zeolitin kristal yapısındaki en küçük birim hücrenin kimyasal formülü Breck (1974) tarafından $M_{x/n}[(AlO_2)_x (SiO_2)_y].wH_2O$ olarak ifade edilmiştir. Burada M, n valanslı katyonu, w birim hücredeki su moleküllerinin sayısını belirtir ve y/x oranı ise kristal yapıya bağlı olarak genellikle 1-5 arasında değişir. Yüksek silika içerikli zeolitlerde bu oran 10-100 arasındadır (Flanigen, 1991). Birim hücredeki toplam tetrahedral sayısı x+y kadardır. Formülde büyük parantez ile gösterilen ifade kristal yapının esas kısmını oluşturmakta olup yapıdaki diğer bileşenler minerallere göre değişir (Ersay, 2000).

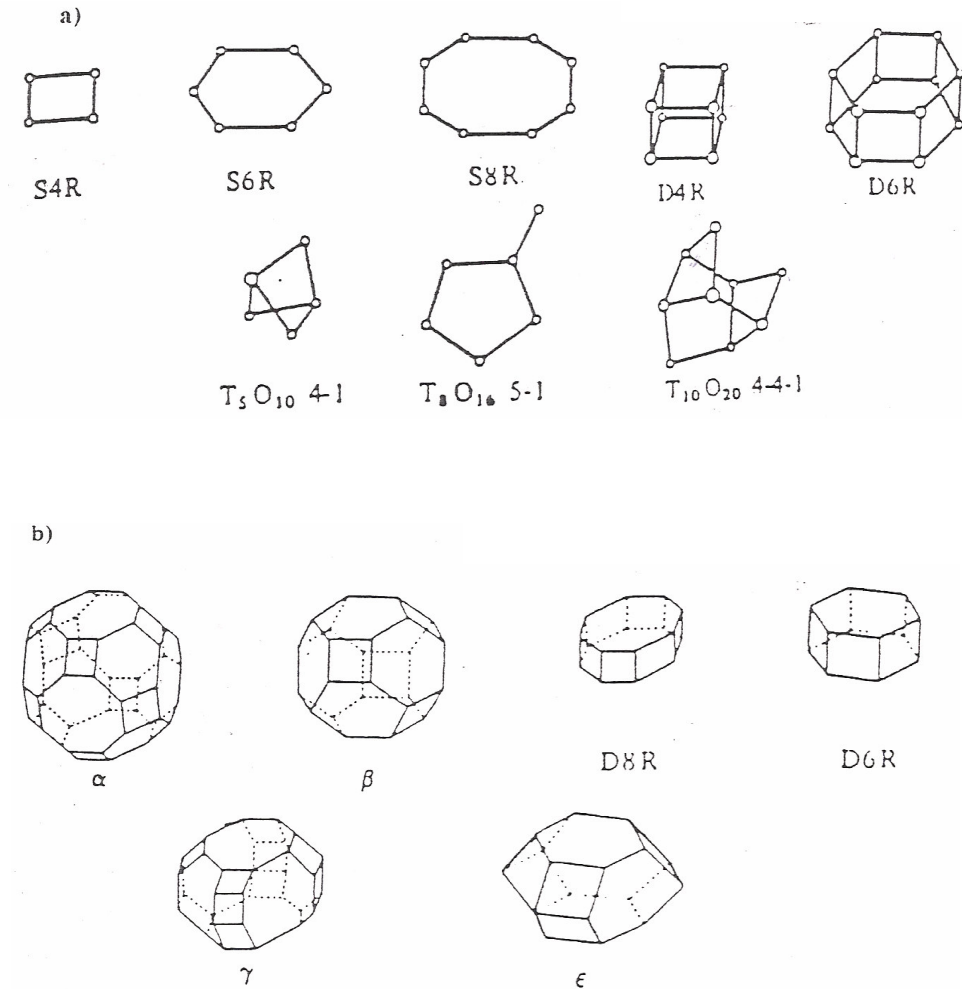
Zeolitlerin sınıflandırılması konusunda ilk çalışmalar Bragg tarafından yapılmış olup aşağıda verilmiştir. Bu sınıflandırma 1970 yılına kadar geçerliliğini korumuştur. Bragg'a göre zeolitlerin ilk sınıflandırma şekli;

A. Üç boyutlu yapıya sahip mineraller

Analim, şabazit, gmelinit, harmotom, levinit, mordenit

B. Tabakalı yapıda olanlar (alümina silikat tabakaları zayıf bağlara sahiptir)

Epistilbit, höylandit, stilbit



Şekil 5.2: Zeolit yapısını oluşturan a) ikincil yapı birimleri (SBU) ve b) bazı polihedraller (çok yüzlüler) (Meier, 1968). Şekillerin köşe noktaları Al, Si tetrahedralini, çizgiler oksijen bağlarını temsil eder, S:Single (tekli), D:Double (çiftli), R:ring (halka), α:26 yüzeyli, β:14 yüzeyli, γ:18 yüzeyli, ε:11 yüzeyli

C. Fiber yapılı olanlar (zincirler zayıf bağlıdır)

Edingtonit, mezolit, natrolit, skolesit, tomsonit

D. Sınıflandırılmamış mineraller

Brewsiterit, fajusit, gismondin, lömontit, filipsit

Daha sonra Breck, Meier (1968)'in tanımladığı ikincil yapı birimlerine göre kapsamlı bir sınıflandırma yapmıştır. Günümüzde en çok kullanılan sınıflandırma şekli Breck'in yapısal ve fizikokimyasal özellikleri esas alarak ikincil yapı birimine göre yapmış olduğu bu sınıflandırmadır. Breck'e göre zeolitler ikincil yapı birimleri esas alınarak yedi ana gruba ayrılır (DPT, 1996). Bunun haricinde daha dar anlamda zeolitleri kanal açıklıklarına göre (dar, orta ve geniş kanallı) ve Si/Al oranlarına göre (düşük, orta ve yüksek silikalı) de sınıflandırmak mümkündür.

5.2.1.Kristal yapıdaki kanallar ve boşluklar

Zeolitlerin en önemli iki özelliğinden biri kristal yapıda varolan ve homojen bir yapı sergileyen kanallarıdır. Kristal yapıdaki bu kanallar esas itibarıyla farklı sayılarda SiO_4 ve AlO_4 tetrahedrallerinin halka şeklinde bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Kanal açıklıklarının boyutları halkadaki tetrahedral sayısı ile belirlenir (Breck, 1974). 4, 5 ya da 6 halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama özellikleri bakımından pek önem taşımazlar çünkü boyutları çok küçüktür ve ancak H_2O gibi küçük moleküller bu pencerelerden geçebilir. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ve 12'li halkalardır. Zeolitin moleküler elek özelliği de yine bu halkalar sayesinde gerçekleşmektedir. Zeolitlerdeki bu kanal ve oyukların toplam hacmi %30-50 arasındadır. Breck (1974) ve Barrer'e (1978) göre zeolitlerde bir yönlü kanal sistemi (örnek; analim) iki boyutlu kanal sistemi (örnek; mordenit) ve üç boyutlu kanal sistemi (örnek; ofretit) olmak üzere üç tip kanal sistemi vardır.

5.2.2.Kristal yapıdaki katyonlar ve zeolitik su ve yapısal oksijen konumları ile Si/Al oranı

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden bir diğeri ise sahip oldukları değişebilir katyonlardır. Zeolitlerde iyon değiştirme mekanizması bu katyonlarla

gerçekleşmektedir. Alkali (K^+ , Na^+ ve Li^+) ve toprak alkali (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} ve Sr^{+2}) katyonlar, kristal yapıdaki AlO_4 tetrahedrallerinden kaynaklanan negatif yükleri dengelemek ve sistemin serbest enerjisini minimize etmek için zeolit kanal ve boşluklarının bir kısmına veya tamamına yerleşirler. Katyonların yapı içerisindeki dağılımı katyon tipine (polar, apolar, iyon çapı vb.), sıcaklığa ve zeolitlerin hidrate ve dehidrate durumuna bağlıdır. Ayrıca yapıdaki Si/Al oranı da bu dağılımı etkileyebilmektedir (Barrer, 1978).

Su molekülleri anyonik karakterli kristal yapıya genellikle hidrojen bağı ile bağlı olup, aynı zamanda diğer su molekülleri ve yapısal oksijenler arasında köprü oluşturur. Ayrıca kristal yapı ve katyonlar arasındaki iyon-dipol etkileşiminde önemli rol oynarlar. Zeolitler, zeolitik sularını kuvvetli ve zayıf bağlı olma durumuna göre 200-350°C arasında yapıdan uzaklaştırır ve tekrar oda sıcaklığına getirildiğinde de kaybettiği su miktarını geri alır. Su molekülleri arasındaki mesafe kristal yapı içerisinde farklı kenarlarda farklılık gösterir. Mesafe ne kadar küçük olursa su molekülleri arasındaki bağ o kadar kuvvetli demektir. Ayrıca yapısal oksijenler arasındaki uzaklıklar da hem yapıdaki Si/Al oranına göre ve hem de yapı içerisindeki farklı yerlere göre değişmektedir. Si/Al oranı arttıkça yapısal oksijenler arasındaki uzaklık azalmakta yani bağ kuvveti artmaktadır (Barrer, 1978).

Flanigen (1991)'e göre zeolitler Si/Al oranına göre kabaca, düşük Si/Al oranındaki zeolitler (örnek; zeolit-A, zeolit-X), orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler (örnek; erionit, klinoptilolit, mordenit, şabazit, zeolit-Y, zeolit-L, omega) ve yüksek Si/Al oranındaki zeolitler (örnek; ZSM-5, termokimyasal olarak modifiye edilmiş erionit) olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmadaki düşük Si/Al oranına sahip zeolitler en yüksek katyon miktarına sahiptir. Ayrıca düşük ve orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler hidrofilik özellik gösterirken, yüksek Si/Al oranındaki zeolitler hidrofobik özelliğe sahiptirler. Hidrofilik özellikteki zeolitlerle organikler (doğal gaz vb.) içerisinde suyu ayırmak mümkün olurken hidrofobik özellikteki zeolitlerle organik bileşikler sudan ayırmak mümkündür (Flanigen, 1991). Zeolitlerde Si/Al oranı azaldıkça asite karşı direnci azalmaktadır. Çünkü yapıdaki alüminyum atomları asitle muamele sırasında yapıyı terk etmektedir (Barrer and Makki, 1964). Ayrıca Si/Al oranının artması termal dayanımı artırır fakat iyon değişimi kapasitesini ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Çünkü

yapı içerisinde Al atomu ne kadar az olursa bundan kaynaklanacak negatif yük miktarında az olacak ve dolayısıyla bunu dengelemek için daha az sayıda katyon gerekecektir.

5.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması

5.3.1. Doğal zeolitler

Zeolitler tortul kayalarda genellikle kil mineralleri, kuvars, kalsit ve dolomit ile bulunurken tüfler içerisinde de, kuvars ve feldspatlar ile birlikte gözlenir. Ancak tortullar içerisindeki zeolitler, diğer minerallerden ayırt edilmezler. Bu sebeble kayacın görünümüne önemli bir farklılık getirmezler (Esenli, 1986). Bugün filipsit mineralinin yerkabuğunda en çok bulunan minerallerden biri olduğuna inanılmaktadır (Breck, 1974). Farklı jeolojik çevrelerde 50 kadar doğal zeolit minerali mevcut olup, bunların en önemlileri; analsim, şabazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, ferrierit, höylendit, lömontit ve filipsittir (Mumpton, 1973). Ticari bakımdan önemli bazı doğal zeolitlerin bir kısım özellikleri ve genel anlamda uygulamaları Tablo 5.1’de verilmiştir (Ersoy, 2000).

Tablo 5.1: Bazı doğal zeolitlerin özellikleri ve genel anlamda uygulama alanları

Zeolit	Kanal tipi	En büyük kanalın açıklığı (Å)	Boşluk hacmi (%)	İyon değiştirme kapasitesi meq/gr	En önemli uygulama alanları
Analsim	6’lı halkalı	2.8 x 3.5	18	2.6	İyon değiştirici
Klinoptilolit	10’lu halkalı	7.2 x 4.4	34	2.16-5.3	İyon değiştirici, Adsorban
Şabazit	8’li halkalı	4.1 x 3.7	47	1.4-2.8	Adsorban, İyon değiştirici
Erionit	8’li halkalı	5.2 x 3.6	35	3-4	Adsorban, İyon değiştirici
Ferrierit	10’lu halkalı	5.4 x 4.2	28	3.2-6.2	Adsorban, İyon değiştirici
Mordenit	12’li halkalı	7 x 6.7	31	4.4-5.5	Adsorban
Filipsit	8’li halkalı	2.8 x 4.8	28	1.3-2.9	Adsorban, İyon değiştirici

5.3.1.1.Doğal zeolitlerin yapısı

Zeolit olarak bilinen alüminosilikatlar oksijen atomunun komşu tetrahedra ile paylaşıldığı üç boyutlu bir SiO_4 tetrahedra ağ yapısından oluşan kafes biçimindeki kristalen yapılardır. Doğal zeolitler; $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ampirik formülüyle gösterilirler. Bu formülde, n, M katyonunun değerliğini, x, 2 ile 10 arasında değişen bir rakamı, y ise 2 ile 7 arasında değişen bir rakamı ifade eder (Özdemir, 1999).

5.3.1.2.Doğal zeolitlerin oluşumu

Zeolit oluşumu konusunda varılan genel sonuç, kapalı, tuzlu-alkalin bir göl ortamının bulunmasıdır. Özellikle analsim, klinoptilolit, şabazit, filipsit, erionit ve mordenitin oluşumu için bu ortamının oldukça uygun olduğu kanısına varılmıştır. Volkanizma ve kapalı hidrografik ortamlar zeolit oluşumu için birbirini tamamlayan iki önemli faktördür. Volkanizma çeşitli camsal malzemeyi oluşturur. Buharlaştırmanın ve çökelmenin hızlı olduğu kapalı hidrografik ortamlar ise tuz ve alkalin sıvılarını meydana getirir. Volkanik malzeme ile tuzlu-alkalin çözeltilerin birleşimi zeolitleşme için idealdir (Özdemir, 1999). Eğer bir genelleme yapılması gerekirse doğal zeolitler oluşum ortamları ve jeolojik yapı türlerine göre altı grupta toplanabilir (Esenli 1986; Sarıoğlu, 1983).

1. Tuzlu-alkali göl oluşumları
2. Tuzlu-alkalin topraklar veya yüzeysel birikimler
3. Deniz dibi tortulları
4. Açık hidrolojik sistem birikimleri
5. Hidrotermal bozunma ortamı
6. Gömülme diyajenezi ve metamorfizması

Analsim, şabazit, erionit ve filipsit depozitleri kapalı veya tuzlu alkali hidrojenik sistemleri iken, klinoptilolit ve mordenit depozitleri tatlı su hidrojenik sistemleridir. Karakteristik olarak zeolit minerallerinin kompoze olduğu tüf yatakları sarımsı kahverenginden beyaza doğru değişmektedir (Edson, 1977). Doğal zeolit ürünlerinden faydalanmanın birçok avantajı, bu ürünlerin uniform partikül büyüklüğü, saflık, kararlılık, parlaklık, düşük demir içeriği, uniform katyon değişimi

ve adsorpsiyon kapasitesi ile düşük fiyat gibi özelliklerinden ortaya çıkmaktadır (Flanigen, 1975).

5.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitler son çeyrek asırda önem kazanmalarına karşın, gerçekte onların kullanımı milattan önceki devirlere kadar uzanır. Özellikle zeolit içeren tüfler hafif, dayanıklı ve kolaylıkla kesilip işlenebilir olduklarından yapı malzemesi olarak kullanılmışlardır. Meksika’da 4000 yıl önce yapılan tapınak ve piramitler, Japonya’daki Buda Heykelleri ve Türkiye’deki Kapadokya bunun en mükemmel örnekleridir (Özdemir, 1999). Ayrıca Güney Meksika’da birçok bina, Napoli kentinin hemen tüm binaları, klinoptilolit, şabazit, filipsit ve mordenit gibi zeolit minerallerini içeren tüflerden yapılmıştır. Yine Napoli yakınlarındaki zeolitik tüfler Romalılar tarafından pozzolan çimentosu yapımında kullanılmıştır (Tortop, 1996). İlerleyen teknoloji ile beraber, zeolitler üzerinde yapılan araştırmalar artmış ve önemli özellikleri ortaya çıkarılmıştır. Mumpton (1978), zeolit materyalinden ne şekilde ve hangi alanlarda yararlanılabileceği ile ilgili olarak öncelikle, zeolit materyalinin karakterizasyonunun belirlenmesi gerektiğini bildirmiştir. Söz konusu materyalin karakterizasyonunun belirlenmesinde şu kriterler göz önünde bulundurulmalıdır;

- Zeolit mineral türleri
- Mevcut zeolit türlerinin isimleri ve bulundukları yerler
- Depozitlerin lokalize olduğu yerler
- Zeolit materyalinin partikül büyüklüğü
- Zeolit materyalinin mineralojik kompozisyonu
- Zeolit materyalinin kimyasal kompozisyonu
- Zeolit materyalinin homojenitesi
- Zeolit kristal büyüklüğü
- Katyon değişim kapasitesi ve adsorpsiyon özelliği
- Modifiye edilmiş diğer özelliklerinin tanınması

Zeolitlerin başlıca kullanım alanları olan iyon değişikliği yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağılı elek yapısı, silis içeriğı, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı, zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmasına neden olmuştur. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen zeolitlerin bu özelliklerinden yararlanılan alanlar özet olarak beş bölümde toplanabilir:

- Tarım ve Hayvancılık
- Kirlilik Kontrolü
- Enerji
- Madencilik ve Metalurji
- Diğer Kullanım Alanları

5.5.Türkiye’deki Zeolit Yatakları ve Zeolit Üretimi

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950’lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görölmüştür. Küba, ABD, Rusya, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan dünya zeolit rezervleri açısından önemli ölkeler arasındadır. 1997 yılı verilerine göre dünyadaki doğal zeolit üretiminin yıllık 3 milyon tondan fazla olduğu ifade edilmektedir (Virta, 1998; Griffiths, 1987). Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volcano tortul oluşumlarının gözlenebildiğı ölkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır. (Çetinel ve diğ., 1996). Türkiye’de detaylı rezerv etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir (Özdemir, 1999). Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise Türkiye’nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ölkemiz

genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (Ersoy, 2000).

Ülkemizde zeolit üretimi yapan iki özel şirket ve bir de devlet kuruluşu vardır. Bunlardan devlet kuruluşu olan Etibank Bigadiç Koleanit İşletmesi kendi işletme sınırları içerisinde alttaki boratlı birimler üzerinde bulunan zeolitli tüfleri dekapaj sırasında alarak Balıkesir ve Söke’de bulunan çimento fabrikalarına satmaktadır (Çetinel ve diğ., 1996). Özel şirketler ise Gördes’de klinoptilolit yataklarını işleten İNCAL Biyoteknoloji Madencilik Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti. ve ENLİ Madencilik Ltd. Şti.’dir.

6. MATERYAL VE METOD

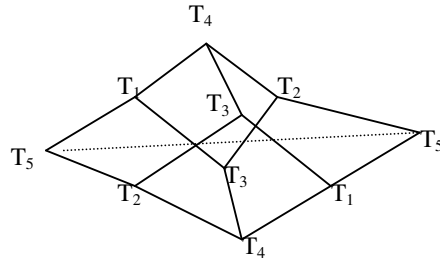
6.1. Deneylerde Kullanılan Zeolit (Klinoptilolit) Özellikleri

Deneyisel çalışmalarda halen dünyada ve Türkiye’de rezerv olarak en bol olan doğal zeolit minerallerinden klinoptilolit kullanılmıştır. Klinoptilolit, yüzeye yakın ve düzenli bir yataklanmaya sahip olması, düşük maliyetli madencilik faaliyetleriyle işletilebilen rezervler şeklinde ortaya çıkması ve sahip olduğu üstün özellikleri ile (yüksek iyon değiştirme kapasitesi, adsorptif özelliği vb.) en fazla araştırma konusu olmuş bir mineraldir.

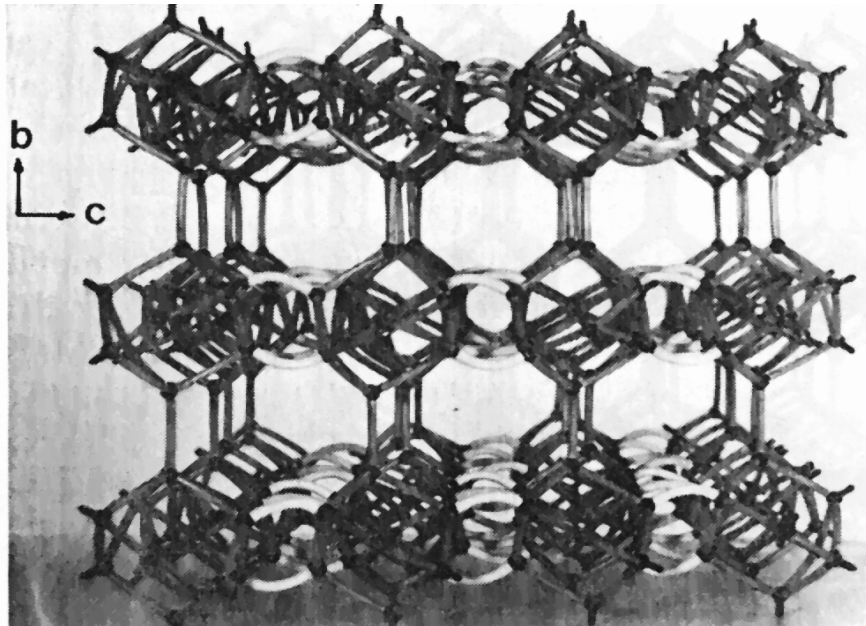
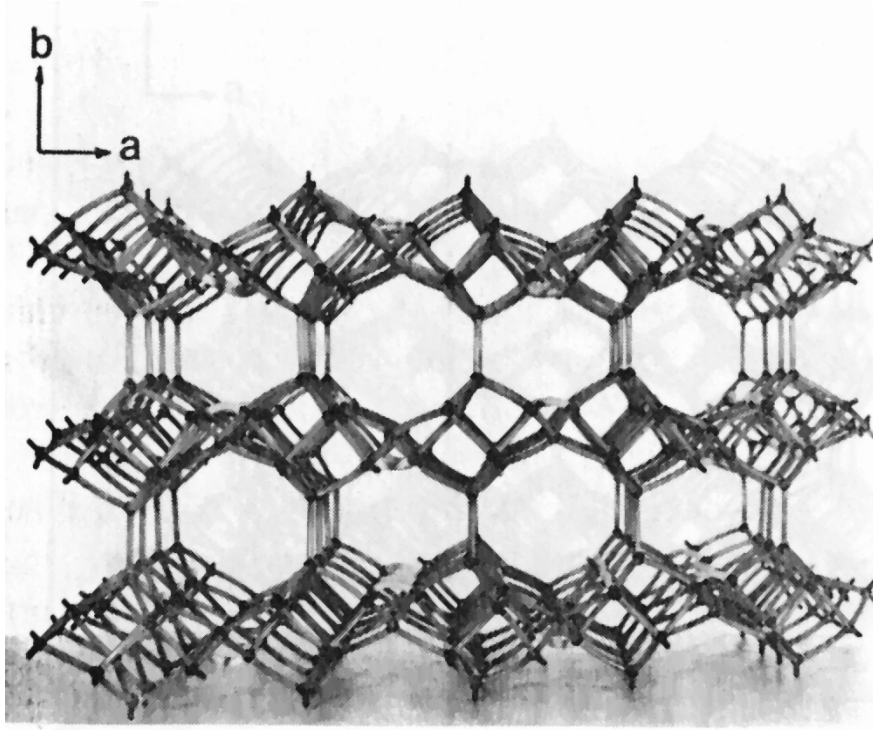
6.1.1. Klinoptilolit kristal yapısı ve katyonların yerleşimi

Breck (1974)’e göre klinoptilolit birim hücre formülü $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$, Gottardi and Galli (1985)’ye göre ise $(\text{Na},\text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}].20.\text{H}_2\text{O}$ ’dur. İki formül arasındaki fark yapıdaki su molekülü miktarından kaynaklanmaktadır. Klinoptilolit 7 gruba ayrılan zeolitler içerisinde yedincisi olan höylandit (kompleks 4-4-1) grubuna dahil bir doğal zeolit mineralidir. Yapıda sodyumdan başka en çok bulunan diğer katyonlar Ca, K ve Mg’dur. Kristal yapıda temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralleri birleşerek ikincil yapı birimi (SBU) diye ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturur (Şekil 6.1). Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesi ile sekizli (8 adet $\text{TO}_4 = \text{SiO}_4$ veya AlO_4 tetrahedrali içeren) ve onlu (10 adet TO_4 tetrahedrali içeren) halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri) meydana gelir ve böylece klinoptilolit kristal yapısı tamamlanmış olur. Merkle and Slaughter (1968) ile Alberti (1975), Şekil 6.2’de model görüntüsü verilen klinoptilolit kanal yapılarını (yönlerini ve boyutlarını) ortaya koymuşlardır. Buna göre onlu halkalı A kanalı ve sekizli halkalı “B” kanalı birbirlerine ve c eksenine paralel olup sekizli halkalı C kanalı ise a eksenine paralel ve A ve B kanalları ile kesişmektedir. Kristal yapıdaki toplam boşluk hacmi %34 olup Si/Al oranı ise 2.7-5.3 arasındadır (Breck, 1974; Mumpton, 1978).

Yapıda yer alan her bir AlO_4 tetrahedrali bünyeye negatif bir yük kazandırmakta olup bu negatiflik kanallara yerleşen bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenir. Katyonların yerleşim yerleri Koyama and Takeuchi (1977) ve Sugiyama and Takeuchi (1986) tarafından incelenip ortaya çıkartılmıştır. Klinoptilolitin yapısında M1, M2, M3 ve M4 olarak ifade edilen farklı katyon konumları bulunmaktadır. Burada c eksenine paralel A kanalında M1 pozisyonunda yer alan katyon 5 su molekülü ve 2 T oksijeni ile çevrilidir. Yine c eksenine paralel B kanalında M2 pozisyonundaki katyon ise yine 5 su molekülü ve 2 T oksijeni ile koordine olmuştur. A ve B kanalları ile C kanalının kesişiminde bulunan M1 ve M2 pozisyonları K^+ iyonundan daha küçük çaplı olan Na^+ ve Ca^{+2} iyonları tarafından işgal edilirler. M3 pozisyonu ise K^+ tarafından işgal edilmekte ve a eksenine paralel olan C kanalının merkezinde olup 6 oksijen atomu ve 3 su molekülü ile çevrilidir. A kanalının simetri merkezinde bulunan M4 konumu ise diğer konumlara göre işgal edilme olasılığı daha düşük olup Mg^{+2} iyonu tarafından işgal edilmektedir ve 6 su molekülü ile çevrilidir.



Şekil 6.1: Klinoptilolitin kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlantısı (Mortier and Pearce, 1981).



Şekil 6.2: Klinoptilolit kristal yapısının modellenmiş görünümü (Ackley and Yang, 1991).

6.1.2. Klinoptilolit'in kristalografik ve optik özellikleri

Klinoptilolit'in birim hücre parametreleri $(\text{Na,K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ formülü için $a:17.62\text{\AA}$, $b:17.91\text{\AA}$, $c:7.39\text{\AA}$ ve $\beta:116.267^\circ$ olup monoklinik sistemde kristallenir. 010 düzleminde mükemmel dilimlenme özelliğine sahiptir. Mohs sertliği 3.5-4 civarında olup renksiz veya briket kırmızısı rengindedir (Gottardi and Galli, 1985).

6.1.3. Klinoptilolit'in termal özellikleri

Klinoptilolit bünyesindeki su içeriği maksimum %27'ye kadar çıkmakta olup (Carey and Bish, 1997) bu su molekülleri yapıda üç tipte bulunmaktadır. Birinci tip su molekülleri tane yüzeylerindeki yüzey sularıdır ki bunlar 75°C civarında ortamdan uzaklaşmaktadır. Diğerleri ise zayıf bağlı zeolitik su ve sıkı bağlı zeolitik su molekülleridir (Knowlton et. al., 1981; Channon et. al., 1995). Zayıf bağlı zeolitik su molekülleri onlu halkalı A kanalındaki M1 konumunda yer alan Na iyonuna bağlı su molekülleridir ve 175°C civarında yapıdan uzaklaşır. Kuvvetli bağlı olanlar ise sekizli halkalı B kanalındaki M2 konumunda yer alan Ca iyonuna bağlı su molekülleri ile yine sekizli halkalı C kanalındaki M3 konumunda yer alan K iyonuna bağlı su molekülleridir. Kuvvetli bağlı bu su moleküllerinin büyük bir kısmı 300°C civarında yapıdan uzaklaşmaktadır (Armbruster and Gunter, 1991). Klinoptilolit bünyesinden suyun uzaklaştırılması ile birim hücredeki hacim azalması katyon tipine bağlı olarak %1.6-8.4 arasında değişmektedir (Bish, 1984). En küçük hacim azalması ise potasyumlu klinoptilolitte meydana gelmektedir. Isıl işlem sonucu klinoptilolitte meydana gelen hacimsel değişim doğal halde daha geniş olan kanal açıklıkları su moleküllerinin yapıdan uzaklaşmasıyla yassılaşmaktadır. Klinoptilolit'in kristal yapısı bu küçük değişimlerin haricinde 750°C 'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir.

6.1.4. Deneylerde kullanılan zeolit'in (klinoptilolit) kimyasal analizi

Deneylerde adsorban malzeme olarak, Manisa Gördes yöresine ait, İncal Madencilik Ltd. Şti. ve Enli Madencilik Ltd. Şti. firmalarından granül halde temin edilen, zeolit (klinoptilolit) minerali kullanılmıştır. Sürekli sistem (kolonda) ve kesikli sistemdeki (batch) adsorpsiyon deneylerinde kullanılan zeolit numunelerinden sabit miktarlar alınmış ve tane boyutları $-1 + 0.5\text{ mm}$ (35 – 18 mesh) arasında tutulmuştur. İncal Madencilik'den temin edilen zeolit'in saflığı %92-96 ve doğal pH'ı 7-7.65 olup kimyasal analizi Tablo 6.1.'de verilmektedir. Enli Madencilik'ten elde edilen zeolit'in

kimyasal analizi ise Tablo 6.2.'de verilmiştir (Atun and Bodur, 2002). Zeolitlerin kimyasal analiz sonuçlarına göre, SiO_2 ve Al_2O_3 'un zeolitler içerisinde iki ana bileşeni oluşturduğu belirlenmiştir.

Tablo 6.1: İncal zeolitinin kimyasal analiz sonuçları.

Bileşenler	Zeolit İçeriği (% ağırlık olarak)
SiO_2	70.5
CaO	2.90
K_2O	1.75
SO_3	-
Al_2O_3	13.5
MgO	1.20
TiO_2	0.05
P_2O_5	0.05
Fe_2O_3	1.10
Na_2O	0.4
*K.K.	9.55

*K.K. Kızdırma kaybı

Tablo 6.2: Enli zeolitinin kimyasal analiz sonuçları (Atun and Bodur, 2002)

Bileşenler	Zeolit İçeriği (% ağırlık olarak)
SiO_2	74.7
CaO	2.76
K_2O	5.25
SO_3	-
Al_2O_3	13.70
MgO	0.69
TiO_2	0.15
Fe_2O_3	1.45
Na_2O	1.07

6.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Analizler

6.2.1. Hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB)

Yüzey aktif maddeler (YAM) veya sürfaktanlarla ilgili modern kavram, sabunları, deterjanları, emülsifiyanları, ıslatıcı maddeleri ve girme (penetrasyon) maddelerini kapsamaktadır. Bütün bu maddeler, birbirleriyle temasta olan iki faz arasındaki

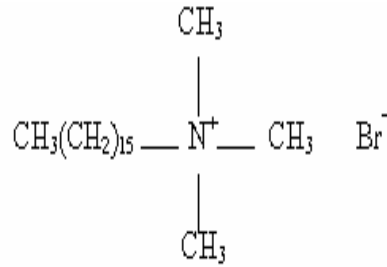
yüzey tabakasının özelliklerini değiştirerek, aktifliklerini sürdürürler. Yüzey aktif maddelerin pek çoğu, molekülün bir ucunda suyu çeken (hidrofilik) ve diğer ucunda suyu iten (hidrofobik) bir grup bulundurlar. Yüzey aktif maddelerinin hidrofobik kısmı genelde 8-18 karbon içeren düz veya az dallanmış zincirdir, bazı hallerde zincirdeki bazı karbon atomlarının yerine benzen halkası geçmiştir. Yüzey aktif maddenin içerdiği hidrofilik grup çok farklı olabilir. Hidrofilik grubun yapısına göre yüzey aktif maddeler; anyonik, katyonik, iç tuz, yarı polar ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler olmak üzere sınıflandırılabilir (Brownawell et. al., 1990). Katyonik yüzey aktif maddeler başlıca deterjan katkı maddesi, tekstilde kumaş yumuşatıcısı, tarımda bitki ilaçları yapımında, boya sanayinde, kozmetik ve kimya sanayinde emülsiyede edici madde olarak, maden ve kimya tesislerinde flotasyon reaktifi olarak ve sentetik zeolit üretiminde jel aktifleştirici olarak kullanılmaktadır (Flanigen, 1991; Ersoy, 2000).

Organo-klinoptilolit (OK) terimi literatürde ilk defa 1990'lı yıllarda organokiller ve organo-zeolitler terimlerinden sonra kullanılmaya başlanmış olup, esasen organik esaslı bileşiklerin (özellikle katyonik yüzey aktif maddelerin) klinoptilolit üzerine adsorplanarak yüzeyinin modifiye edilmesi yani yüzey özelliklerinin değiştirilmesi (hidrofil olan yüzeyin hidrofob hale getirilmesi) demektir (Ersoy, 2000).

Doğal zeolitler kristal yapılarında negatif yüke sahip olup, bu sayede katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilebilirler (Li ve Bowman, 2001a; 2001b). Killer ve zeeolitler gibi doğal materyallerin yüzey özelliklerini değiştirmek için çeşitli katyonik yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Bu maddelerden en fazla kullanılanları HDTMA veya HTAB (Hexadecyl trimethyl ammonium bromide)'dir (Chiacci et. al., 2004; Sullivan et. al., 1998; Kuleyin ve Karakuş, 2003). Bunun dışında BDTA (Benzyl tetra decyl ammonium chloride), TMA (Tetra methly ammonium chloride), HDBDMA (Hexadecyl benzyl dimethyl ammonium chloride), DDDMA (Diocto decyl dimethyl ammonium brobide), BTMA (Benzyl trimethyl ammonium), PTMA (Phenyl trimethyl ammonium), THA (Tetra heptyl ammonium) gibi yüzey aktif maddeler de kullanılmaktadır (El-Nahhal and Safi, 2004; Dentel et. al., 1998; Koh and Dixon, 2001). Katyonik yüzey aktif maddelerin, özellikle kil ve benzeri adsorbanların adsorptif yeteneğini arttırmada yani killerin ve zeolitlerin

modifiye edilerek organo-killerin ve organo-zeolitlerin oluşturulmasında en çok kullanılan türünü kuaterner aminler oluşturmaktadır.

Deneylerde bir kuaterner amin bileşiği olan HTAB (Hegzadesil trimetil amonyum bromür) klinoptilolitin (zeolit) yüzeyinin modifiye edilmesi için kullanılmıştır. Merck isimli firmadan temin edilen HTAB, yüzde 99'luk saflık derecesine sahip olup, moleküler ağırlığı 364.46 g'dır. HTAB'ın kapalı formülü ($C_{19}H_{42}BrN$) olup, açık formülü ise Şekil 6.3'de gösterilmektedir.

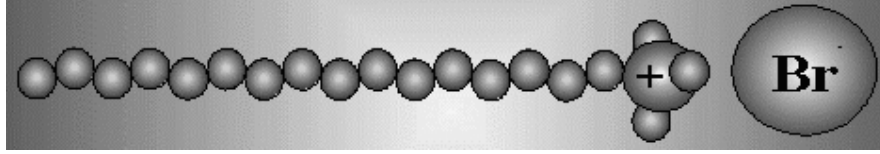


Şekil 6.3: HTAB'ın açık formülü

HTAB uzun zincirli (16 karbon zincirli) (Şekil 6.4) katyonik bir yüzey aktif maddedir ve sürekli pozitif yüke sahiptir. Zeolit ile temas ettirildiğinde zeolit kristalinin dış yüzeyindeki inorganik katyonlarla seçici olarak yer değiştirir ve anyon değiştirme özellikleri ile birlikte çift tabakalı yüzey aktif madde formu oluşur. Bu form organik bileşiklerin çözünmeye meyilli olduğu çözücü benzeri bir ortam da yaratmaktadır. Sonuçta oluşan modifiye zeolit anyonların, katyonların ve non-polar organik moleküllerin su ortamından hızlı bir şekilde sorpsiyonunu yapabilecektir.

Kuaterner amin bileşiklerinin sorpsiyonu zeolitın dış yüzeyinin kimyasını önemli derecede değiştirdiğinden, zeolitın organik karbon içeriği ağırlıkça %5 oranında artmaktadır. Organik bakımdan zengin yüzey tabakası da klorlu solventler ve benzin bileşikleri gibi non-polar organik maddelerin sorpsiyonu için uygun ortam sağlamaktadır. Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit, suda ve agresif kimyasallarda çözünmez. Aktif karbon ve iyon değiştirici reçinelerle kıyaslandığında ucuz maliyettedir (çoğu yüzey aktif madde maliyeti olmak üzere ton başına 450 \$). Modifiye zeolit özellikle mükemmel hidrolik özelliklerinden dolayı kesikli veya

kolon uygulamalarında atıksu arıtımı için ideal bir materyaldir (Li and Bowman 2001a, 2001b; Sullivan et. al., 1998).



Şekil 6.4: 16 karbon zincirli yüzey aktif madde HTAB'ın gösterimi

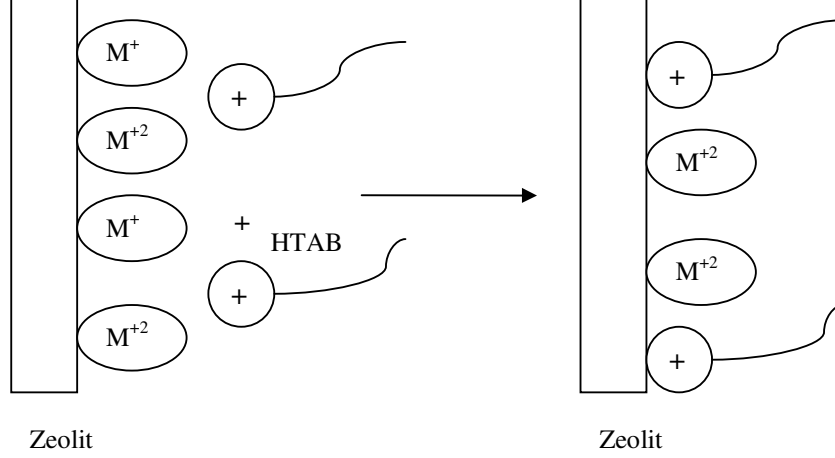
6.2.1.1.HTAB'ın zeolit (klinoptilolit) üzerine adsorpsiyon mekanizması

Şekil 6.5'den de görüldüğü gibi, HTAB'ın klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu, ağırlıklı olarak iyon değiştirme ve hidrofobik (zincir-zincir) etkileşim mekanizması ve daha az oranda elektrostatik etkileşim mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. Yani HTAB'ın klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu hem kimyasal (iyon değiştirme mekanizması) ve hem de fiziksel (hidrofobik ve elektrostatik etkileşim mekanizması) adsorpsiyonu karşılamaktadır.

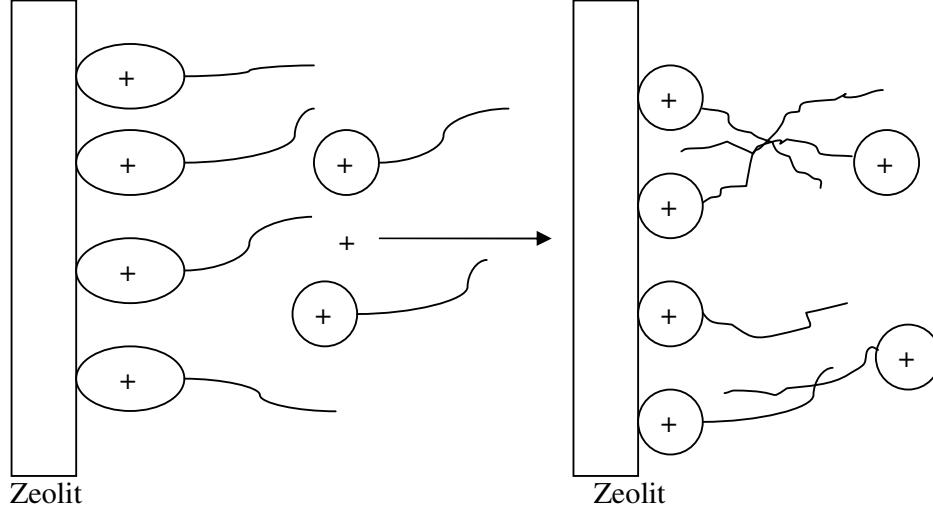
- İyon değiştirme mekanizması; çözeltilerde bulunan yüzey aktif maddenin (HTAB) pozitif şarjlı organik katyonları ($R(CH_3)_3N^+$) ile klinoptilolit dış yüzey alanında bulunan değişebilir özellikteki katyonlar (Na^+ , Ca^{++} , K^+ ve Mg^{++}) ile yer değiştirmesi ile gerçekleşmektedir. İyon değiştirme işlemi klinoptilolit dış yüzey alanında bulunan değişebilir katyon miktarıyla sınırlıdır. Sadece iyon değiştirme mekanizması ile meydana gelen HTAB adsorpsiyon miktarı yaklaşık olarak 9×10^{-5} mol/g'dır.
- Hidrofobik etkileşim mekanizması ise klinoptilolit yüzeyine adsorplanan HTAB molekülleri ile çözeltildeki HTAB moleküllerinin hidrokarbon zincirleri arasında Van der Waals kuvvetleri aracılığıyla meydana gelen etkileşimdir.
- Elektrostatik etkileşim ise klinoptilolit yüzeyindeki negatif yük merkezleri ile pozitif yüklü organik katyon ($R(CH_3)_3N^+$) arasındaki elektrostatik çekim kuvveti aracılığıyla meydana gelen etkileşimdir.

HTAB'ın klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu, klinoptilolit dış yüzey alanında gerçekleşmekte olup, HTAB molekül boyutları klinoptilolit kristal yapısındaki kanallara giremeyecek kadar büyük boyuttadır. Tüm etkileşim mekanizmaları ile birlikte HTAB'ın klinoptilolit üzerine maksimum adsorpsiyon miktarı 2×10^{-4} mol/g'dır. İçerisine HTAB katılan çözeltide klinoptilolit yüzeyinin HTAB adsorpsiyonu sayesinde hidrofob özellik gösterdiği ve saf su içerisinde ise hidrofil özellikte olduğunu söylemek mümkündür. Bahsedilen mekanizmalar ile, klinoptilolit yüzeyindeki HTAB adsorpsiyon miktarının artmasıyla, negatif şarjlı klinoptilolit yüzeyi işaret değiştirerek pozitif e dönüşmektedir. Zeolit yüzeyinin HTAB ile modifikasyon işleminden sonra bilayer tipi tabakalaştığı, yani bilayer şeklindeki yüzey kaplamasının boya gideriminde, monolayer tabakalaşmaya göre daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Benkli et. al., 2005).

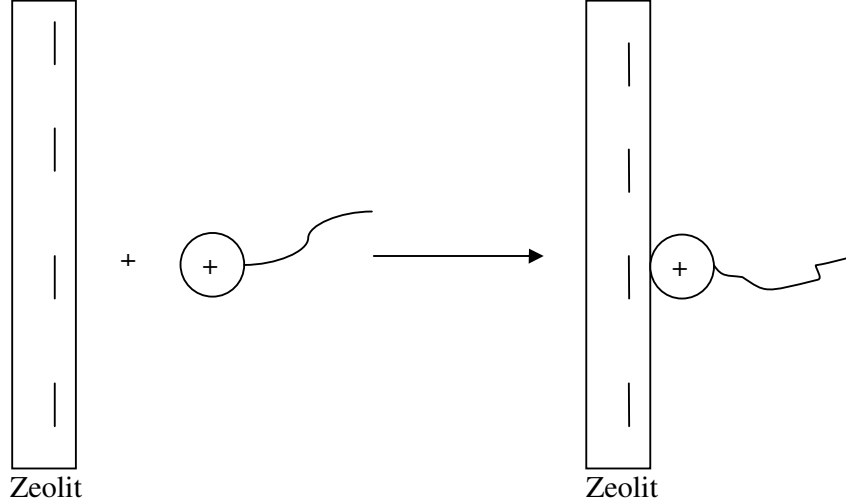
İyon Değişirme Mekanizması



Hidrofobik (Zincir-Zincir) Etkileşim Mekanizması



Elektrostatik Etkileşim Mekanizması



Şekil 6.5: Zeolit üzerine HTAB adsorpsiyonunu gösteren mekanizmalar (HTAB: yüzey aktif madde, M^+ ve M^{+2} : zeolitın dış yüzeyinde bulunan değişebilir özellikteki tek ve çift valanslı katyonları temsil etmektedir.)

6.2.1.2.Volumetrik yöntemle HTAB analizi

Katyonik yüzey aktif maddesi olan HTAB'ın analizleri volumetrik bir yöntem olan iki fazlı titrasyon yöntemiyle gerçekleştirilmektedir (Çelik, 1982). Yöntemin esası çözelti içerisinde katyonik yapıdaki kuaterner amin bileşiklerinin titrant olarak kullanılan anyonik yapıdaki sodyum dodesil sülfat (SDS) ile titre edilerek dönüm noktasına kadar harcanan titrant hacminden çözeltideki amin bileşiği miktarının bulunmasıdır. Bu işlem renk tayinine göre yapılmakta olup amin ile SDS arasında oluşan kompleks kloroform ile çözünebilmekte ve ilave edilen indikatörler (dimidyum bromür, disülfin mavisi) sayesinde renk vermektedir (Ersoy, 2000).

Analiz işlemi sırasıyla şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

- Kolondaki zeolit yüzeyinin HTAB ile modifikasyonu sırasında, kolon çıkışından belirli periyotlarla, 30 ml'lik numune şişelerine numune alımı gerçekleştirilmiştir.
- 30 ml'lik numune şişelerindeki HTAB çözeltilerinden, otomatik pipetle analiz için yeterli miktarda alikot alınıp 100 ml'lik mezüre konuldu.
- Alikot üzerine, hacim 20 ml oluncaya kadar BMS su (Düşük iyon konsantrasyonlu, saf suya yakın su ilave edildi.
- Bunun üzerine 15 ml kloroform ve hacim 50 ml olana kadar da çift indikatör çözeltisi ilave edildi. İlavenin ardından alt kısımda berrak renkli, üst kısımda zeytinyağı renginde iki fazlı bir çözelti oluştu.
- Mezürün ağzı kapatılarak elle iyice çalkalandı ve mezürün dip kısmında çözeltinin mavi bir renk aldığı görüldü.
- Sonra içerisinde titrant olarak SDS bulunan Brinkmann marka otomatik büret ile mezür içerisindeki amin çözeltisi yavaş yavaş titre edilmeye başlandı.
- Titrasyon işlemi sırasında sık aralıklarla mezürdeki çözelti elle iyice çalkalanarak meydana gelen renk değişimi gözlemlendi.
- Titrasyon sırasında kloroform fazındaki çözelti renginin maviden renksiz hale dönüştüğü an (dönüm noktası) işlem durduruldu ve büretteki digital göstergeden harcanan SDS miktarı (ml) kaydedildi. Dönüm noktasından sonra kloroform (organik) fazındaki renk pembeleşmektedir. Rengin pembe olması aminin nötralize olduğunu gösterir. Bütün şişe testlerinde aynı ton rengin yakalanmasına dikkat edilmelidir.

- Daha sonra HTAB titrasyon tablolarında verildiği şekilde hesap yoluyla çözeltideki amin miktarı bulunmuştur.

Zeolitin adsorpladığı amin miktarını tespit etmek için uygulanan volumetrik titrasyon işlemlerinde, dönüm noktasının tayininde kullanılan çift indikatör çözeltisi ve çift indikatör çözeltisinin hazırlandığı, çift indikatör stok çözeltisi için kullanılan kimyasallar Tablo 6.3’de verilmiştir.

6.2.1.3. Çift indikatör çözeltisinin hazırlanışı

Titrasyon işleminde çözeltideki rengi meydana getiren indikatör çözeltisinin ilk önce stok indikatör çözeltisi hazırlanır. Bunun için 0.1 g dimidyum bromür ve 0.05 g disülfün mavisi, içerisinde 5 ml seyreltik (% 10’luk) sıcak etanol ve 45 ml saf su bulunan sıcak çözelti içerisine katılır ve katı kısımlar çözünene kadar (yaklaşık 10 dakika) manyetik karıştırıcıda (hot plate magnetic stirrer) karıştırılır ve böylece 50 ml’lik stok indikatör çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan stok çözelti güneş ışınlarının etkisiyle çabuk bozunduğu için karanlık yerde muhafaza edilmelidir.

Titrasyon işleminde kullanılacak indikatör çözeltisi hazırlamak için ise 500 ml’lik balon joje içerisine yaklaşık 400 ml saf su konur ve üzerine 1.4 ml % 98.5’luk H_2SO_4 ilave edilir. Sonra 10 ml çift indikatör stok çözeltisi ve ardından tekrar saf su katılarak 500 ml’ye tamamlanır. Böylece titrasyonda esnasında kullanılan çift indikatör çözeltisi hazırlanmış olur.

6.2.1.4.Sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisinin hazırlanışı

0.288 gr (0.001 mol) sodyum dodesil sülfat (SDS) tartılıp saf su ile 1 lt’ye tamamlanır. Böylece titrasyonda titrant olarak kullanılan 1 lt’lik SDS çözeltisi hazırlanmış olur.

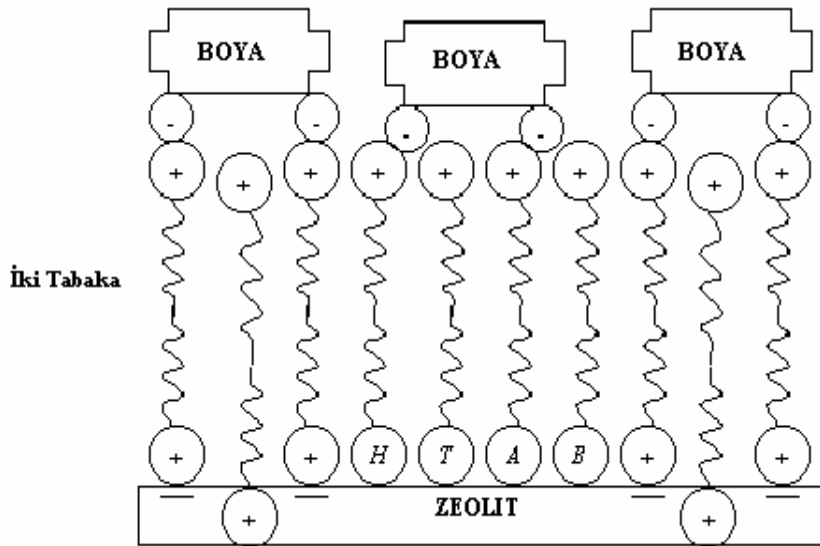
Tablo 6.3: Volumetrik yöntemle zeolite adsorplanan HTAB miktarının tayininde kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri

Kimyasal adı	Türü	Formülü	Mol ağırlığı (mol/gr)	Saflık derecesi (%)	Kullanım yeri ve amacı	Temin edildiği üretici firma
Hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB)	Katyonik reaktif	$C_{19}H_{42}BrN$	364.46	99	Yüzey modifikasyonu	Merck, Germany
Sodyum dodesil sülfat (SDS)	Anyonik reaktif	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	288.38	98.5	Titrant	Merck, Germany
Sülfürik asit	Asit	H_2SO_4	98.08 (1 lt = 1.84 kg)	98.5	İndikatör	Merck, Germany
Dimidyum bromür	İndikatör	$C_{20}H_{18}BrN_3$	380.30	95	Çözültisi	BDH Laboratory Supplies, Poole, England
Disülfün mavisi	İndikatör	$C_{54}H_{62}CaN_4O_{14}S_4$	1159.45	95	Hazırlamada	Fluka Chemika, Switzerland
Kloroform	Organik sıvı	$CHCl_3$	119.33 (1 lt = 1.49 kg)	-	Çözücü	AKSIN Kimya San.Türkiye
Etanol	Alkol	C_2H_5OH	46	10	Çözücü	AKSIN Kimya San.,Türkiye

6.2.2. Boya çözeltisi

6.2.2.1. HTAB-zeolit üzerine boya çözeltisi adsorpsiyon mekanizması

Doğal zeolit bütün pH kademelerinde negatif bir yüke sahiptir. Bu yüzden reaktif boyalar sahip oldukları negatif sülfonat grupları nedeniyle negatif yüklü olan zeolit yüzeyi ile uyuşmamaktadırlar. Bu da doğal zeolit, reaktif boyarmaddeler için nispeten düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına neden olmaktadır. Armağan ve diğ. (2003b) tarafından, kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde elde edilen neticelerden reaktif boyanın doğal zeolit ile sınırlı bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden klinoptilolit (zeolit) yüzeyi boyarmadde adsorplama kapasitesini arttırmak amacıyla katyonik yüzey aktif bir madde olan HTAB ile modifiye edilmektedir. Böylece negatif şarjlı klinoptilolit yüzeyi pozitifte dönüştürülmekte ve klinoptilolit renk adsorplama kapasitesi artırılmaktadır. HTAB ile zeolit yüzeyinin modifiye edilmesinin verimliliği, zeolit yatağın renk giderimindeki kapasitesi ile test edilmiştir. Modifiye zeolit üzerine anyonik boya adsorpsiyon mekanizması şematik olarak Şekil 6.6’de verilmiştir.



Şekil 6.6: Zeolit yüzeyinde kuaterner amin ile anyonik boya molekülleri arasındaki etkileşimin şematik gösterimi

HTAB kaplamasının ardından, modifiye-zeolit (HTAB-zeolit) üzerine boya adsorpsiyonu, boyanın yapısında bulunan negatif yüklü sülfonat gruplarının,

modifiye klinoptilolitinin yüzeyindeki pozitif yüklü amin grupları ile elektrostatik etkileşimiyle gerçekleşmektedir.

6.2.2.2. Boya çözeltisinin hazırlanışı

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde yaygın olarak kullanılan ve Everlight Chem. Ind. Corp. firmasından (Taipei) temin edilen anyonik azo boyalardan, piyasa adı Everzol Yellow 3RS H/C (C.I. Reactive Yellow 176, $\lambda_{\max}=400$ nm) olan reaktif boyarmaddesi ile çalışılmıştır. Hassas terazi (Precisa 310 M) yardımıyla 1.00 g olarak tartıldıktan sonra, uygun kaplarda saf su ile 20 lt'ye tamamlanarak çözelti haline getirilmiş ve sonuçta 50 mg/lt (50 ppm)'lik boya stok çözeltisi elde edilmiştir.

6.2.2.3.Ultraviyole (UV) - spektrofotometrik yöntemle boya çözeltisi analizi

Adsorpsiyon deneyleri sonucunda alınan boya numunelerinin analizi için WTW Photolab Spektrofotometresi ile absorbans değerleri okunmuştur. Numuneler spektrometrenin özel plastik kaplarına konulmuştur. Spektrofotometrik yöntem ile ölçülecek numuneye ışık göndererek çözeltinin ışığı absorplama derecesi ölçülmektedir. Ölçüm öncesi ölçülecek rengin dalga boyu nm cinsinden alete girilir. Bu değer kullanılan reaktif boya (Everzol Yellow 3 RS H/C veya Reaktif Yellow 176) için 400 nm'dir. Boya değerlerinin okunmasına başlamadan önce distile su ile cihazın kalibrasyonu yapılır. Sonra teker teker numuneler özel kaplarda cihazın bu kaplara uygun bölmesine yerleştirilir ve ölçüm yapılır.

Başlangıç boya çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltileri (%12.5, %25, %50, %75 ve %100'luk boya çözeltileri sırasıyla 6.25 ppm, 12.5 ppm, 25 ppm, 37.5 ppm ve 50 ppm) spektrofotometreye okutularak absorbans – boya konsantrasyonu (ppm) kalibrasyon grafiği çıkarılır. Bu grafik yardımıyla spektrofotometreye okutulan değerler, absorbans değerinden boya konsantrasyonu değeri olan ppm (mg/l) cinsine çevrilir.

6.2.3.Yapay tekstil atıksuyu

Adsorpsiyon deneylerinde, gerçek tekstil atıksuyuna benzer miktarlarda ilave safsızlıklar içeren yapay tekstil atıksuyu hazırlanmıştır.Yapay tekstil atıksuyu için reaktif boya banyosu hazırlanırken, Kabdaşlı ve diğ. (2002) tarafından yapılan deneysel çalışmadaki reaktif boya banyosu örnek olarak alınmıştır. Yapay tekstil atıksuyunun hazırlanmasında kullanılan kimyasal malzemeler ve miktarları Tablo 6.4’de verilmiştir. Yapay tekstil atıksuyunun analizi Ultraviyole (UV) spektrofotometrik yöntemle 400 nm’de boya çözeltisinin analizine benzer şekilde yapılmıştır.

6.2.4.Gerçek tekstil atıksuyu

Deneylerde, tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde yaygın kullanım alanı bulunan reaktif boyarmadde içeren tekstil atıksuyu kullanılmış olup, atıksu numuneleri Bursa’da faaliyet gösteren bir tekstil endüstrisinin atıksu arıtma tesisi çıkışından alınmıştır. Mevcut arıtma tesisinde KOİ ve AKM giderimi yapılmakta olup, ülkemizde renk parametresi ile ilgili bir standardın olmamasından dolayı renk parametresinin giderimine yönelik ileri arıtma teknolojileri uygulanmamaktadır. Atıksu arıtma tesisinden altı ay içerisinde alınan 24 saatlik kompozit numunelerin giriş ve çıkış değerlerine ait bilgiler, ortalama değerleri, en yüksek ve en düşük değerleriyle standart sapmaları Tablo 6.6’da gösterilmektedir. Firma, tekstil sektörü içerisinde Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri kategorisinde yer almakta olup Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde Tablo 10.2: Sektör: Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)’deki deşarj standartlarına tabidir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 1988). Bu deşarj standartları da Tablo 6.5’de gösterilmektedir.

Sabit yataklı zeolit kolona tekstil atıksuyu beslenmeden önce, ince bir tülbentten süzülerek içerisindeki askıda katı maddeler tutulmuştur. Amaç kolon içerisindeki zeolit tıkanmasını önlemektir.

Tablo 6.4 :Yapay tekstil atıksuyunun hazırlanmasında kullanılan kimyasal malzemeler ve miktarları (Banyo hacmi 5 l)

Kimyasal adı	Türü	Miktarı	Formülü	Mol ağırlığı (mol/gr)	Saflık derecesi (%)	Temin edildiği üretici firma
Everzol Yellow 3 RS H/C	Reaktif azo boyarmadde	50 mg/l				Everlight Chem.Ind.Corp., Taipe
EDTA-di sodium salt Ethylenedinitrilotetra aceticaciddisodium salt	Chelating agent	0.059 g/l	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$	372.24	98	Merck, Germany
Sodium chloride	Tuz	0.95 g/l	NaCl	58.44	99.5	Merck, Germany
Sodium carbonate	Tuz	0.24 g/l	$NaCO_3$	105.99	99.5	Riedel-de Haen
Asetik asit	Asit	0.05 g/l	CH_3COOH	60.053	99.5	Carlo Erba reagenti

Tablo 6.5: Deşarj Standartları Tablo 10.2.: Sektör: Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) (SKKY,1988).

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
BOİ ₅	(mg/l)	90	70
KOİ	(mg/l)	400	300
TAKM	(mg/l)	140	100
NH ₄ -N	(mg/l)	5	
Serbest Klor	(mg/l)	0.3	
Toplam Krom	(mg/l)	2	1
Sülfür (S ⁻²)	(mg/l)	0.1	
Sülfid	(mg/l)	1	
Fenol	(mg/l)	1	0.5
Balık Biyodeneyi (ZSF)	(mg/l)	4	3
pH		6-9	6-9

6.2.4.1.Ultraviyole (UV)-spektrofotometrik yöntemle tekstil atıksuyunun analizi

Çalışmalarda tekstil atıksuyu içerisindeki boyar maddelerin analizinde Ultraviyole (UV)-Spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen atıksu numuneleri UV-VIS Spektrofotometresi (Shimadzu UV-1208) ile absorbans değerleri okunarak analiz edilmiştir. Malzeme yüzeyine adsorplanan madde miktarının tespitinde, önce deneylerde kullanılacak reaktif boya içeren atıksuyun maksimum dalga boyu spektrofotometrede belirlenmiştir. 300-800 dalga boyu aralığında çizdirilen grafikte 600 dalga boyunda maksimum yaptığından 600 nm maksimum absorbans değeri olarak ölçümlerde kullanılmıştır.

Orijinal atıksu numunesinin konsantrasyonu (Co), seyreltilerek farklı konsantrasyonlarda atıksu numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan atıksu numuneleri (orijinal ve %12.5, %25, %50, %75 oranında atıksu içeren) spektrofotometrede okutularak absorbans – atıksu konsantrasyonu kalibrasyon grafiği çıkarılmıştır ve bu

grafik yardımıyla spektrofotometreye okutulan değerler, absorbans değerinden atıksu konsantrasyonu değeri ($C = \%Co$) cinsine çevrilmiştir.

Laboratuar çalışmaları yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş zeolitlerin kromat, sülfat, nitrat, selanat (Haggerty and Bowman, 1994; Chiari et. al., 2004) gibi inorganik anyonların, PCE, benzen, anilin, fenol gibi organik türlerin (Li and Bowman, 2001a, 2001b; Koh and Dixon, 2001, Dentel et. al., 1998). Ayrıca tekstil atıksularındaki toksik bileşiklerin ve diğer boyar maddelerin gideriminde de etkili olduğunu göstermiştir (Benkli et. al., 2005; Kuleyin ve Karakuş, 2003).

Tablo 6.6: Atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkış suyu kalitesi 6 aylık analiz sonuçları ortalaması ve standart sapması

	GİRİŞ				ÇIKIŞ			
	Ortalama	En Yüksek	En Düşük	Standart Sapma	Ortalama	En Yüksek	En Düşük	Standart Sapma
pH	9.36	9.87	8,21	0.313	7.92	8.18	7.62	0.170
AKM (mg/l)	145.72	562	22	88.062	35.70	90	12	17.945
KOI (mg/l)	668.142	996	375	110.9608	139.330	355	100	28.12505
BOİ (mg/l)	330.875	373	247	41.329	33.0333	82	10.4	16.804
Top-P (mg/l)	2.235	3.9	1.1	0.987				
Top-N (mg/l)	16.50	26.6	10.4	5.509				
İletkenlik (µs)					9145.3	13610	6500	2629.364
Sertlik (°F)					26	27	24	1.732
Alkalinite (mg/L CaCO₃)					523.33	800	400	143.248
İletkenlik (µs)					9145.3	13610	6500	2629.364
TDS (mg/l)					3581	4141	3403	251.8797

6.3.Kesikli Sistemde (Batch) Adsorpsiyon Düzenegi

Kesikli sistemde adsorpsiyon deneylerinde Manisa Gördes yöresinden temin edilen İncal Madencilik ve Enli Madencilik firmalarına ait doğal zeolit (klinoptilolit) numuneleri kullanılmıştır. Granül halde temin edilen zeolit numuneleri ezilip, kırılarak 0.5 – 1 mm tane boyutu aralığına elenmiştir. Modifiye zeolit hazırlamak için 3 g HTAB 1000 ml’lik beherde çözülmüş ardından 100 g zeolit ağzı parafilm ile kapalı şişede 3 g/l HTAB konsantrasyonlu çözelti ile 3 saat boyunca oda sıcaklığında 250 rpm’de Gallenkamp marka orbital karıştırıcı ile çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sonrasında modifiye zeolit saf su ile köpürme gözlenmeyinceye kadar yıkanarak safsızlıkları giderilmiştir. Yıkama işleminin ardından modifiye zeolit numuneleri 103°C etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Kesikli sistemde adsorpsiyon deneylerinde, kolon deneylerinde olduğu gibi Reaktif Yellow 176 anyonik boyarmaddesi kullanılmıştır. Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi için 500 mg/l’lik stok çözelti hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan 15, 30, 60, 75 ve 90 mg/l boya konsantrasyonları stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır. Çözeltilerdeki boya konsantrasyonları, Reaktif Yellow 176 boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi yardımıyla UV-Vis spektrofotometresi (Jenway 6105) ile 400 nm’de okunarak saptanmıştır.

HTAB-zeolit için adsorpsiyon deneyleri doğal pH’ı 6.1 olarak ölçülen farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki (15, 30, 60, 75 ve 90 mg/l) 50 ml boya çözeltisine optimum miktarda (0.8 g olarak belirlenmiştir) adsorban konularak batch denge tekniği vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Ağzıları parafilm ile kapalı olan şişeler, her deney serisi için çözelti hazırlanışının ardından Gallenkamp marka karıştırıcıya yerleştirilmiş ve 50 dk süre ile önce oda sıcaklığında (22°C’de) sonra farklı sıcaklıklarda (30°C ve 36°C’de) 200 rpm’de karıştırılmıştır.

İlk olarak belirli sürelerde alınan numunelerde yapılan ölçümlerle adsorpsiyonun dengeye ulaşma zamanı belirlenmiştir. Her iki zeolit türü için, sıcaklık ve boya

başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyon üzerine olan etkisi denge zamanları için araştırılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri sonucunda çözelti fazındaki boya konsantrasyonları spektrofotometrede ölçülen absorbans değerlerinin kalibrasyon eğrileri ile karşılaştırılması sonucu elde edilmiştir. Boyaların adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (6.1)$$

Burada;

q_e , denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_0 başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l), C_e denge durumunda çözeltideki boya konsantrasyonu (mg/l), V boya hacmi (ml) ve M kullanılan adsorban miktarını (g) temsil etmektedir.

6.4.Sürekli Sistemde (Kolonda) Adsorpsiyon Düzenegi

Sürekli sistemde (kesiksiz sistemde) zeolit yataklı sabit kolonda yapılan adsorpsiyon çalışmaları, Şekil 6.7’de görülen deney düzeneği kullanılarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Her deney serisi kolondaki zeolitın HTAB ile modifiye edilmesini takiben, zeolit yataktan renk giderilmesini içermektedir. Birinci aşamada, ilk adım olarak kolona zeolit doldurulduktan sonra safsızlıklarından arındırmak için distile su ile yıkanmış ve üzerinden, belirli süreyle, belirli HTAB besleme debisinde (0.025 l/dk), farklı giriş konsantrasyonlarında (2 g/l, 3 g/l, 4 g/l ve 5 g/l) HTAB çözeltisi geçirilerek HTAB-zeolit hazırlanmıştır. Böylece katyonik yüzey aktif bir madde olan HTAB ile yüzey modifikasyonu yapılarak, zeolitın boyarmadde adsorplama kapasitesi arttırılmıştır. İkinci aşamada ise, kolonda hazırlanan bu HTAB-zeolitının üzerinden, yine belirli süreyle ve belirli giriş konsantrasyonuna sahip (50 mg/l), Everzol Yellow 3RS H/C (C.I. Reactive Yellow 176, λ_{max} = 400 nm) reaktif azo boyarmaddesi ile hazırlanan boya çözeltisi, yapay ve gerçek tekstil atıksuyu, belirli besleme debisi (0.050 l/dk) ile geçirilerek HTAB-zeolit tarafından bu boya çözeltisi, yapay ve gerçek atıksudaki rengin tutulmasına çalışılmıştır. Pompa vasıtasıyla besleme tankından alınan HTAB, boyarmadde çözeltisi, yapay atıksu ve

gerçek atıksu kolon üst kısmından girmekte ve zeolit (veya HTAB-zeolit) yatağı katederek alt kısımdan alınmaktadır. Kolon içinde yukarıdan aşağıya doğru gerçekleşen bu akış sırasında boya çözeltisi, yapay ve gerçek tekstil atıksuyu içindeki renk mineral yatak tarafından adsorplanmaktadır.

Toplam çalışma süresi boyunca çeşitli periyotlarda çıkış numuneleri alınarak analizler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra modifikasyon prosesi ve renk gideriminde, kırılma (breakthrough) eğrileri zamana bağlı olarak yataktan geçen çözelti hacminin, yatak hacmine oranını ifade eden BV değerleri ve zaman (dakika) değerleri ile kolon çıkışından alınan çözelti çıkış konsantrasyonu (C) değerinin, kolona giren çözelti konsantrasyonu değerine (C_0) oranına (normalize edilmiş çıkış konsantrasyonu, C/C_0) göre çizilmiştir.

Zeolit yatak için arıtmanın performansı, C/C_0 değerinin 0.1 'in altında kaldığı arıtma süresinde birim yatak hacmi başına arıtılan atıksu miktarı (BV) ile değerlendirilmektedir. Diğer taraftan C/C_0 değeri 1'e yaklaştığında proses durdurulur, ya zeolit yatak rejenere edilir veya yeni zeolit ile değiştirilir. Daha sonra adsorpsiyon işlemi tekrar başlatılır. Birim yatak hacmi başına arıtılan atıksu miktarı (BV),

$$BV = V_F / V_R = Q * t / V_R \quad (6.2)$$

Birim zamandaki (saatteki) BV değeri ise,

$$BV/h = Q / V_R \quad (6.3)$$

Boş yatak temas süresi (EBCT),

$$EBCT = V_R / Q \quad (6.4)$$

Adsorpsiyon süresi (t) ise,

$$t = V_F / Q = BV * EBCT \quad (6.5)$$

Burada;

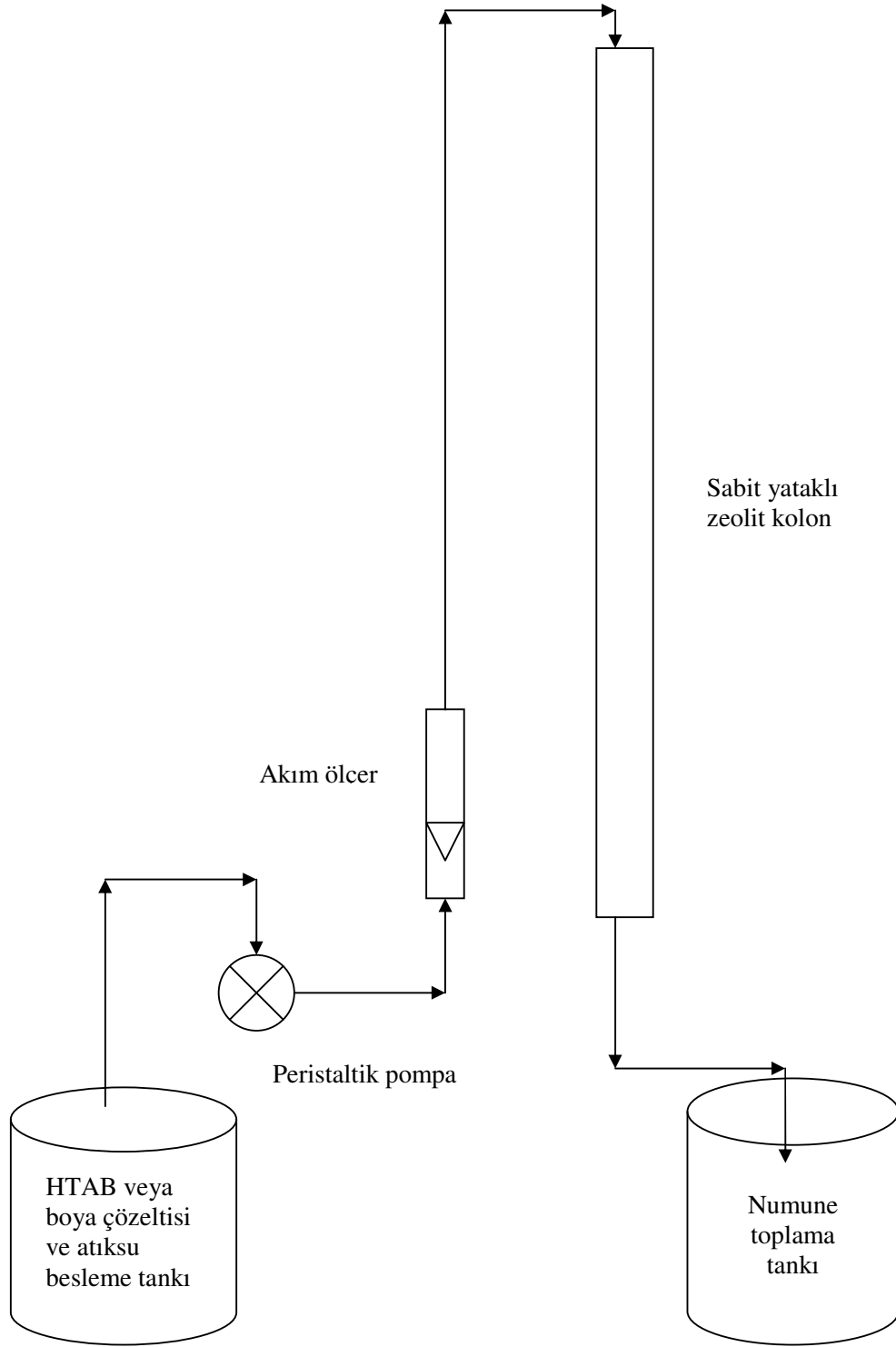
V_F , adsorpsiyon prosesi sırasında kolondan geçen toplam su hacmi (m^3), V_R , zeolitin (klinoptilolit) sabit yatak hacmi (m^3), C_0 , giriş konsantrasyonu (mg/l), C , çıkış konsantrasyonu (mg/l) ve EBCT'yi yani boş yatak temas süresini (dakika), Q , HTAB veya boya çözeltisi ve atıksu besleme debisini (m^3/s) temsil etmektedir.

6.4.1.Sabit yataklı kolon reaktörün dizaynı ve çalıştırılması

Laboratuar ölçekli deney düzeneği, sabit yatak kolonu, HTAB çözeltisi veya boyar madde çözeltisi (yapay ve gerçek atıksu) tankları (çözelti besleme tankı), besleme pompası (peristaltik pompa), vanalar ve arıtılmış su toplama tankından oluşmaktadır. Şekil 6.7’de sabit yatak kolon düzeneğinin şematik akım diyagramı görülmektedir.

Bu deney grubunda kullanılan deneysel malzemelerin özellikleri aşağıda sunulmaktadır :

- Kolonun özellikleri :
Kolon yüksekliği : 1000 mm (1m)
Kolon iç çapı : 30 mm
Kolon dış çapı : 40 mm
Kolon malzemesi: Pleksiglas (Bu şekilde boru içindeki filtre malzemesinin dışarıdan görülmesi sağlanmıştır.) Filtre borusunun altında ve üstünde filtre malzemesini geçirmeyen PVC record vardır.
- Besleme pompasının özellikleri :
Seko PR1 model
Peristaltik pompa
Çalışma voltajı 230 VAC
Pompa üzerindeki vida ile debi ayarlanabilmektedir.
- Kontrol vanalarının özellikleri :
Akım kontrolü ise kontrol vanaları ($\frac{1}{4}$ ‘lük) ile yapılmaktadır.



Şekil 6.7: Sabit yatak kolon düzeneğinin şematik akım diyagramı

6.4.2.Sürekli sistemde (kolonda) rejenerasyon işlemi

Zeolit yataklı sabit kolonda gerçekleştirilen rejenerasyon çalışmalarındaki deney serileri, HTAB ile modifiye edilen zeolit yataktan renk giderimini, ardından zeolit üzerinden rejenerasyon çözeltisi geçirilerek zeolitın rejenere edilmesini ve rejenerasyon işleminin performansını test etmek için zeolitın tekrar HTAB ile modifiyesinin ardından zeolitten boyar madde çözeltisi geçirilerek rejenerasyondan önceki ve sonraki renk giderim verimlerinin karşılaştırılması adımlarını içermektedir.

Chiou and Li (2003) tarafından gerçekleştirilen Reaktif Red 189 boyarmaddesinin chitosan tanecikleri üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitelerinin tayini deneylerinde, adsorpsiyon çalışmaları pH=3 ($t=30^{\circ}\text{C}$)’de ve desorpsiyon çalışmaları ise pH=10 (50 ml NaOH çözeltisi kullanılmıştır, $t=30^{\circ}\text{C}$)’de gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kademesi 10 saat ve desorpsiyon kademesi 24 saat devam etmiştir. İlk kademede adsorplanan Reaktif Red 189 boyarmaddesi, ikinci desorpsiyon kademesinde NaOH çözeltisi kullanılarak pH=10’da %63 mertebesinde giderilmiştir. Ayrıca Gorenssek (1999), yüksek sıcaklık ($>60^{\circ}\text{C}$) ve yüksek pH (>10)’ın reaktif boyaların hidrolize olmasına sebep olduğunu öne sürmüştür. Turan and Çelik (2003) tarafından yapılan amonyak giderme çalışmalarında, zeolitın rejenerasyonu işlemlerinde, rejenerasyon çözeltisi olarak 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi pH=11.5’da kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Dolayısıyla bu çalışmada, zeolit yatağın rejenerasyonu deneylerinde, yüksek pH (pH=12) ve yüksek sıcaklıklarda ($t=30^{\circ}\text{C}$ ve $t=60^{\circ}\text{C}$)’de 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltileri kullanılarak en uygun rejenerasyon şartları tesbit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, 5 lt olarak hazırlanan rejenerasyon çözeltisi kolona, boya çözeltisi besleme debisi olan 0.050 l/dk ile beslenmiştir. Ayrıca rejenerasyon çözeltisi reaktif boyanın kolay hidrolize olabilmesi için, zeolit kolon içerisinde 30 dk süre ile bekletilmiştir. Boya numunelerine benzer şekilde, rejenerasyon çözeltisi kolondan geçirilirken, çalışma süresi boyunca çeşitli periyotlarda çıkış numuneleri alınarak, $\lambda_{\text{max}}= 400 \text{ nm}$ ’de spektrofotometrede analizleri gerçekleştirilip grafikleri çizilmiştir.

6.4.3.Sürekli sistemde (kolonda) şartlandırma işlemi

Zeolit yataklı sabit kolonda gerçekleştirilen şartlandırma işlemindeki adımlar sırasıyla şöyledir; zeolit yatak, kolon içinde yıkanarak safsızlıkları giderildikten sonra, oda sıcaklığında, pH'ı 12 olan 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl içeren 5 lt'lik çözelti ile 0.050 l/dk besleme debisiyle beslenerek şartlandırılmıştır. Şartlandırılmış zeolit, 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş, HTAB-zeolit yataktan boyar madde çözeltisi geçirilerek şartlandırılmış ve şartlandırılmamış modifiye zeolitin renk giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

7. DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA

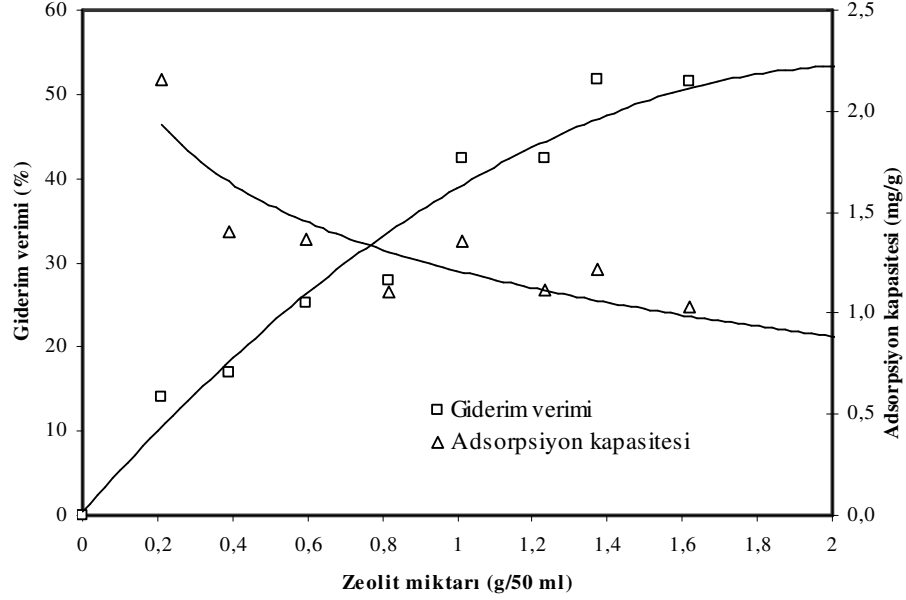
7.1. Kesikli Sistem (Batch) Adsorpsiyon Çalışmaları

Reaktif boyalar sahip oldukları negatif sülfonat grupları nedeniyle negatif yüklü olan doğal zeolit yüzeyi ile uyuşmamaktadırlar. Bu da doğal zeolitin, reaktif boyarmaddeler için nispeten düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına neden olmaktadır (Armağan ve diğ., 2003b; Benkli et. al., 2005). Bu yüzden klinoptilolitin (zeolit) yüzeyi boyarmadde adsorplama kapasitesini arttırmak amacıyla katyonik yüzey aktif bir madde olan HTAB ile modifiye edilmiştir. Böylece negatif şarjlı klinoptilolit yüzeyi pozitifte dönüştürülmekte ve klinoptilolitin renk adsorplama kapasitesi arttırılmaktadır. HTAB ile zeolit yüzeyinin modifiye edilmesinin verimliliği, HTAB-zeolit numunelerinin renk giderimindeki kapasitesi ile test edilmiştir.

7.1.1. Zeolit konsantrasyonunun etkisi

Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak optimum zeolit miktarının (en fazla verim veren zeolit miktarının) tayininde 0.2-2g/50 ml arasında bir dizi zeolit miktarı denenmiştir. Deneylerde 0.2-2g/50 ml arasında çeşitli miktarlardaki zeolit numuneleri, 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş, 50 mg/l konsantrasyonlu Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi içeren 50 ml boya çözeltisine ilave edilerek 22°C’de Gallenkamp orbital çalkalayıcıda 200 rpm’de 20 dk boyunca çalkalanmıştır. 20 dk sonunda boya giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi tayin edilen zeolit numunelerinin, zeolit miktarına karşı grafiği (Şekil 7.1) çizilmiştir. Optimum zeolit miktarı, boya giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi eğrilerinin kesişim noktasıyla x eksenine kesleştirilerek 0.8 g/50 ml olarak bulunmuştur. Bu değer bundan sonraki tüm kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde sabit tutulmuş ve kullanılmıştır. Ayrıca kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde kullanılan çözeltilerdeki boya konsantrasyonları Şekil B.1 ve Şekil B.2’deki kalibrasyon eğrileri yardımıyla Reaktif

Yellow 176 boyarmaddesi için 400 nm’de Jenway 6105 UV/Vis spektrofotometresinde okunarak bulunmuştur.



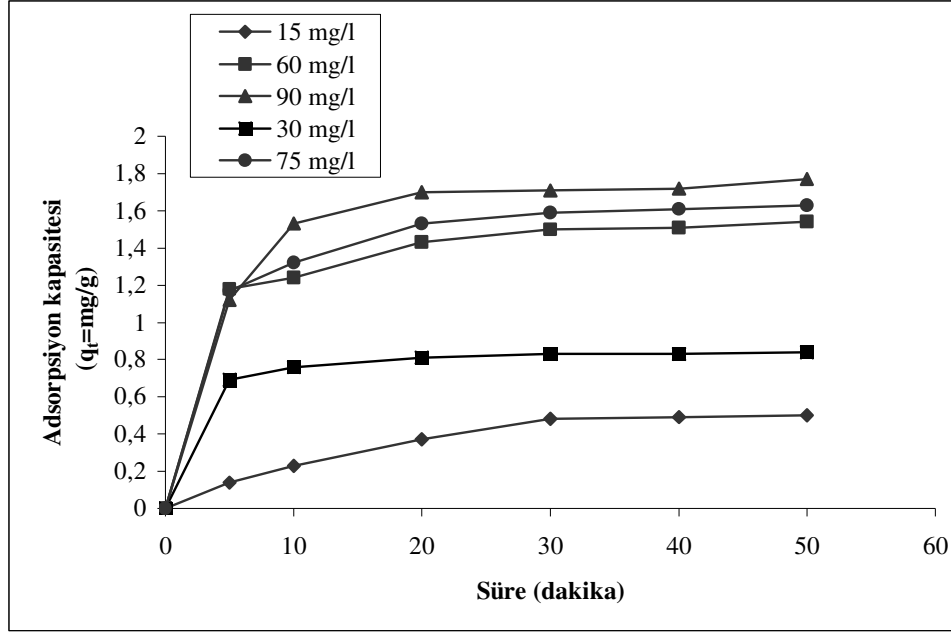
Şekil 7.1: Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak optimum zeolit miktarının tayini (ek Tablo A.1, Tablo A.2, ek Şekil B.1)

7.1.2. Başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin etkisi

3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş İncal ve Enli zeolitleri üzerine boya adsorpsiyonunda, başlangıç boya konsantrasyonunun ve adsorpsiyon süresinin etkisinin tayini için, 15 mg/l-90 mg/l konsantrasyonları arasında farklı boya başlangıç konsantrasyonları, 22°C, 30°C ve 36°C sıcaklıklarda deney serileri halinde ayrı ayrı denenmiştir. Kesikli sistemde Reaktif Yellow 176 boyarmaddesinin HTAB-İncal ve HTAB-Enli zeolitler üzerine adsorpsiyonu için yapılan tüm deneylerde, denge değerleri (qe) değerleri, 30 dk'daki adsorpsiyon kapasitesi değerleri olarak alınmıştır.

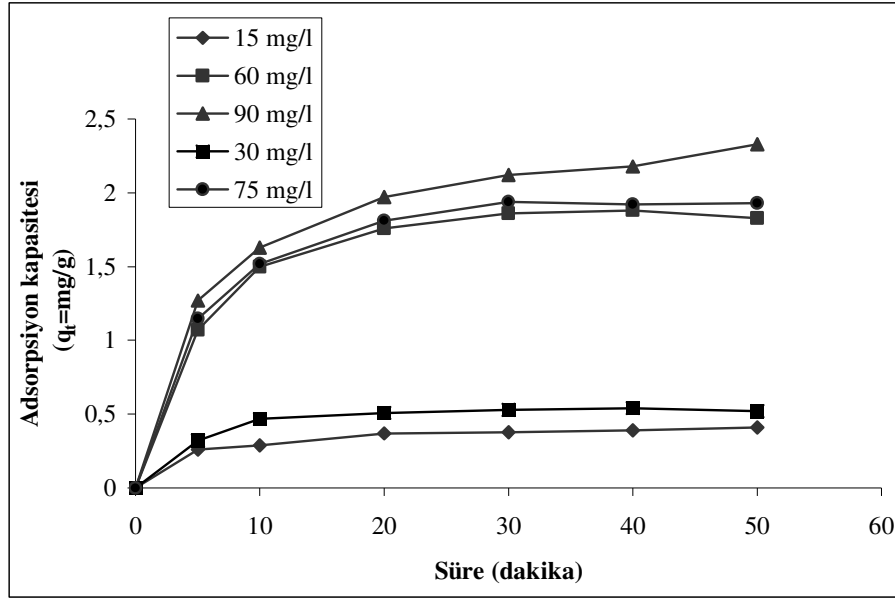
3 g/l HTAB modifiye İncal zeoliti için başlangıç boya konsantrasyonun ve zamanın adsorpsiyona etkisi, 22°C sıcaklık değeri için Şekil 7.2'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, adsorplama kapasitesi adsorpsiyon süresiyle birlikte 20 dk'ya kadar hızla artış göstermiştir. 20.dk'dan sonra yavaşlayan adsorpsiyon kapasitesi 30 dk'da dengeye ulaşmıştır. 22°C'de denge durumunda (30 dk), HTAB-İncal zeolitinin

Reaktif Yellow 176'nın adsorplama kapasitesi, 15 mg/l için 0.48 mg/g, 30 mg/l için 0.83 mg/g, 60 mg/l için 1.50 mg/g, 75 mg/l için 1.59 mg/g, ve 90 mg/l için 1.71 mg/g olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 7.2: Başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye İncal zeoliti üzerine adsorpsiyonuna etkisi (sıcaklık=22°C, pH=6.1) (ek Tablo A.1, Tablo A.3, ek Şekil B.1, Şekil B.2).

3 g/l HTAB modifiye Enli zeolit için başlangıç boya konsantrasyonunun ve zamanın adsorpsiyona etkisi 22°C sıcaklık değeri için Şekil 7.3'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, boyanın HTAB-Enli zeolit üzerine adsorpsiyonu adsorpsiyon süresinin 20. dk'sına kadar hızlı bir şekilde gelişmekte ve 30.dk'dan sonra dengeye ulaşmaktadır. 22°C'de denge durumunda, HTAB-Enli zeolitin Reaktif Yellow 176'yı adsorplama kapasitesi 15 mg/l için 0.38 mg/g, 30 mg/l için 0.53 mg/g, 60 mg/l için 1.86 mg/g, 75 mg/l için 1.94 mg/g, ve 90 mg/l için 2.12 mg/g olarak tayin edilmiştir.



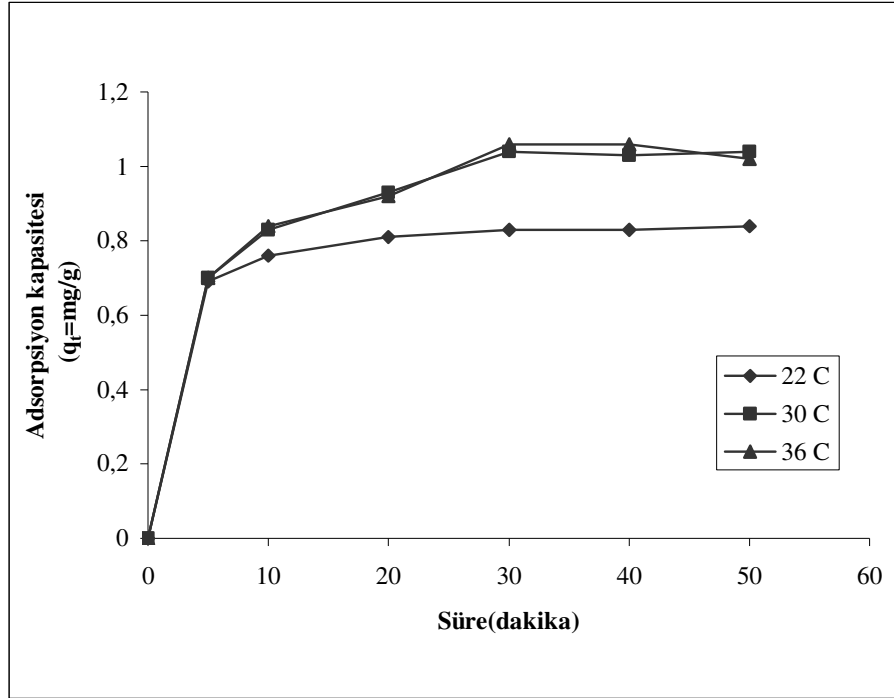
Şekil 7.3: Başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye Enli zeolit üzerine adsorpsiyonuna etkisi (sıcaklık=22°C, pH=6.1) (ek Tablo A.1, Tablo A.3, ek Şekil B.1, Şekil B.2)

Sonuç olarak, hem HTAB modifiye edilmiş İncal zeoliti ve hem de Enli zeoliti için 22°C 'de, başlangıç boya konsantrasyonundaki artış adsorplama kapasitesinin de artmasına sebep olmuştur. Bunun sebebi boya konsantrasyonundaki artışa paralel olarak adsorpsiyon itici kuvvetindeki artıştır. Yüze adsorpsiyon hızı, yüzey alanına uygulanan adsorpsiyon itici kuvveti ile orantılıdır. Adsorpsiyon itici kuvveti çözelti konsantrasyonu ve alan ise sade yüzey alanı olarak tanımlanabilmektedir. Düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında, denge süresi, yüksek başlangıç konsantrasyonlarına nazaran daha düşüktür çünkü artan boya konsantrasyonu ile zeolitin aktif siteleri için rekabette artmaktadır (Ho et. al., 2005).

7.1.3. Sıcaklığın etkisi

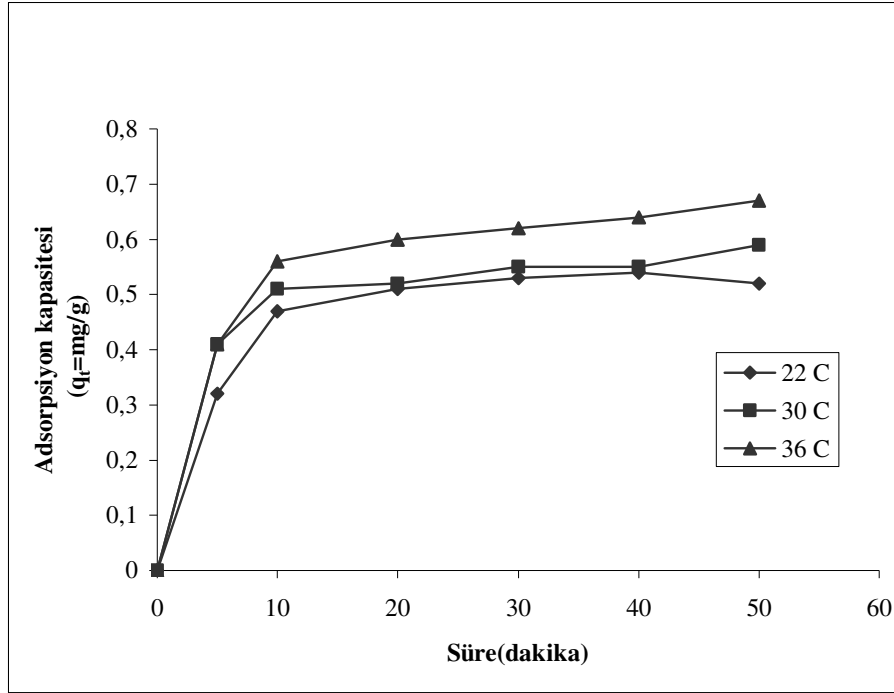
Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş İncal ve Enli zeolitleri üzerine adsorplanması proseslerine sıcaklığın etkisi, 30 mg/l başlangıç boya konsantrasyonu için 22°C, 30°C ve 36°C'lerde incelenmiştir. 3 g/l HTAB modifiye İncal zeoliti için, 30.dk'dan sonra boyanın zeolit üzerine adsorpsiyonunun dengeye ulaştığı kabul edilirse, 30 mg/l boya başlangıç konsantrasyonu için, 22°C'deki denge durumunda, boyanın adsorplanma

kapasitesinin 0.83 mg/g, 30°C’de 1.04 mg/g ve 36°C’de ise 1.06 mg/g olduğu Şekil 7.4’den görülmektedir.



Şekil 7.4: Sıcaklığın Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye İncal zeoliti üzerine adsorpsiyonuna etkisi ($C_0=30$ mg/l, pH=6.1) (ek Tablo A.1, ek Şekil B.1)

3 g/l HTAB modifiye Enli zeolit için de İncal zeolitine benzer şekilde, 30.dk’dan sonra boyanın zeolit üzerine adsorpsiyonunun dengeye ulaştığı kabul edilmiştir. Bu durumda, 30 mg/l boya başlangıç konsantrasyonu için 22°C’deki denge durumunda boyanın adsorplama kapasitesinin olduğu 0.53 mg/g, 30°C’de 0.55 mg/g ve 36°C’de ise 0.62 mg/g olduğu Şekil 7.5’den görülmektedir.



Şekil 7.5: Sıcaklığın Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye Enli zeolit üzerine adsorpsiyonuna etkisi ($C_0=30$ mg/l, pH=6.1) (ek Tablo A.1, ek Şekil B.1).

Sonuç olarak, yukarıdaki şekillerden de görüldüğü gibi hem 3 g/l HTAB modifiye İncal zeoliti hem de Enli zeolit için farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon değerleri karşılaştırıldığında, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek sıcaklıklarda düşük sıcaklıklara nazaran daha yüksek olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa paralel olarak artması Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin HTAB modifiyeli İncal ve Enli zeolitleri ile adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum büyük boya moleküllerinin hareketliliğinin, artan sıcaklık ile artmasının bir sonucudur (Faust and Alay, 1986; Alkan and Doğan, 2003; Özcan et. al., 2004; Alkan et. al., 2005). Ayrıca artan molekül sayısı, yüzeydeki aktif siteler ile reaksiyona girebilecek yeterli enerjiyi kazanabilir. Bunun yanında, benzer şekilde, Asfour et. al. (1985) tarafından yapılan deneysel çalışmalar, artan sıcaklığın sepiyolit iç yapısında büyük boya moleküllerinin nüfuz etmesine olanak sağlayan büyüme etkilerini oluşturabileceğini ortaya koymuştur. Bu durum genellikle karşılaşılan ekzotermik adsorpsiyon proseslerine terstir ve bu suretle sepiyolit ürünleri ile adsorbate arasındaki bağ oluşturma olasılığını göstermektedir. Böylece reaktif boyarmaddelerinin sülfonik

(SO₃⁻) ve/veya (NH₂) gruplarının zeolit yüzeyindeki asidik oksit sitelerle reaksiyona girebileceğini göstermektedir.

7.1.4. Malzeme tipinin etkisi

Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde Manisa Gördes yöresine ait İncal Madencilik A.Ş.'den ve Enli Madencilik A.Ş.'den temin edilen İncal ve Enli kodlu iki ayrı tipte zeolit numunesi ile çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, 3 g/l HTAB ile benzer şekilde modifiye edilen zeolitlerin her birinin ayrı renk adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. 30.dk'dan sonra boyanın zeolit üzerine adsorpsiyonunun dengeye ulaştığı kabulü ile, her iki zeolit numunesi içinde q_e , denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi değerleri 30.dk için alınarak Tablo 7.1 oluşturulmuştur.

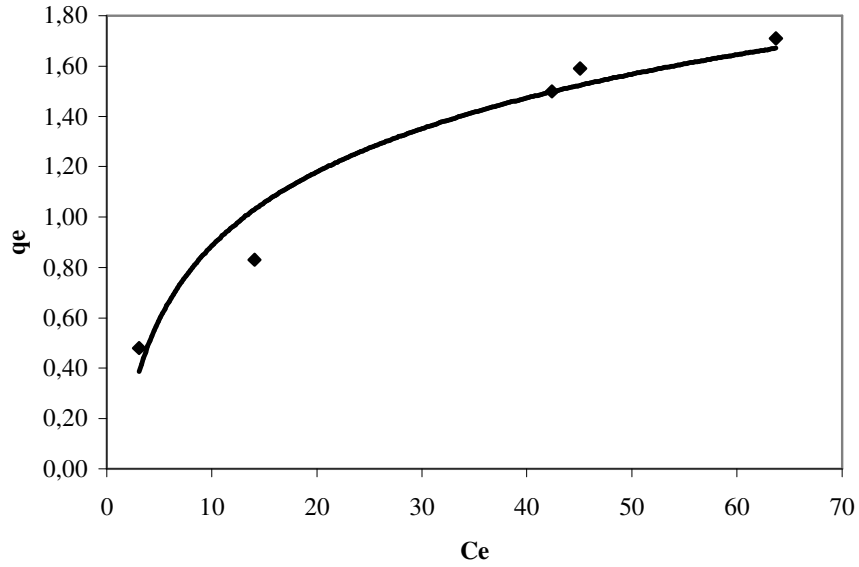
Tablo 7.1: Malzeme tipinin Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye zeolitler üzerine adsorpsiyonuna etkisi (pH=6.1)

Sıcaklık	Başlangıç Boya Kons. Co (mg/l)	İncal Zeolit	Enli Zeolit
		q_e (mg/g)	q_e (mg/g)
22°C	15 mg/l	0.48	0.38
	30 mg/l	0.83	0.53
	60 mg/l	1.50	1.86
	75 mg/l	1.59	1.94
	90 mg/l	1.71	2.12
30°C	30 mg/l	1.04	0.55
	60 mg/l	2.02	1.90
	90 mg/l	1.99	2.24
36°C	30 mg/l	1.06	0.62
	60 mg/l	2.04	1.98
	90 mg/l	2.06	2.35

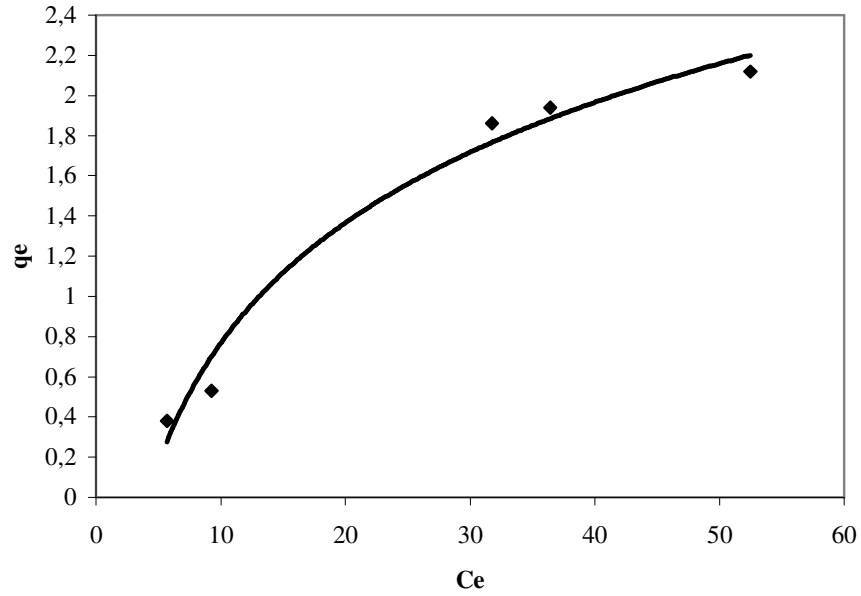
Tablo 7.1'den farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda renk gideriminde malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile malzeme kalitesinin etkisinin ön plana çıktığı görülmektedir (Fakı ve diğ., 2005). Elde edilen q_e değerlerinden, İncal zeolitinin Enli zeolitine nazaran biraz daha iyi performans gösterdiği söylenebilir.

7.1.5. İzoterm hesapları

Kesikli sistemde anyonik boya Reaktif Yellow 176'nın 3 g/l HTAB modifiye İncal ve Enli zeolit üzerine adsorpsiyonu için yapılan deneyler sonucunda bulunan denge değerleri (q_e), denge konsantrasyonunun (C_e) fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de verilmiştir.



Şekil 7.6: 3 g/l HTAB modifiye İncal zeoliti üzerine Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin adsorpsiyonunda denge değerlerinin (q_e), denge konsantrasyonunun (C_e) fonksiyonu olarak ifadesi ($C_0=15, 30, 60, 75$ ve 90 mg/l, pH=6.1, sıcaklık=22°C) (ek Tablo A.1, Tablo A.3, ek Şekil B.1, Şekil B.2).



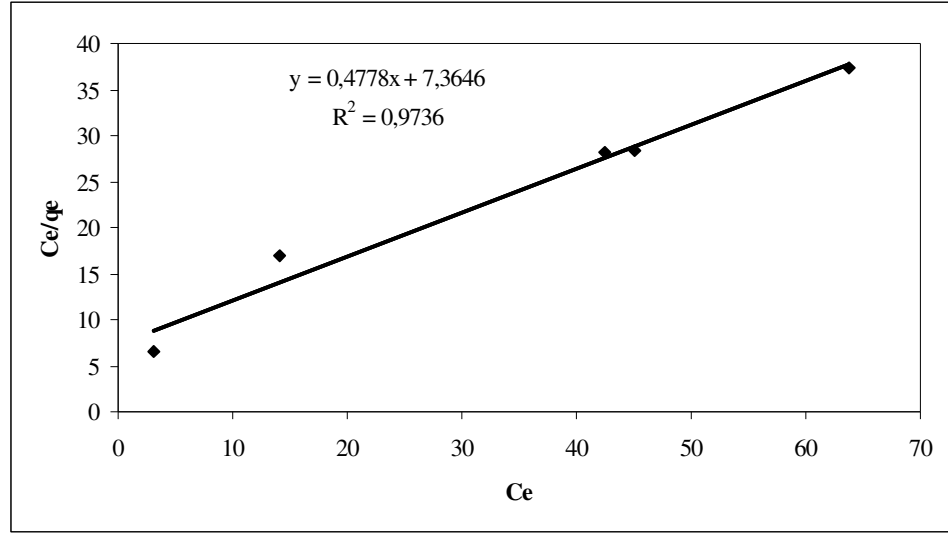
Şekil 7.7: 3 g/l HTAB modifiye Enli zeoliti üzerine Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin adsorpsiyonunda denge değerlerinin (q_e), denge konsantrasyonunun (C_e) fonksiyonu olarak ifadesi ($C_0=15, 30, 60, 75$ ve 90 mg/l, pH=6.1, sıcaklık=22°C) (ek Tablo A.1, Tablo A.3, ek Şekil B.1, Şekil B.2).

Bu denge değerleri kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi 22°C sıcaklık değeri için hesaplanmıştır. Tablo 7.2’de görüldüğü gibi her iki tip zeolit ile yapılan çalışmalarda, Langmuir ve Freundlich için bulunan R^2 (korelasyon katsayısı) değerleri karşılaştırılmıştır.

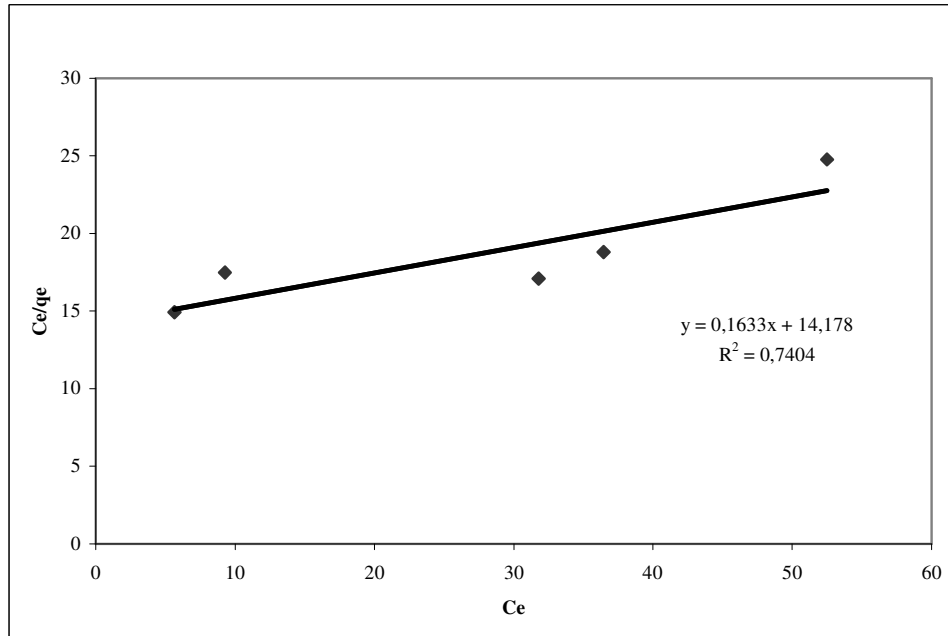
Tablo 7.2: Reaktif Yellow 176 boyarmaddesinin 3 g/l HTAB modifiye İncal ve Enli zeolit üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan R^2 (korelasyon katsayısı) değerleri ($C_0=15, 30, 60, 75$ ve 90 mg/l, sıcaklık=22°C, pH=6.1)

Zeolit tipi	Langmuir sabitleri	Freundlich sabitleri
	R^2	R^2
İncal zeolit	0.974	0.990
Enli zeolit	0.740	0.980

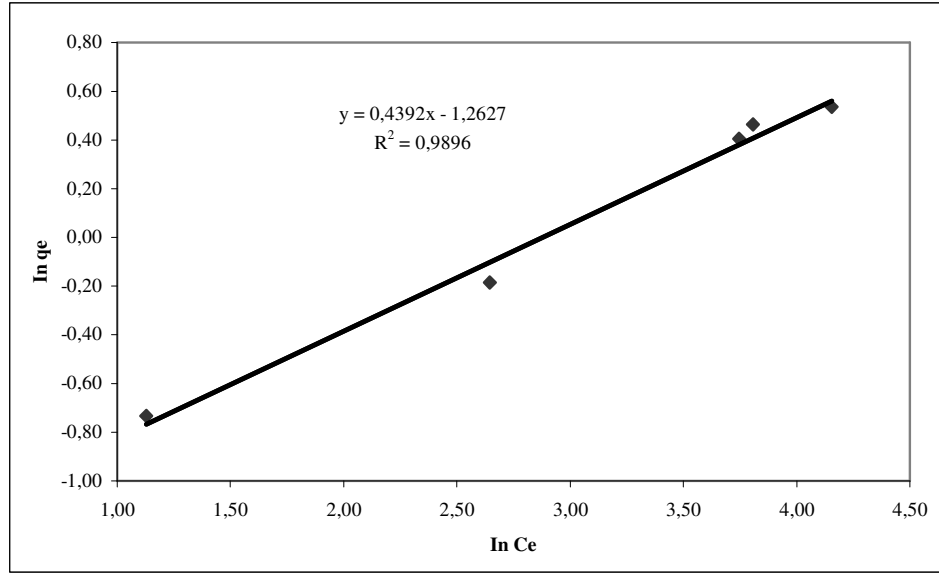
Şekil 7.8 ve Şekil 7.9’da her iki tip zeolit için Langmuir izotermi ve Şekil 7.10 ve Şekil 7.11’de ise her iki tip zeolit için Freundlich izotermi görülmektedir. 22°C sıcaklık değerinde Freundlich hesapları ile elde edilen korelasyon katsayılarının daha büyük olduğu gözlenmiştir (Tablo 7.2). Bu da deneysel verilerin Freundlich izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir.



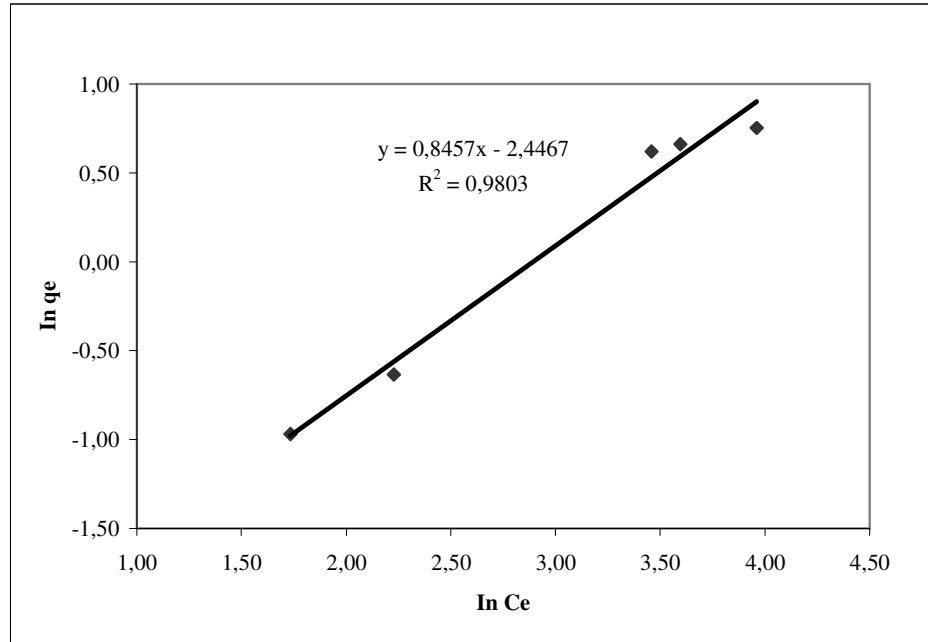
Şekil 7.8: Reaktif Yellow 176'nın 3 g/l HTAB modifiye İncal zeoliti üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi ($C_0=15, 30, 60, 75$ ve 90 mg/l, sıcaklık= 22°C , pH= 6.1)



Şekil 7.9: Reaktif Yellow 176'nın 3 g/l HTAB modifiye Enli zeolit üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi ($C_0=15, 30, 60, 75$ ve 90 mg/l, sıcaklık= 22°C , pH= 6.1)



Şekil 7.10: Reaktif Yellow 176'nın 3 g/l HTAB modifiye İncal zeolit üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi ($C_o=15, 30, 60, 75$ ve 90 mg/l, sıcaklık= 22°C , pH= 6.1)

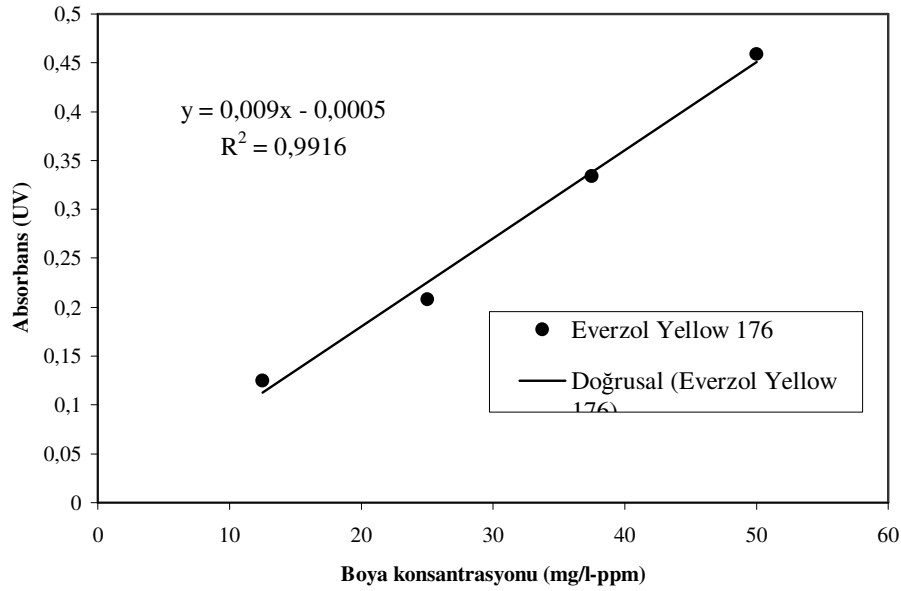


Şekil 7.11: Reaktif Yellow 176'nın 3 g/l HTAB modifiye Enli zeolit üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi ($C_o=15, 30, 60, 75$ ve 90 mg/l, sıcaklık= 22°C , pH= 6.1)

7.2.Sürekli Sistemde (Kolonda) Adsorpsiyon Çalışmaları

7.2.1. Doğal zeolitli kolonda boya giderimi

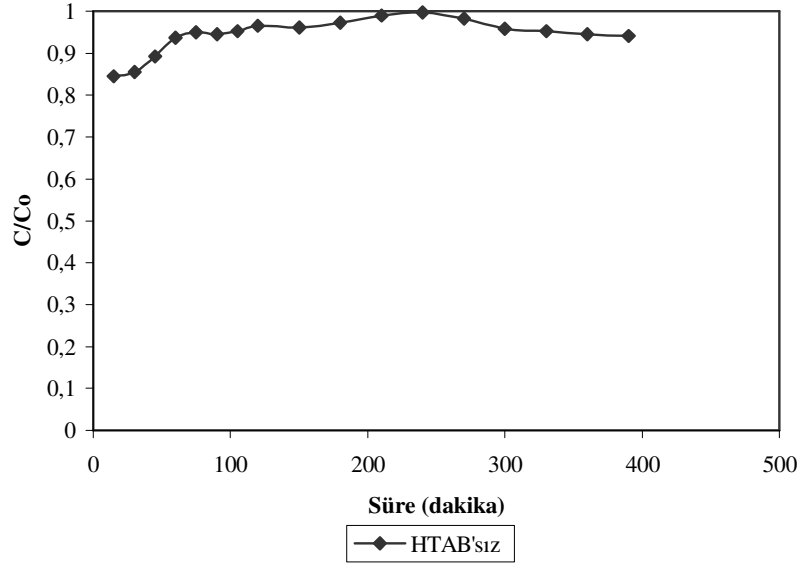
Negatif sülfonat gruplarına sahip olan reaktif boyaların negatif yüklü doğal zeolit yüzeyine adsorpsiyonu düşük kapasitededir. Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmalarından, reaktif boyaların doğal zeolit ile sınırlı adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir (Armağan ve diğ., 2003b). Bu çalışmada, zeolit kolon reaktörde 150 g ağırlığında (25 cm yatak yüksekliği) İncal zeoliti (0.5-1 mm), HTAB modifikasyonu yapılmadan, yalnızca 50 mg/l konsantrasyonlu, Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi içeren boya çözeltisi ile 0.050 l/dk debiyle beslenmiştir. Şekil 7.12’de kalibrasyon eğrisi görülmektedir.



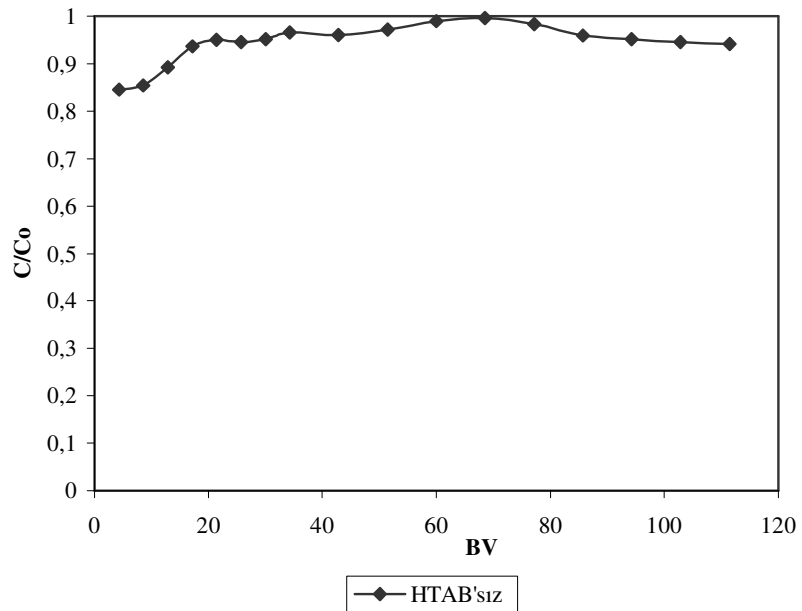
Şekil 7.12: HTAB modifikasyonu yapılmadan reaktif boya beslemesi yapılan İncal zeolit kolonu için Reaktif Yellow 176 boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği (ek Tablo A.4).

Yapılan çalışmalar sonucu, zeolit kolonda bulunan boya giderim verimi Şekil 7.13’de ve Şekil 7.14’de görüldüğü gibi %10’u geçmemiştir. Çalışmalarda kriter olarak, zeolit yatak için arıtmanın performansının, C/C_0 değerinin 0.1’in altında kaldığı arıtma süresinde verimli olduğu kabul edilmiştir. Bu durumda, şekillerden de görüldüğü gibi reaktif sarı boyanın HTAB modifikasyonu olmadan doğal zeolit üzerine adsorpsiyonu verimsizdir. Bu yüzden adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için

doğal zeolit yüzeyi, tipik kuaterner amin yüzey aktif maddesi HTAB ile modifiye edilmelidir.



Şekil 7.13: HTAB modifikasyonu yapılmadan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi beslenen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye bağlı karşılaştırılması (ek Tablo A.5).



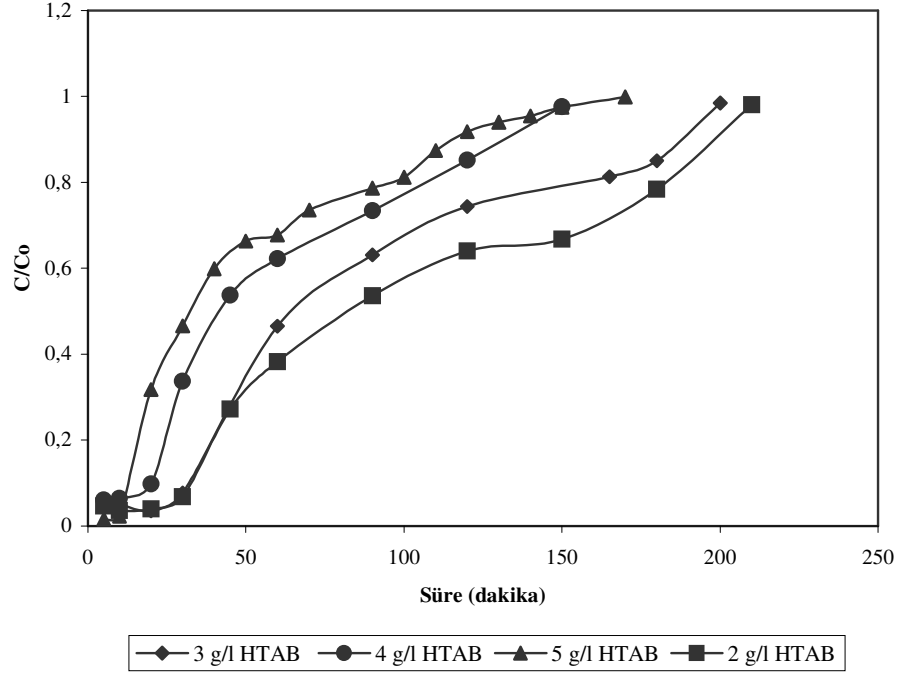
Şekil 7.14: HTAB modifikasyonu yapılmadan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi beslenen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırılması (ek Tablo A.5).

7.2.2. HTAB konsantrasyonunun etkisi

Benkli et. al. (2005) tarafından yürütülen çalışmada, sarı boya giderimi ile ilgili kırılma (breakthrough) eğrileri değişik HTAB besleme debileri için, birim yatak hacmine (BV) karşılık normalize edilmiş boya konsantrasyonları (C/C_0) olarak verilmiş ve renk gideriminin, 0.025 l/dk debide modifiye edilmiş yataktaki değerlerinin, diğerleri ile karşılaştırıldığında en iyi performansı gösterdiği görülmüştür. Bu çalışmada, sürekli sistemde (kolonda) yürütülen tüm adsorpsiyon işlemlerinde, HTAB ile yüzey modifikasyonu yapılırken, HTAB besleme debisi 0.025 l/dk olarak sabit alınmıştır.

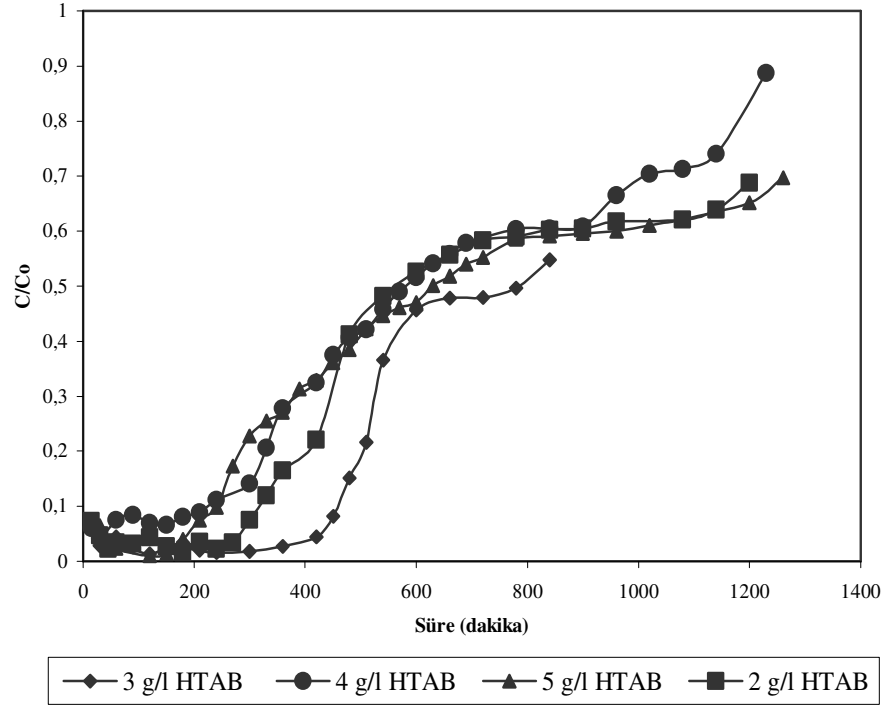
25 cm sabit yatak yüksekliğinde 150 g ağırlığındaki İncal zeoliti için (0.5-1 mm), HTAB besleme debisi 0.025 l/dk ve boya besleme debisi 0.050 l/dk ile giriş boya konsantrasyonu 50 mg/l'de sabit tutularak, zeolit modifikasyonu üzerinde HTAB konsantrasyonunun etkisini tesbit etmek üzere HTAB dozajı 2 g/l'den 5 g/l 'ye kadar değiştirilerek bir dizi deney yapılmıştır.

Zeolit yatak, 2 g/l ve 3 g/l HTAB konsantrasyonları ile modifiye edildiğinde benzer davranış göstermiş, ilk 45 dakikadan sonra 3 g/l HTAB kolonu daha çabuk terk ederken 2 g/l HTAB'ın daha yavaş azaldığı görülmüştür. Yaklaşık 200 dakikada $C/C_0=1$ olarak zeolit yatak doygunluk değerine ulaşmıştır. 5 g/l HTAB ile modifikasyon en hızlı cevabı vermiştir ve çıkışta keskin bir artış göstermiştir. 4 g/l HTAB ile modifikasyon ise 5 g/l HTAB ile modifikasyon kadar hızlı cevap vermese de 5 g/l'ye benzer şekilde azalmıştır. Yaklaşık olarak 150 dakikada $C/C_0=1$ olarak zeolit yatak doygunluğa ulaşmıştır (Şekil 7.15).

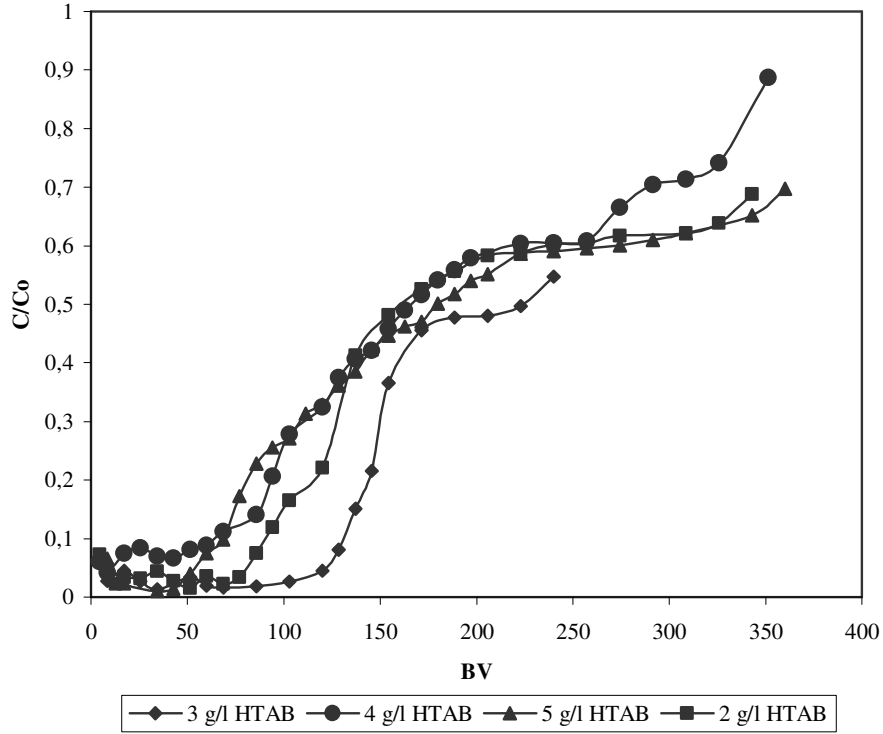


Şekil 7.15: Değişik HTAB konsantrasyonlarında modifiye edilen 150 g ağırlığında (25 cm yatak yüksekliği) İncal zeolitinin HTAB kırılma eğrileri (ek Tablo A.6, Tablo A.7, Tablo A.8, Tablo A.9)

Farklı HTAB modifikasyonlarının verimliliği, 50 mg/l sarı boyarmadde çözeltisi kullanılarak test edilmiştir. 2 g/l'den 5 g/l'ye kadar olan seride, farklı HTAB konsantrasyonları ile modifiye edilen zeolitinin renk giderim kapasiteleri Şekil 7.16 ve Şekil 7.17'de sırasıyla süre (dakika) ve birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak verilmiştir.



Şekil 7.16: Değişik HTAB konsantrasyonlarında modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim verimlerinin süreye bağlı karşılaştırması (ek Tablo A.10, Tablo A.11, Tablo A.12, Tablo A.13, Tablo A.14, Tablo A.15, Tablo A.16, Tablo A.17, ek Şekil B.3, Şekil B.4, Şekil B.5, Şekil B.6).



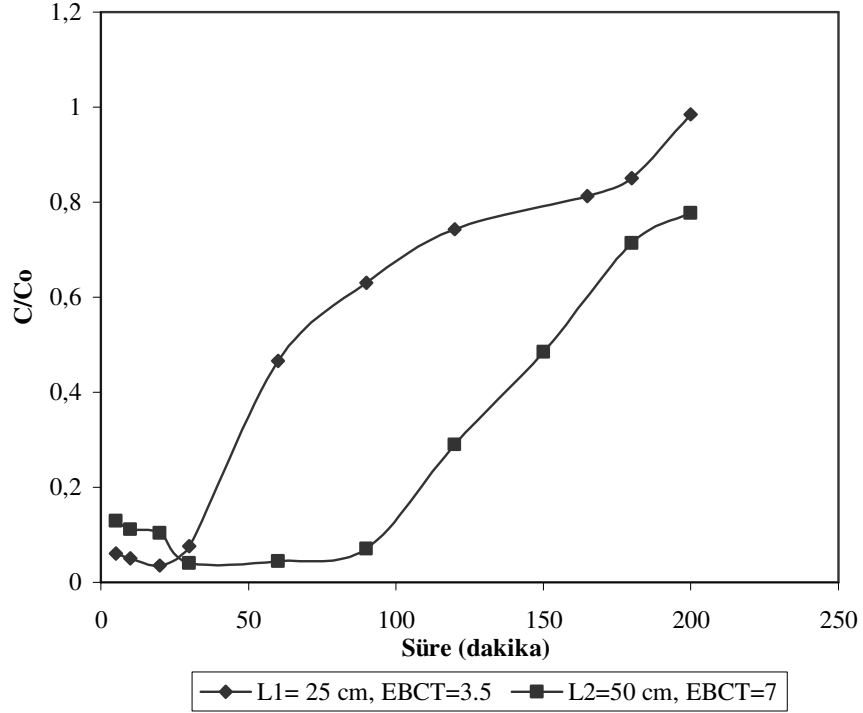
Şekil 7.17: Değişik HTAB konsantrasyonlarında modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması (ek Tablo A.10, Tablo A.11, Tablo A.12, Tablo A.13, Tablo A.14, Tablo A.15, Tablo A.16, Tablo A.17, ek Şekil B.3, Şekil B.4, Şekil B.5, Şekil B.6).

Test edilen konsantrasyon serisi içinde, diğerleri ile karşılaştırılan sarı renk adsorplamada, sırasıyla 2, 3, 4 ve 5 g/l HTAB konsantrasyonları için breakthrough noktaları 330 dk, 480 dk, 240 dk ve 270 dk diğer bir ifade ile 94 BV, 137 BV, 69 BV ve 68 BV’de olmak üzere en iyi performansı 3 g/l HTAB konsantrasyonu ile modifiye edilen zeolit göstermiştir. Dolayısıyla en iyi HTAB modifikasyonu 3 g/l HTAB konsantrasyonu ile 0.025 l/dk debi ile beslenen seride görülmüştür.

7.2.3. Yatak yüksekliği ve EBCT’nin etkisi

Yatak yüksekliğinin boya giderim verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla tesbit edilen en uygun modifikasyon koşulları altında, sırasıyla, $L_1=25$ cm yatak yüksekliğindeki (150 g İncal zeoliti) ve $L_2=50$ cm yatak yüksekliğinde (300 g İncal zeoliti) kolon reaktörde deneysel çalışmalar yürütülerek sonuçlar karşılaştırılmıştır.

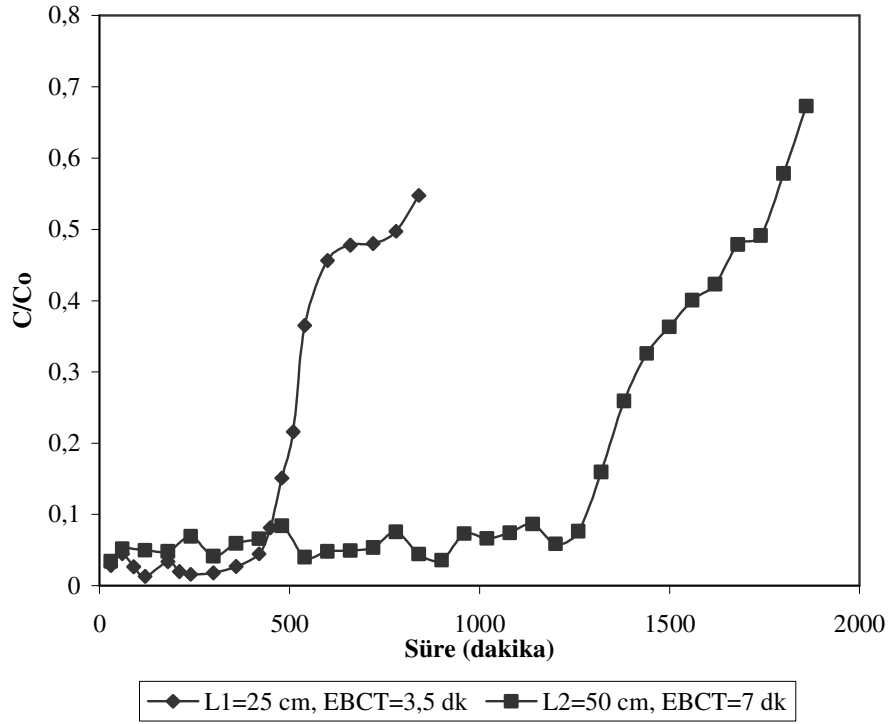
Sürekli sistem kolon reaktörde, $L_1=25$ cm ve $L_2=50$ cm yatak yüksekliğinde İncal zeolitinin 3 g/l HTAB dozajı ve 0.025 l/dk besleme debisi ile modifikasyonu yapılmıştır. Buna göre HTAB modifikasyonunda, 25 cm ve 50 cm yatak yüksekliklerinde boş yatak temas süresi (EBCT) sırasıyla 3.5 dk ve 7 dk olmaktadır. HTAB kırılma eğrileri Şekil 7.18’de verilmiştir. Zeolit yatağın $C/C_0= 0.8$ olarak doygunluğa ulaştığı gözlenmektedir.



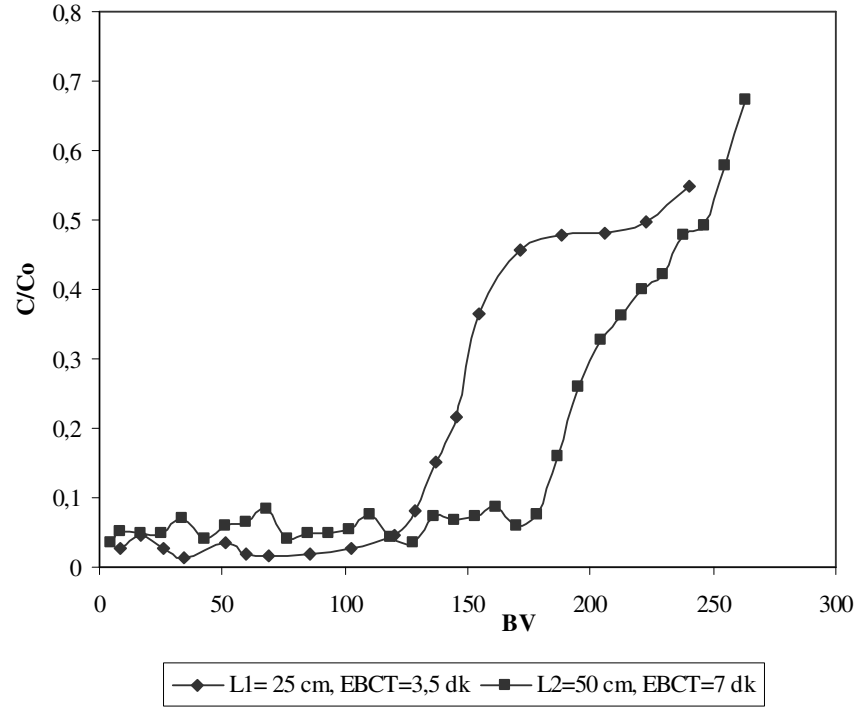
Şekil 7.18: Farklı yatak yüksekliklerinde 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş 150g ve 300g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB kırılma eğrileri (ek Tablo A.7, Tablo A.18).

Farklı yatak yüksekliklerinde 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş zeolit kolon reaktörden 0.050 l/dk besleme debisi ile sarı renk boyarmadde çözeltisi geçirilmiştir. Buna göre, boyarmaddenin adsorpsiyonunda, 25 cm ve 50 cm yatak yüksekliklerinde boş yatak temas süresi (EBCT) sırasıyla 3.5 dk ve 7 dk olmaktadır. HTAB-zeolitinin boya giderim verimlerine ait kırılma (breakthrough) eğrileri Şekil 7.19 ve Şekil 7.20’de görülmektedir. Burada kırılma noktaları 25 cm ve 50 cm yatak yükseklikleri için sırasıyla 480 dk ve 1320 dk diğer bir ifadeyle 137 BV ve 187 BV olarak bulunmuştur.

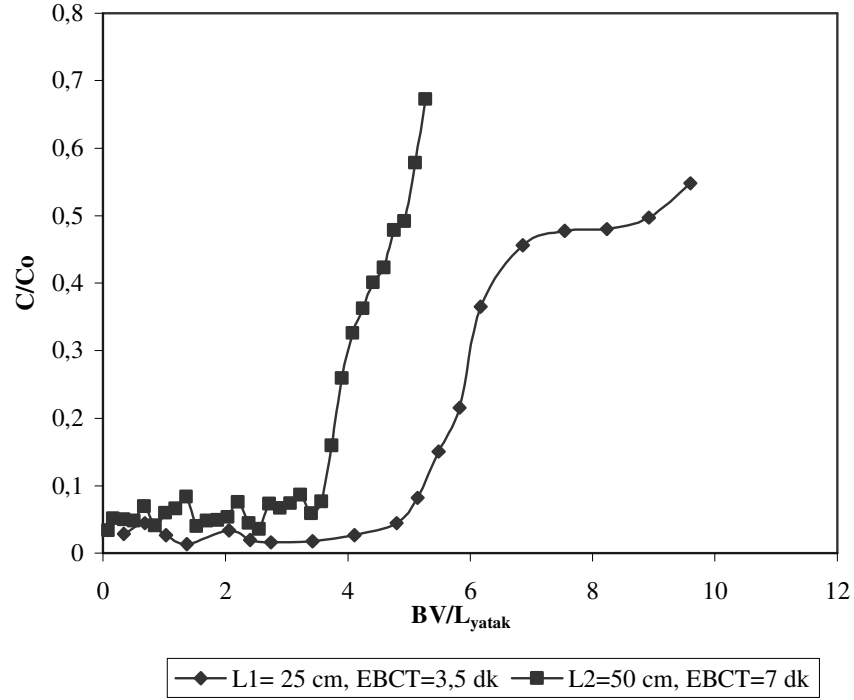
Şekil 7.21’de ise 25 cm ve 50 cm yatak yüksekliklerinin sarı renk gidermedeki verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Grafikten aynı koşullar altında, 25 cm yatak yüksekliğinin 50 cm yatak yüksekliğine göre, birim yatak yüksekliğinde sarı renk gidermede daha verimli olduğu fakat aralarında çok da büyük bir farkın olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.19: Farklı yatak yüksekliklerinde 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş 150g ve 300g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim verimlerinin süreye bağlı karşılaştırması (ek Tablo A.12, Tablo A.13, Tablo A.19, Tablo A.20, ek Şekil B.4, Şekil B.7).



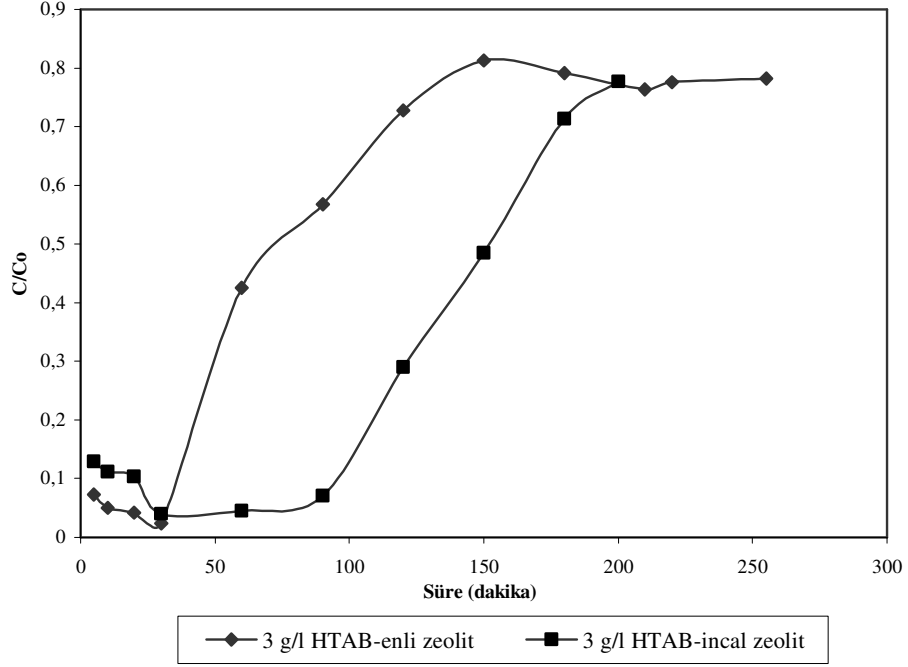
Şekil 7.20: Farklı yatak yüksekliklerinde 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş 150g ve 300g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması (ek Tablo A.12, Tablo A.13, Tablo A.19, Tablo A.20, ek Şekil B.4, Şekil B.7).



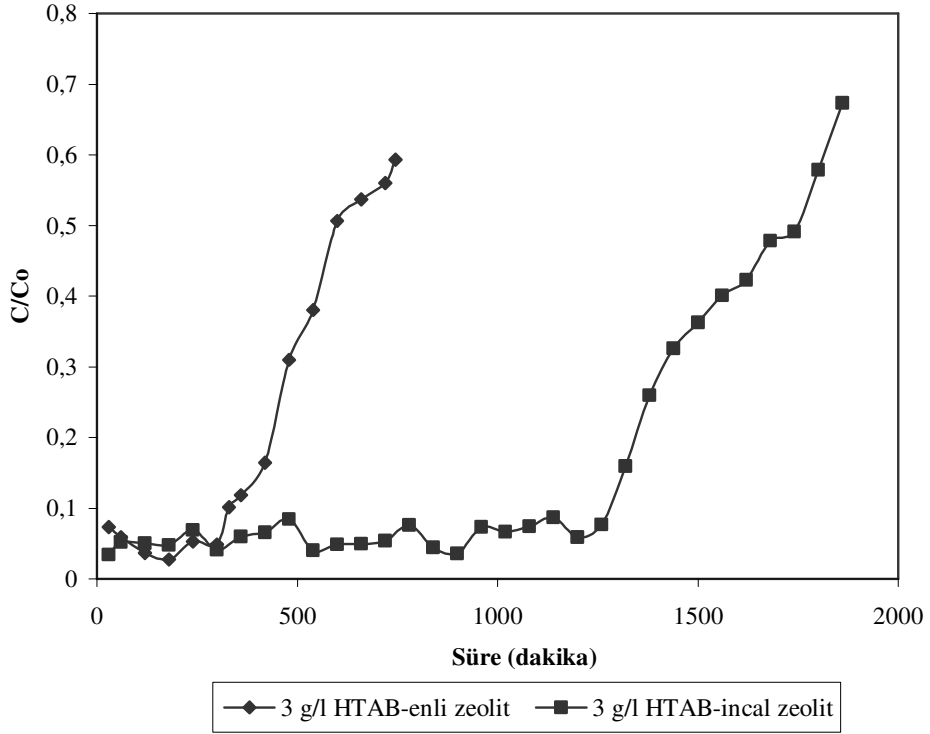
Şekil 7.21: Farklı yatak yüksekliklerinde 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş 150g ve 300g ağırlığındaki İncal zeolitinin boy giderim verimlerinin $BV/L_{yatak}-C/C_0$ 'nın fonksiyonu olarak karşılaştırması (ek Tablo A.13, Tablo A.20, ek Şekil B.4, Şekil B.7).

7.2.4. Malzeme tipinin etkisi

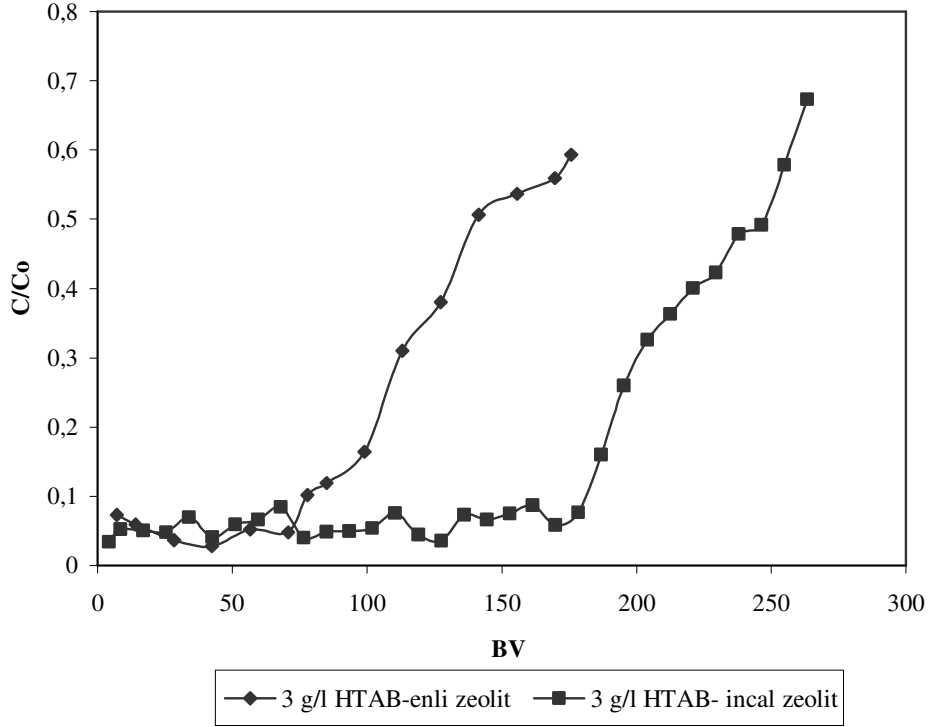
Enli zeoliti ve İncal zeoliti için HTAB modifikasyonunun etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiş, bu karşılaştırmada deneyler 3 g/l HTAB dozajı ile sürdürülmüştür. 300 g sabit ağırlığında (50 cm yatak yüksekliğinde) alınan İncal ve Enli zeolitleri (0.5-1 mm), 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edildiklerinde, benzer davranış göstererek, C/C_0 yaklaşık 0.8 değerinde olarak doygunluğa ulaşmışlardır (Şekil 7.22). Şekil 7.23 ve Şekil 7.24'den de görüldüğü gibi, 3 g/l HTAB ile modifiye edilen iki tip zeolitin her biri ayrı renk adsorplama kapasitesine sahiptir. Renk gideriminde malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile malzeme kalitesinin ön plana çıktığı bu grafiklerden açıkça anlaşılmaktadır. Test edilen iki tip malzeme, sarı renk adsorplamada birbirleriyle karşılaştırıldıklarında, İncal ve Enli zeolitleri için kırılma noktaları sırasıyla, 1320 dk ve 330 dk yani başka bir ifade ile 187 BV ve 78 BV olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan yola çıkarak farklı tipteki zeolitlerin sarı renk adsorplama performansını iyiden kötüye doğru İncal ve Enli zeolit şeklinde sıralayabiliriz.



Şekil 7.22: 3 g/l HTAB konsantrasyonunda modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli ve İncal zeolitlerinin HTAB kırılma eğrileri (ek Tablo A.18, Tablo A.21).



Şekil 7.23: 3 g/l HTAB konsantrasyonunda modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli ve İncal zeolitlerinin boya giderim verimlerinin süreye bağlı karşılaştırması (ek Tablo A.19, Tablo A.20, Tablo A.22, Tablo A.23, ek Şekil B.7, Şekil B.8)



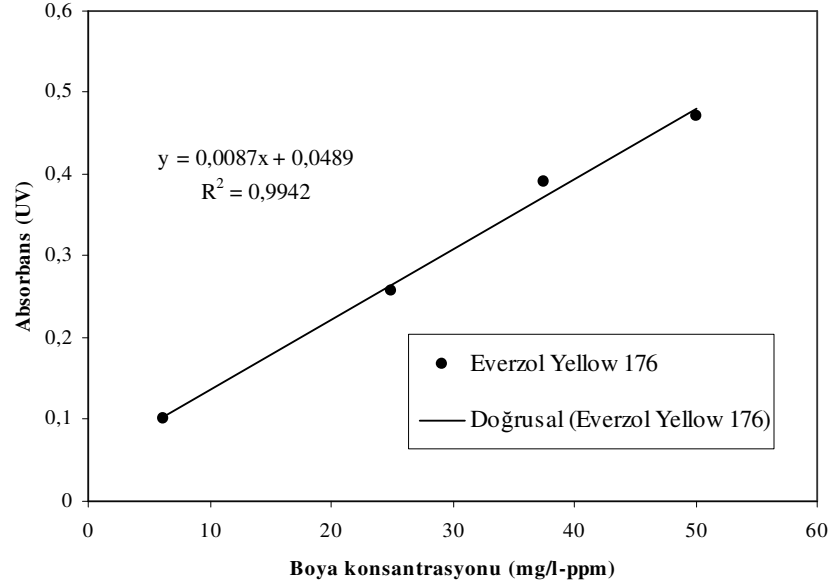
Şekil 7.24: 3 g/l HTAB konsantrasyonunda modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli ve İncal zeolitlerinin boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması (ek Tablo A.19, Tablo A.20, Tablo A.22, Tablo A.23, ek Şekil B.7, Şekil B.8)

Elde edilen sonuçlardan, tekstil atıksulardan renk gideriminde, kullanılan malzemenin kalitesinin önemi açıkça görülmektedir. Ayrıca doğal zeolit minerallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin maden rezervlerine ve hatta aynı rezerv içindeki farklı bölgelere göre bile önemli değişiklikler gösterdiği anlaşılmıştır.

7.2.5.Sürekli sistemde (kolonda) yapay tekstil atıksuyundan renk giderilmesi çalışmaları

Çalışmada kullanılan yapay atıksu numuneleri, Kabdaşlı ve diğ. (2002) tarafından yapılan deneysel çalışmadaki reaktif boya banyosuna benzer şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan reaktif boya banyosunda, reaktif boyarmaddesinin yanısıra gerçek tekstil atıksuyuna benzer oranlarda renk dışındaki diğer safsızlıklarda (NaCl, NaCO₃, asetik asit ve chelating agent) bulunmaktadır. Renk giderme çalışmalarında, önce 150 g ağırlığındaki, 0.5-1 mm tane boyutlu zeolit kolon reaktörde, zeolit 3 g/l HTAB ile 0.025 l/dk besleme debisiyle modifiye edilmiştir. Daha sonra HTAB-zeolitten 0.050

l/dk besleme debisi ile yapay tekstil atıksuyu geçirilmiştir, sonuçlar aynı şartlarda modifiye edilen zeolit yataktan geçirilen boya çözeltisi ve gerçek tekstil atıksuyunun sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Yapay tekstil atıksuyunun kalibrasyon eğrisi Şekil 7.25’de verilmiştir.



Şekil 7.25: Yapay tekstil atıksuyunun kalibrasyon eğrisi (ek Tablo A.24.)

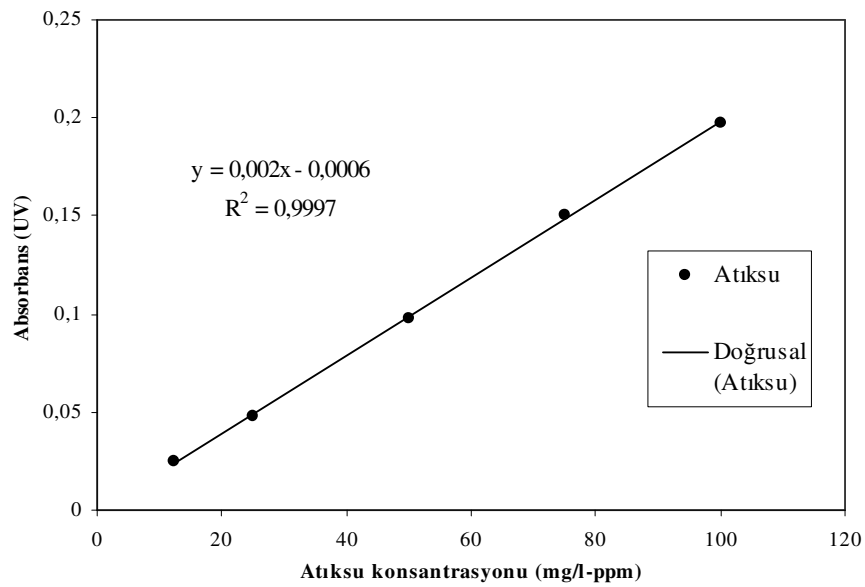
Aynı çalışma şartları altındaki boya çözeltisi, yapay tekstil atıksuyu ve gerçek tekstil atıksuyuna ait boya giderme verimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 7.27 ve Şekil 7.28’de verilmiştir.

7.2.6.Sürekli sistemde (kolonda) gerçek tekstil atıksuyundan renk giderilmesi çalışmaları

Çalışmada kullanılan atıksu numuneleri Bursa’da faaliyet gösteren bir tekstil endüstrisinin atıksu arıtma tesisi çıkışından alınmıştır. Bu tesiste oluşan boyahane çıkış suları reaktif boya içeren atıksulardır. Deneylerde kullanılan tekstil atıksuyu kolona beslenmeden önce ince bir tülbentten süzülerek içerisindeki safsızlıklardan arındırılmış böylece zeolit kolonun çabuk tıkanması önlenmiştir. Gerçek tekstil atıksuyunun kalibrasyon eğrisi Şekil 7.26’da verilmektedir. Renk giderme deneylerinde, önce Incal zeoliti (0.5-1mm boyutlu), 150 g sabit ağırlıkta (25 cm yatak yüksekliğinde) olarak kolon reaktöre konmuş ve 3 g/l HTAB ile 0.025 l/dk

besleme debisinde modifiye edilmiştir. Daha sonra, HTAB ile modifiye edilmiş zeolit yataklı reaktörden 0.050 l/dk sabit debi ile reaktif boyarmadde içeren gerçek tekstil atıksuyu geçirilmiştir. Kırılma (breakthrough), süreye ve birim yatak hacmine (BV) karşılık normalize edilmiş boya konsantrasyonları (C/C_0) olarak değerlendirilmiştir.

Boya çözeltisi (Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi içeren), yapay tekstil atıksuyu ve gerçek tekstil atıksuyunun giderme verimleri, aynı çalışma şartlarına bağlı olarak karşılaştırılmış ve sonuçlar Şekil 7.27 ve 7.28’de verilmiştir.



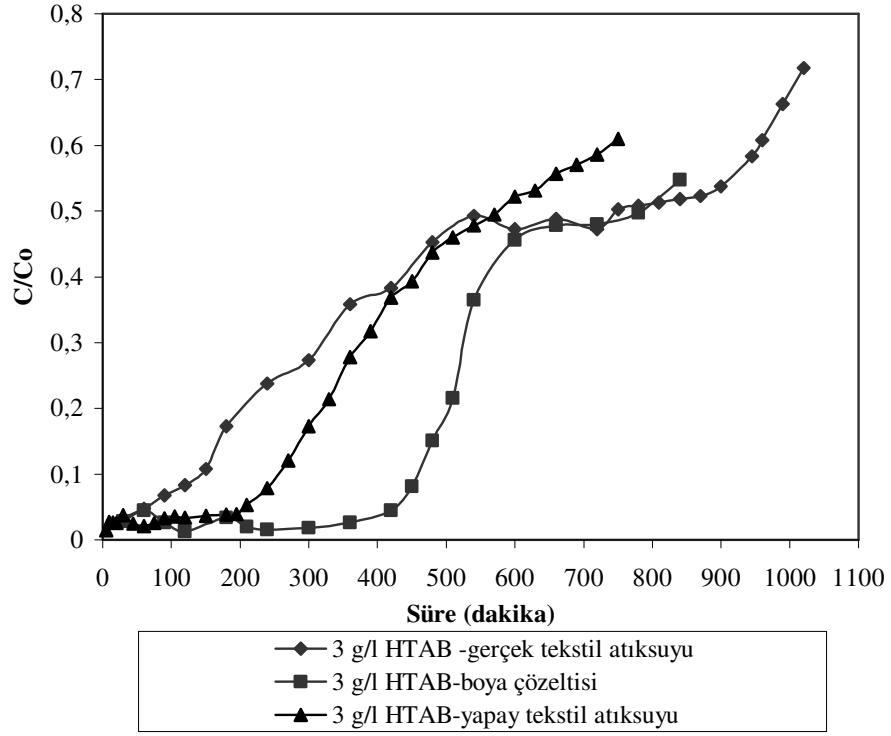
Şekil 7.26: Gerçek tekstil atıksuyunun kalibrasyon eğrisi (ek Tablo A.25).

Walker and Weatherley (2000), granül aktif karbon içeren sabit yataklı kolon reaktörde Tectilon Blue 4R-01, Tectilon Red 2B ve Tectilon Orange 3G boyarmaddelerinin (asidik boyarmaddeler) tekli ve üçlü çözeltileri ve bu üç boyarmaddeyi içeren gerçek tekstil atıksuyu (halı dokuma fabrikası atıksuyu) ile çalışmıştır. Tekli boya ve üçlü boya çözeltileri verilerinin karşılaştırılmasında, üçlü boya çözeltisinin adsorpsiyonunda rekabet adsorpsiyonunun ortaya çıkmasından dolayı (yani boyarmaddelerin aktif karbonun aktif sitelerine adsorpsiyon için birbirleri ile yarışmaları) adsorpsiyon kapasitesinin tekli çözeltilere göre yaklaşık olarak %20 oranında azaldığı görülmüştür. Gerçek tekstil atıksuyu, üçlü çözeltilerle

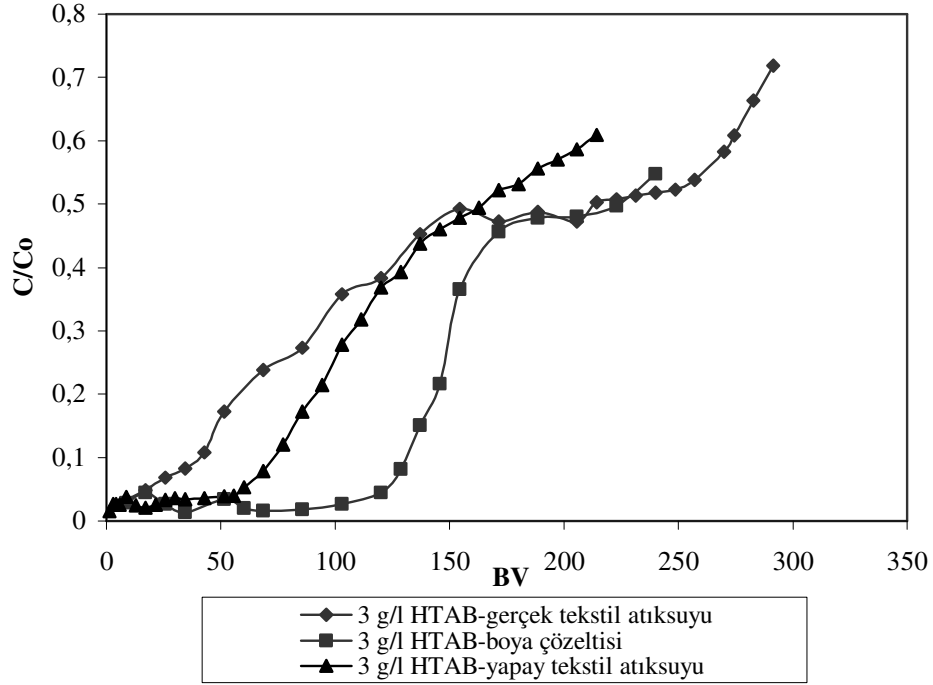
karşılaştırıldığında ise adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık olarak %65 oranında azaldığı ortaya konmuştur.

Modifiye zeolitli (HTAB-zeolit) kolon reaktörde, gerçek tekstil atıksuyunun arıtılması çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi ile hazırlanan boya çözeltisinin ve yapay atıksuyun sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Boya çözeltisi ve yapay atıksudan renk gideriminin gerçek atıksuya nazaran daha fazla olduğu gözlenmiştir. 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş 150 g sabit ağırlıktaki (yatak yüksekliği 25 cm) İncal zeolitinin adsorpsiyon kırılma (breakthrough) eğrileri incelendiğinde, renk gidermede, boya çözeltisi, yapay atıksu ve gerçek tekstil atıksuyu için kırılma (breakthrough) noktaları sırasıyla 480 dk, 270 dk ve 150 dk (Şekil 7.27) veya başka bir ifade ile 137 BV, 77 BV ve 43 BV (Şekil 7.28) olarak bulunmuştur.

Bunun sebebi olarak, tekstil atıksuyunda rengin dışında bulunan renksiz diğer bileşenlerin (yüzey aktif maddeler, tuz, soda, kostik vb. kimyasallar gibi) yani ek safsızlıkların adsorpsiyon sırasında girişim yapması gösterilmiştir. Ayrıca bu durum, tekstil endüstrisinde boyama prosesinde kullanılan renksiz adsorplanabilen yardımcı maddelerin, önemli derece yüksek rekabet adsorpsiyonuna sebep olmasıyla da açıklanabilmektedir.



Şekil 7.27: 3 g/l HTAB ile modifiye edilen, 150 g ağırlığındaki İncal zeoliti ile sarı boya gideriminde, boya çözeltisi, yapay ve gerçek tekstil atıksuyunun verimlerinin süreye bağlı karşılaştırılması (ek Tablo A.12, Tablo A.13, Tablo A.24, Tablo A.25, Tablo A.26, Tablo A.27, ek Şekil B.4).



Şekil 7.28: 3 g/l HTAB ile modifiye edilen, 150 g ağırlığındaki İncal zeoliti ile sarı boya gideriminde, boya çözeltisi, yapay ve gerçek tekstil atıksuyunun verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırılması (ek Tablo A.12, Tablo A.13, Tablo A.24, Tablo A.25, Tablo A.26, Tablo A.27, ek Şekil B.4).

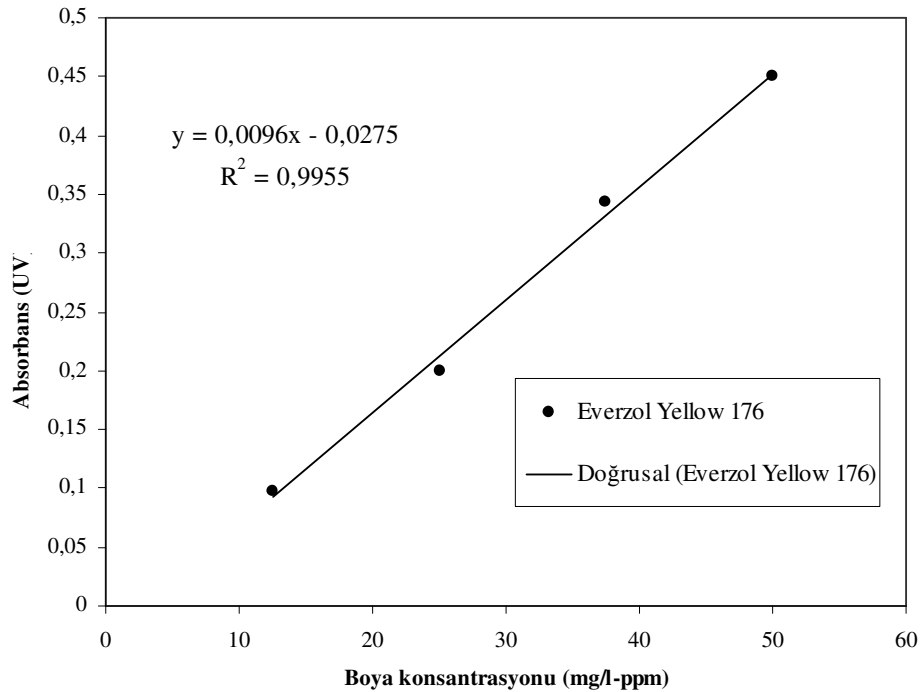
7.2.7.Sürekli sistemde (kolonda) rejenerasyon çalışmaları

Turan and Çelik (2003) tarafından yürütülen deneysel çalışmalarda, içmesuyundan amonyak gideriminde kullanılan klinoptilolitin rejenerasyonu, 30 g/l NaCl rejenerasyon çözeltisi ile pH 11.5'ta sabit yataklı kolonda araştırılmış, klinoptilolitin rejenerasyonunun mikroporların boyutlarının genişlemesiyle gerçekleştiği ve klinoptilolitin aktifleşmesi sonucu amonyum iyonlarının klinoptilolite nüfuz etmesinin kolaylaştığı ve rejenerasyon işlemi sonucunda iyon değişimi kapasitesinin arttığı ortaya konmuştur.

Sürekli sistemde zeolit kolon adsorpsiyon çalışmalarından sonra zeolit yatağın rejenerasyonu çalışması yapılmıştır. Zeolit yataklı sabit kolonda gerçekleştirilen rejenerasyon çalışmalarında, ilk aşamada, 150 g ağırlıkta (yatak yüksekliği 25 cm) ve (0.5-1 mm) malzeme boyutunda İncal zeoliti için yapılmıştır. pH= 12 de 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl içeren rejenerasyon çözeltisi ile farklı sıcaklıklarda (30°C ve 60°C) gerçekleştirilen rejenerasyon çalışmaları ile en uygun rejenerasyon şartları araştırılmıştır.

7.2.7.1. Rejenerasyon çözeltisi 1.5 g/l NaOH + 30 g/l NaCl, sıcaklık 60°C, pH 12

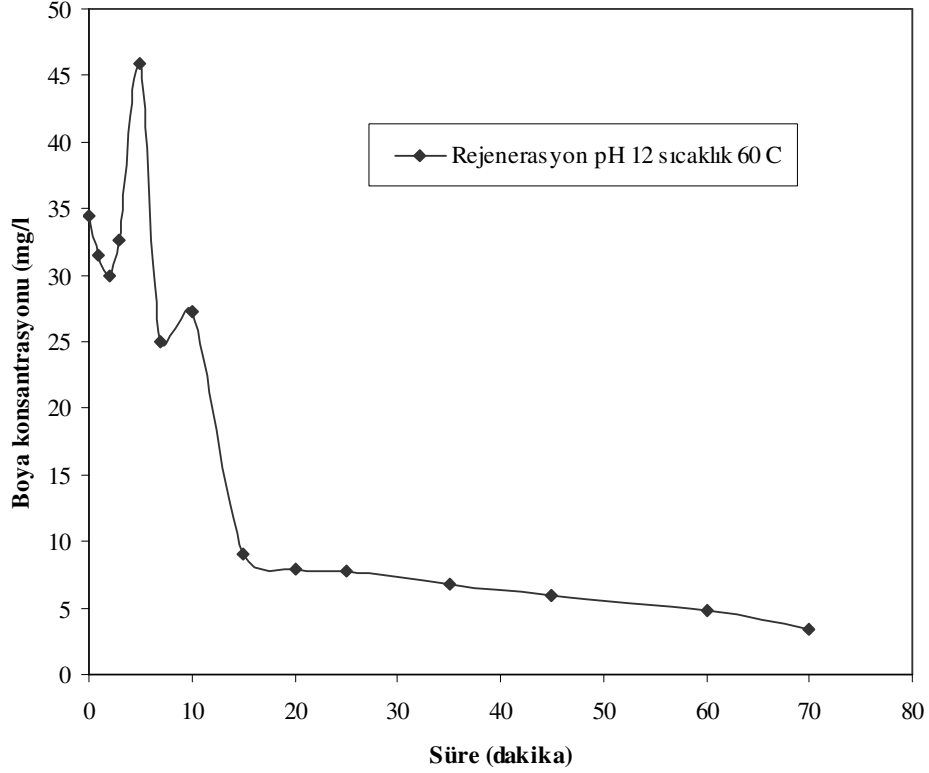
Başlangıçta zeolit yatak 3 g/l HTAB ile 0.025 l/dk besleme debisinde modifiye edilmiş ardından sabit yatak 50 mg/l konsantrasyonlu Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi içeren boya çözeltisiyle 0.050 l/dk debi ile beslenmiştir. Daha sonra, zeolit yatağın rejenerasyon işleminde, pH 12’de ve 60°C sıcaklıkta 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl içeren rejenerasyon çözeltisi 0.050 l/dk besleme debisi ile zeolit yataklı kolon reaktörden geçirilmiştir. Rejenerasyon çözeltisi kolona beslenirken belirli periyotlarda çıkış numuneleri alınmıştır. Rejenerasyon çıkış numunelerinin spektrofotometrede okunan absorbans değerleri Şekil 7.29’daki kalibrasyon eğrisi kullanılarak konsantrasyon değeri olan mg/l cinsine çevrilmiştir.



Şekil 7.29: pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonunda spektrofotometrede okunan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği (ek Tablo A.28)

Şekil 7.30’daki rejenerasyon eğrisinde, zeolit bünyesinden çözeltiliye geçen reaktif sarı boya miktarının 0-5 dakika arasında 45 mg/l seviyelerine yaklaştığı ve 5-20 dakika arasında azalarak 20 dakika sonunda sıfıra yakın boya konsantrasyonu değerleri sergilediği açıkça görülmektedir. Rejenerasyon işleminin yaklaşık 70

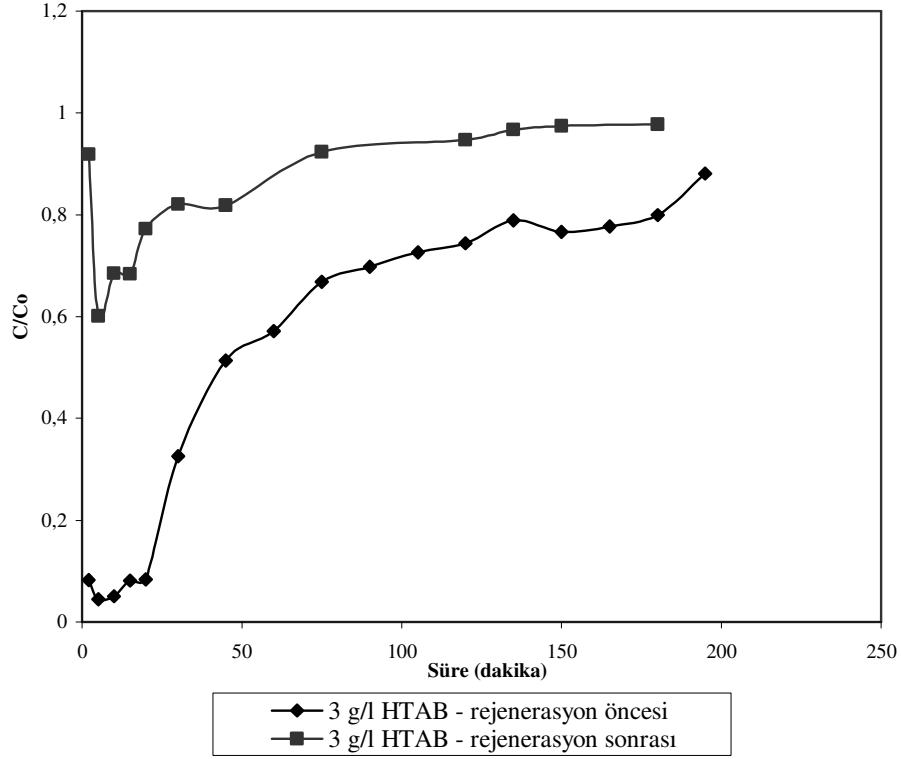
dakikada sona erdiği anlaşılmaktadır. Bu durum, zeolite adsorplanan boyanın yaklaşık % 92'sinin ilk 15 dakikada zeoliti terk ettiğinin bir göstergesidir.



Şekil 7.30: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki regenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile regenerasyonu (ek Tablo A.28, Tablo A.29)

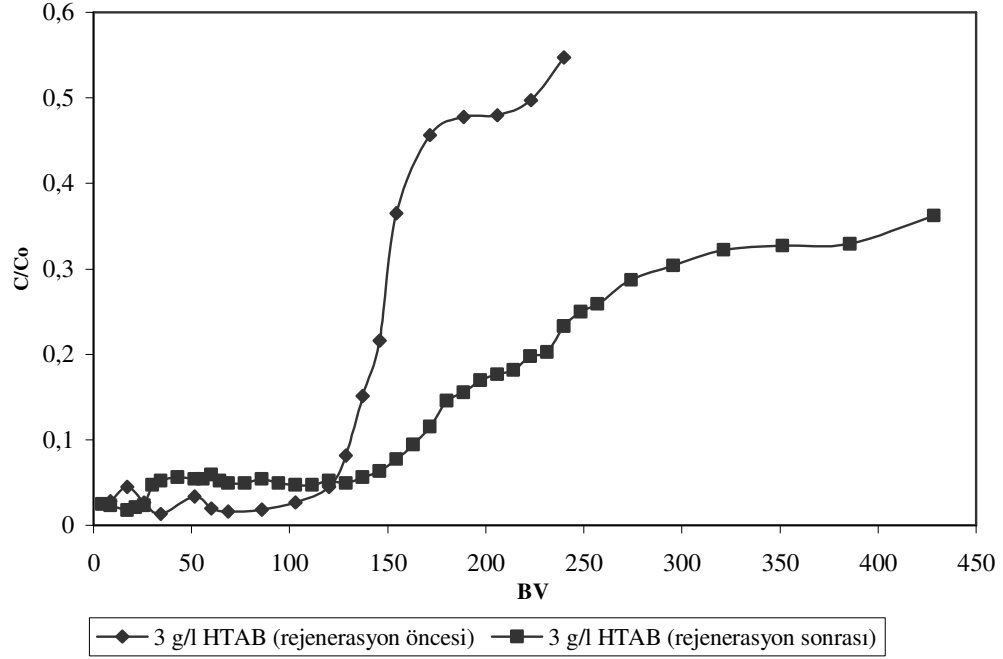
Regenerasyon işleminden sonra rejenere edilmiş zeolit yatak tekrar kullanılmıştır. İkinci aşamada, rejenere edilmiş zeolit yatak önce 3 g/l HTAB dozajıyla 0.025 l/dk besleme debisi ile modifiye edilmiş ve ardından 50 mg/l konsantrasyonlu sarı boya içeren boya çözeltisi 0.050 l/dk besleme debisiyle kolondan geçirilmiştir. Orijinal zeolit ve rejenere edilmiş zeolitın renk giderim verimleri karşılaştırılmıştır (Şekil 7.32).

İncal zeolitinin regenerasyondan önceki ve sonraki HTAB modifikasyonlarına bakıldığında, Şekil 7.31'de görüldüğü gibi, regenerasyondan önceki HTAB modifikasyonunda, zeolit HTAB'a doyduğu için regenerasyondan sonraki HTAB beslemesinde zeolit az miktarda HTAB'ı adsorbe edebilmiştir.



Şekil 7.31: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan önceki ve sonraki HTAB kırılma eğrilerinin karşılaştırılması (ek Tablo A.30, Tablo A.31).

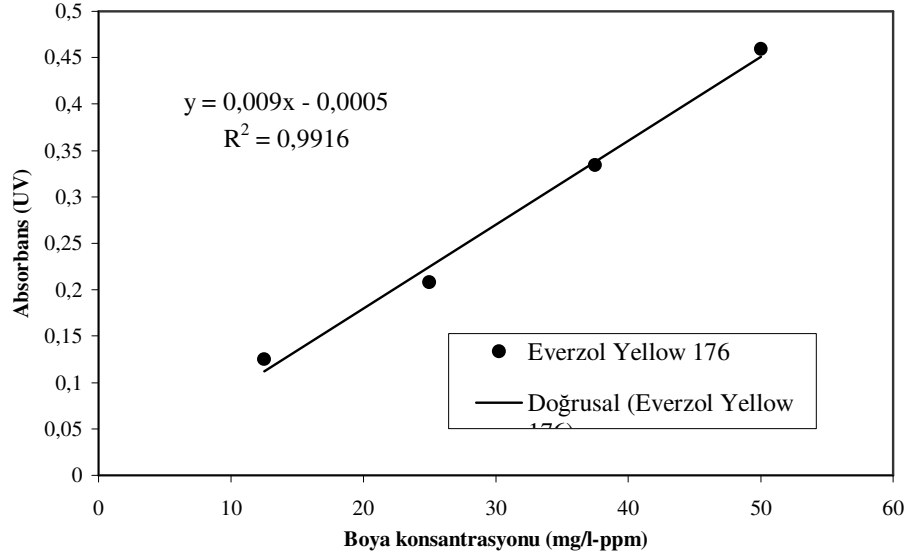
pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenere edilen İncal zeolitinin rejenerasyondan önceki ve sonraki kırılma eğrileri karşılaştırılmıştır (Şekil 7.32). Orijinal zeolit ve rejenere edilmiş zeolit için kırılma noktaları sırasıyla 137 BV ve 171 BV (480 dk ve 600 dk) olarak bulunmuştur (kırılma noktaları için $C/Co < 0.1$ olarak alınmıştır). Buna göre rejenere edilmiş zeolitinin renk giderme veriminin orijinal zeolite göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 7.32). Bu da, Turan and Çelik (2003)'ün içmesuyundan amonyak giderimindeki zeolit yatağın rejenerasyon sonuçları ile uyuşmaktadır.



Şekil 7.32: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan önceki ve sonraki boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması (ek Tablo A.12, Tablo A.13, Tablo A.32, Tablo A.33, Şekil B.4, Şekil B.9).

7.2.7.2.Rejenerasyon çözeltisi 1.5 g/l NaOH + 30 g/l NaCl, sıcaklık 30°C, pH 12

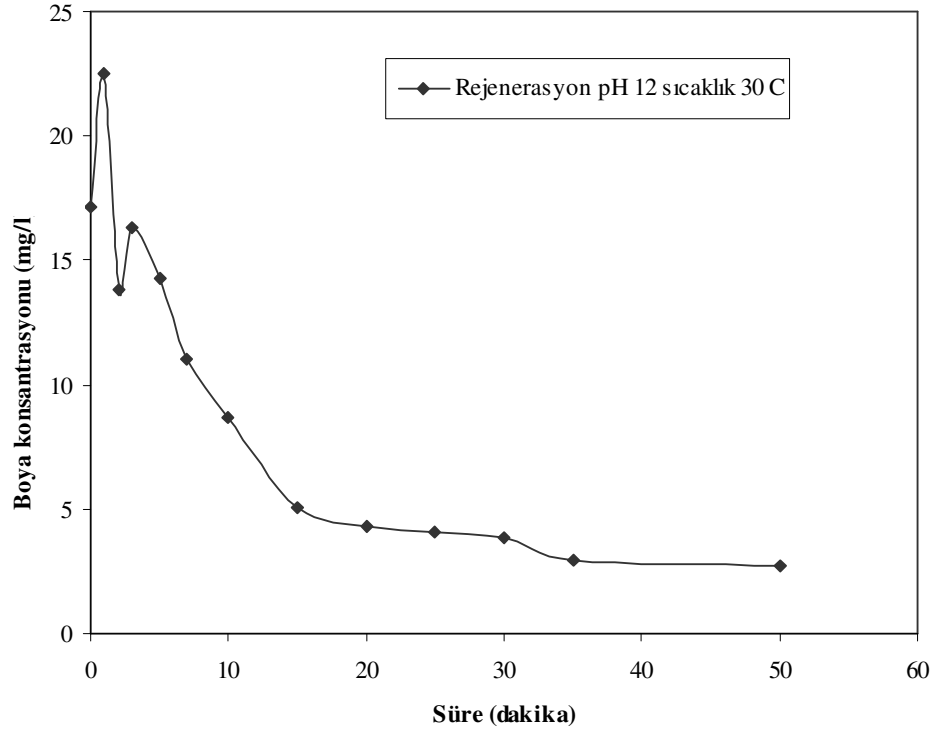
Zeolit yataklı sabit kolonda 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilen rejenerasyon çalışmasında ise, benzer şekilde 150 g ağırlıkta ve (0.5-1 mm) boyunda İncal zeoliti 3 g/l HTAB ile 0.025 l/dk besleme debisi ile modifiye edilmiş ardından 50 mg/l boya konsantrasyonlu boya çözeltisi ile beslenmiştir. Rejenerasyon işleminde, pH'ı 12 olarak ayarlanan 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl içeren 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon çözeltisi kolona verilmiştir. Rejenerasyon çıkış numunelerinin spektrofotometrede okunan absorbans değerleri Şekil 7.33'deki kalibrasyon eğrisi kullanılarak konsantrasyon değeri olan mg/l cinsine çevrilmiştir.



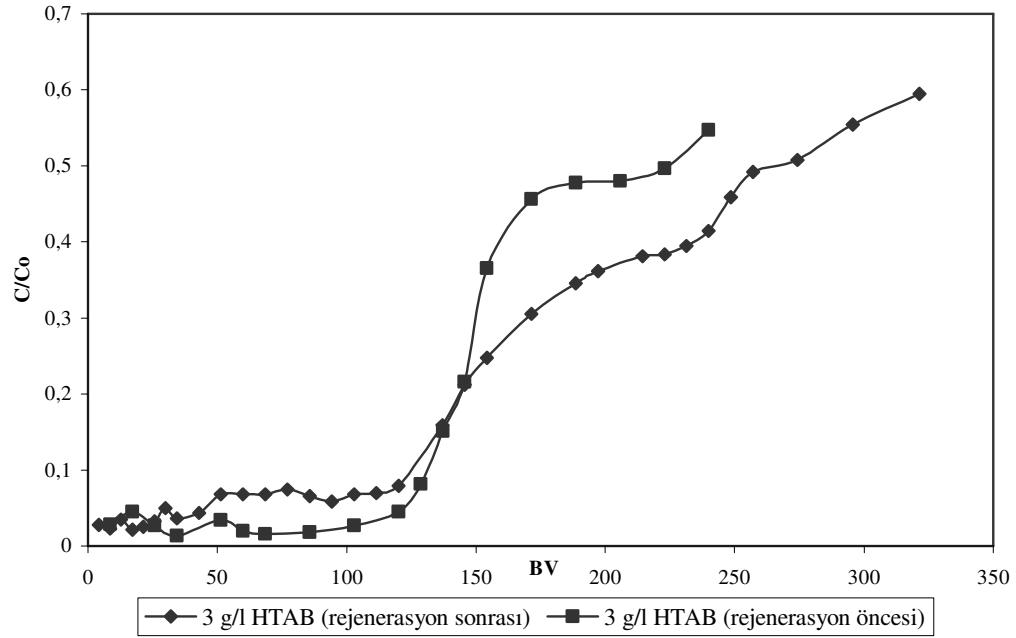
Şekil 7.33: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu sırasında spektrofotometrede okunan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği (ek Tablo A.34)

Rejenerasyon işleminin ardından, rejenere edilmiş zeolit tekrar 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş ve ardından tekrar 50 mg/l boya konsantrasyonlu yapay boya çözeltisi ile beslenmiştir. Düşük sıcaklıktaki rejenerasyonun performansı zeolitinin rejenerasyon öncesi ve sonrası renk giderim verimleri karşılaştırılarak test edilmiştir (Şekil 7.35).

Şekil 7.34'deki rejenerasyon eğrisinden, rejenerasyonun ilk dakikasında zeolite adsorplanmış olan boyanın zeoliti terk ederek çıkış boya konsantrasyonunu 22.5 mg/l'ye çıkardığını ve bunu aynı hızda bir düşüşün takip ederek 35 dakikanın sonunda çıkış konsantrasyonunun hemen hemen sıfırlandığını görebiliriz. Bu durum, zeolite adsorplanan boyanın yaklaşık % 45'inin ilk dakikada zeolitten desorbe olduğunun bir göstergesidir. İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonunda, rejenerasyondan önceki ve sonraki HTAB eğrileri Şekil 7.31'deki ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 7.34: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu (ek Tablo A.34, Tablo A.35).

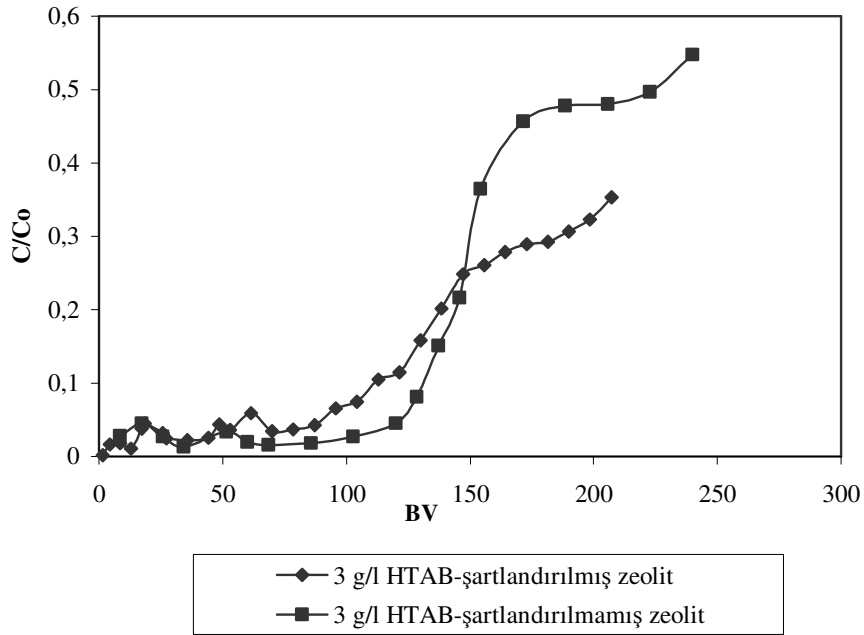


Şekil 7.35: 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan önceki ve sonraki boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması (ek Tablo A.12, Tablo A.13, Tablo A.36, Tablo A.37, ek Şekil A.4, Şekil B.10).

pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenere edilen İncal zeolitinin rejenerasyondan önceki ve sonraki breakthrough noktaları Şekil 7.35'den de görüldüğü gibi sırasıyla 137 BV ve 137 BV (480 dk ve 480 dk) olarak hemen hemen aynı bulunmuştur. Aynı koşullar altında, yüksek sıcaklıkta (60°C) gerçekleştirilen rejenerasyon işleminin düşük sıcaklıklarda (30°C) gerçekleştirilen rejenerasyona nazaran daha verimli olduğu görülmüştür.

7.2.8.Sürekli sistemde (kolonda) şartlandırma çalışmaları

Zeolit yataklı sabit kolonda oda sıcaklığında gerçekleştirilen şartlandırma çalışmasında, 150 g ağırlıkta ve (0.5-1 mm) boyutunda İncal zeoliti kolon içinde yıkılarak safsızlıklarından arındırıldıktan sonra pH'ı 12 olarak ayarlanan, 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl içeren 5 lt'lik çözelti ile 0.050 l/dk besleme debisiyle beslenerek şartlandırılmıştır. Şartlandırma işleminin ardından, şartlandırılmış zeolit 3 g/l HTAB ile 0.025 l/dk besleme debisiyle modifiye edilmiş ve ardından 50 mg/l boya konsantrasyonlu boya çözeltisi ile 0.050 l/dk debiyle beslenmiştir. Şartlandırma işleminin performansı, şartlandırılmış ve şartlandırılmamış HTAB-zeolit yataktan boyar madde çözeltisi geçirilerek, giderilen renk verimlerinin karşılaştırılmasıyla test edilmiştir (Şekil 7.36).



Şekil 7.36: 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile şartlandırılmış ve şartlandırılmamış HTAB-zeolit yataktan boyar madde çözeltisi geçirilerek, boya giderim verimlerinin birim yatak hacminin (BV) fonksiyonu olarak karşılaştırması (ek Tablo A.12, Tablo A.13, Tablo A.38, ek Şekil A.4).

Şekil 7.36'dan da görüldüğü gibi 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında şartlandırılmış ve şartlandırılmamış HTAB-zeolitinin boya giderimindeki breakthrough noktaları sırasıyla 113 BV ve 137 BV (405 dk ve 480 dk) olarak hemen hemen aynı bulunmuştur. Yani şartlandırılmış ve şartlandırılmamış HTAB-zeolitler kırılma noktasına kadar aynı davranışı göstermişlerdir. Ancak kırılmadan sonra şartlandırılmış zeolit daha yavaş olarak doyma noktasına ulaşmıştır.

8. SONUÇLAR

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde yaygın olarak kullanılan sarı renk reaktif azo boyarmaddesi (Everzol Yellow 3 RS H/C veya Reaktif Yellow 176) içeren boya çözeltisi, yapay tekstil atıksuyu ve gerçek tekstil atıksuyundan rengin, doğal zeolit-klinoptilolit (Manisa-Göğdes yöresi) kullanılarak adsorpsiyon yoluyla giderilmesi araştırılmıştır. Çalışmalar esas olarak sürekli sistem olan zeolit sabit yataklı kolon reaktörde yürütülmüştür. Ayrıca kesikli sistemde (batch) reaktörde de ön çalışmalar yapılmıştır.

Reaktif boyalar sahip oldukları negatif sülfonat grupları nedeniyle negatif yüklü olan doğal zeolit yüzeyi ile uyuşmamaktadırlar. Bu da doğal zeolit, reaktif boyarmaddeler için nispeten düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına neden olmaktadır. Bu yüzden klinoptilolit (zeolit) yüzeyi boyarmadde adsorplama kapasitesini arttırmak amacıyla katyonik yüzey aktif bir madde olan HTAB ile modifiye edilerek klinoptilolit yüzeyi pozitifize dönüştürülmektedir. Böylece hidrofil olan zeolit yüzeyi hidrofob hale getirilmektedir.

Deneyisel çalışmalarda, doğal zeolit bir kuaterner amin bileşiği olan HTAB ile modifiye edilmiş ve sulu çözeltideki ve atıksudaki rengi maksimum miktarda adsorplayabilecek en uygun modifikasyon şartları tespit edilmeye çalışılmıştır. Her deney serisi iki aşamalı olarak, doğal zeolit yüzeyinin HTAB ile modifiye edilmesi ve bunu takiben modifiye edilmiş zeolit kullanıldığı adsorpsiyon sisteminde renk giderimini içermektedir.

Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde, İncal ve Enli zeolitlerinin (0.5-1 mm tane boyutunda) optimum miktarlarının tayininde 0.2-2g/50 ml arasında bir dizi zeolit miktarı denenmiş ve optimum zeolit miktarı 0.8 g/50 ml olarak bulunmuştur. HTAB ile modifiye edilmiş bu zeolitler üzerine boya adsorpsiyonunda, başlangıç boya konsantrasyonu 15 mg/l - 90 mg/l ve sıcaklıklar 22°C, 30°C ve 36°C alınarak araştırma yapılmıştır. 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş zeolit numuneleri için

adsorpsiyon kapasitesi adsorpsiyon süresiyle birlikte 20 dk'ya kadar hızla artış göstermiş, sonra yavaşlayan hızla 30 dk'da dengeye ulaşmıştır.

Kesikli sistemde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, başlangıç boya konsantrasyonu artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. 22°C'de, denge durumunda, 3 g/l HTAB modifiye İncal zeolitinin Reaktif Yellow 176 boyarmaddesini adsorplama kapasitesi 15 mg/l için 0.48 mg/g iken 90 mg/l için 1.71 mg/g olmuştur. HTAB-Enli zeoliti için de HTAB-İncal zeolitine benzer şekilde, 22°C'de denge durumunda, Reaktif Yellow 176'yı adsorplama kapasitesi 15 mg/l için 0.38 mg/g iken 90 mg/l için 2.12 mg/g olarak tayin edilmiştir.

Ayrıca, sıcaklıktaki artış da adsorpsiyon kapasitesinin artmasına yol açmaktadır. 3 g/l HTAB modifiye İncal zeolitinin, 30 mg/l boya başlangıç konsantrasyonu için 22°C'deki denge durumunda boyayı adsorplama kapasitesi 0.83 mg/g'dan, 30°C'de 1.04 mg/g ve 36°C'de ise 1.06 mg/g'a yükseldiği görülmüştür. HTAB-Enli zeoliti için, 30 mg/l boya başlangıç konsantrasyonu için, 22°C'deki denge durumunda boyanın adsorplanma kapasitesi 0.53 mg/g iken, 30°C'de 0.55 mg/g ve 36°C'de ise 0.62 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa paralel olarak artması Reaktif Yellow 176 reaktif boyarmaddesinin HTAB modifiyeli İncal ve Enli zeolitleri ile adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Kesikli sistem adsorpsiyon deneyleri sonucunda, 3 g/l HTAB ile benzer şekilde modifiye edilen zeolitlerin her birinin farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda renk gideriminde ayrı adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile malzeme kalitesinin etkisinin ön plana çıktığı anlaşılmıştır. Buna göre elde edilen q_e değerlerinden, İncal zeolitinin Enli zeolitine nazaran biraz daha iyi performans gösterdiği söylenebilir.

İzoterm çalışmalarından elde edilen denge değerleri kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi 22°C sıcaklık değeri için hesaplanmış ve deneysel verilerin Freundlich izotermine daha uygun olduğu saptanmıştır.

Sürekli sistemde zeolit kolon adsorpsiyon çalışmalarında, HTAB besleme debisi 0.025 l/dk ve boya besleme debisi 0.050 l/dk ile giriş boya konsantrasyonu 50 mg/l'de ve tane boyutu 0.5-1 mm'de sabit tutulmuş, HTAB konsantrasyonu değişiminin (2-5 mg/l arasında), yatak yüksekliği değişimi ve EBCT'nin ($L_1=25$ cm, EBCT=3.5 dk ve $L_2=50$ cm, EBCT=7 dk) ve malzeme tipinin etkisi incelenmiştir.

Sarı boya (Reaktif Yellow 176) giderimi ile ilgili kırılma (breakthrough) eğrileri değişik HTAB konsantrasyonları için, birim yatak hacmine (BV) karşılık normalize edilmiş boya konsantrasyonları (C/C_0) olarak verilmiştir.

Zeolit yatak, 2 g/l ve 3 g/l HTAB konsantrasyonları ile modifiye edildiğinde benzer davranış göstermiş, ilk 45 dakikadan sonra 3 g/l HTAB kolonu daha çabuk terk ederken 2 g/l HTAB'ın daha yavaş azaldığı görülmüştür. Yaklaşık 200 dakikada $C/C_0 = 1$ olarak zeolit yatak doygunluk değerine ulaşmıştır. 4 g/l ve 5 g/l HTAB ile modifikasyon hızlı gelişme ile çıkışta keskin bir artış göstermiştir. Her ikisi için de yaklaşık 150 dakikada $C/C_0 = 1$ olarak zeolit yatak doygunluğa ulaşmıştır.

HTAB konsantrasyonları 2, 3, 4 ve 5 g/l olarak zeolit kolona uygulandıktan sonra sarı renk boyanın adsorplanmasında kırılma (breakthrough) noktaları sırasıyla 94 BV, 137 BV, 69BV ve 68 BV'de (diğer bir ifadeyle 330 dk, 480 dk, 240 dk ve 270 dk'da) oluşmuştur. Buna göre en iyi boya giderimi 3 g/l HTAB konsantrasyonu ile modifiye edilen zeolit yatakta görülmüştür.

Zeolit kolonda yatak yükseklikleri 25 cm ve 50 cm alınarak sarı renk gidermedeki verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Buna göre, boyarmaddenin adsorpsiyonunda, 25 cm ve 50 cm yatak yüksekliklerinde boş yatak temas süresi (EBCT) sırasıyla 3.5 dk ve 7 dk olmaktadır. Kırılma (breakthrough) noktaları 25 cm ve 50 cm yatak yükseklikleri için sırasıyla 480 dk ve 1320 dk diğer bir ifadeyle 137 BV ve 187 BV olarak bulunmuştur. Aynı koşullar altında, birim yatak yüksekliğinde sarı renk gidermede, 25 cm yatak yüksekliğinin 50 cm'ye göre biraz daha verimli olduğu görülmüştür. EBCT nin değişimi yatak yüksekliğinin değişimine benzer etkiyi yapmıştır.

300 g sabit ağırlığında (yatak yüksekliği 50 cm) ve (0.5-1 mm) malzeme boyutunda alınan İncal ve Enli zeolitleri, 3 g/l HTAB dozajı ile modifikasyonunda, benzer davranış göstererek, C/C_0 yaklaşık 0.8 değerinde doygunluğa ulaşmışlardır. 3 g/l HTAB ile modifiye edilen iki tip zeolit, İncal ve Enli zeolitleri için kırılma noktaları sırasıyla, 1320 dk ve 330 dk yani başka bir ifade ile 187 BV ve 78 BV olarak bulunmuştur. Bu çalışmadan yola çıkarak farklı tipteki zeolitlerin sarı renk adsorplama performansını iyiden kötüye doğru İncal ve Enli zeolit şeklinde sıralayabiliriz. Elde edilen sonuçlardan, tekstil atıksulardan renk gideriminde, kullanılan malzemenin kalitesinin önemi açıkça görülmektedir. Ayrıca doğal zeolit

minerallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin maden rezervlerine ve hatta aynı rezerv içindeki farklı bölgelere göre bile önemli değişiklikler gösterdiği anlaşılmıştır.

Zeolit kolon reaktörde gerçek tekstil atıksuyundan renk giderimi çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi ile hazırlanan boya çözeltisi ve yapay atıksuyun sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Boya çözeltisi ve yapay atıksudan renk gideriminin gerçek atıksuya nazaran daha fazla olduğu gözlenmiştir. 3 g/l HTAB ile modifiye edilmiş 150 g sabit ağırlıktaki (yatak yüksekliği 25 cm) İncal zeolitinin renk giderme kırılma (breakthrough) eğrileri incelendiğinde, boya çözeltisi, yapay atıksu ve gerçek tekstil atıksuyu için kırılma (breakthrough) noktaları sırasıyla 480 dk, 270 dk ve 150 dk veya başka bir ifade ile 137 BV, 77 BV ve 43 BV olarak bulunmuştur. Renk giderimi verimliliğine göre sıralama yapılırsa: boya çözeltisi>yapay tekstil atıksuyu>gerçek tekstil atıksuyu.

Gerçek tekstil atıksuyuda rengin dışında bulunan renksiz diğer bileşenlerin (yüzey aktif maddeler, tuz, soda, kostik vb. kimyasallar gibi) yani ek safsızlıkların adsorpsiyon sırasında girişim yapması renk giderimindeki verimi azaltmaktadır. Ayrıca bu durum, tekstil endüstrisinde boyama prosesinde kullanılan renksiz adsorplanabilen yardımcı maddelerin, önemli derece yüksek rekabet adsorpsiyonuna sebep olmaları ile de açıklanabilir.

Sürekli sistemde zeolit kolon adsorpsiyon çalışmalarından sonra zeolit yatağın rejenerasyonu çalışması yapılmıştır. pH=12'de 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl içeren rejenerasyon çözeltisi ile farklı sıcaklıklarda (30°C ve 60°C) gerçekleştirilen rejenerasyon çalışmaları ile en uygun rejenerasyon şartları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen rejenerasyon işleminin daha verimli olduğunu göstermiştir.

pH=12 ve 60°C sıcaklıkta rejenerasyon işleminde, zeolit bünyesinden çözeltiliye geçen reaktif sarı boya miktarının 0-5 dakika arasında 45 mg/l seviyelerine yaklaştığı ve 5-20 dakika arasında azalarak yaklaşık 70 dakikada rejenerasyon işlemi sona erdiği gözlenmiştir. Bu durum, zeolite adsorplanan boyanın yaklaşık %92'sinin ilk 15 dakikada zeoliti terk ettiğinin bir göstergesidir. İncal zeolitinin rejenerasyondan önceki ve sonraki kırılma eğrileri karşılaştırılmıştır. Orijinal zeolit ve rejenere edilmiş zeolit için kırılma noktaları sırasıyla 137 BV ve 171 BV (480 dk ve 600 dk)

olarak bulunmuştur. Buna göre rejenere edilmiş zeolitin renk giderme veriminin orijinal zeolitin göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

pH=12 ve 30°C sıcaklıkta rejenerasyon işleminde, rejenerasyonun ilk dakikasında zeolitten desorbe olan boya çıkış konsantrasyonunun 22.5 mg/l'ye yükselmiş ve bunu aynı hızda bir düşüşün takip ederek 35 dakikanın sonunda çıkış konsantrasyonunun hemen hemen sıfırlanmıştır. Zeolite adsorplanan boyanın yaklaşık %45'inin ilk dakikada zeolitten desorbe olmuştur. İncal zeolitinin rejenerasyondan önceki ve sonraki kırılma noktaları sırasıyla 137 BV ve 137 BV (480 dk ve 480 dk) olarak hemen hemen aynı bulunmuştur.

Böylece aynı koşullar altında, yüksek sıcaklıkta (60°C) gerçekleştirilen rejenerasyon işleminin düşük sıcaklıklarda (30°C) gerçekleştirilen rejenerasyona nazaran daha verimli olduğu görülmüştür.

Zeolit yataklı sabit kolonda 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl içeren çözelti ile oda sıcaklığında gerçekleştirilen şartlandırma çalışmasında, şartlandırılmış ve şartlandırılmamış HTAB-zeolitinin boya giderimindeki breakthrough noktaları sırasıyla 113 BV ve 137 BV (405 dk ve 480 dk) olarak hemen hemen aynı bulunmuştur. Yani şartlandırılmış ve şartlandırılmamış HTAB-zeolitler kırılma noktasına kadar aynı davranışı göstermişlerdir. Şartlandırılmış zeolit ile yapılan renk gidermede kırılma eğrisi şartlandırılmamış zeolite göre daha yatık olarak yükselmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalardan, doğal ve modifiye zeolitlerin reaktif tekstil boyarmaddelerinin tekstil atıksularından giderilmesi başta olmak üzere endüstriyel ve evsel atıksulardan çeşitli kirleticilerin giderilmesi yoluyla kirlilik kontrolü alanında kullanılabilecekleri anlaşılmaktadır. Bu mineraller Türkiye'de yaklaşık 50 milyar ton civarında bir rezerve sahip olup, yüzeye yakın ve düzenli bir yataklanmaya sahip oldukları için madencilik açısından kolay işletilebilir özelliktedir. Pek çok çalışma ile kullanılabilirliği kanıtlanmış olan bu minerallerin ülkemizdeki endüstriyel alanlardaki kullanımının yaygınlaşmadığı görülmektedir. Ülkemiz ve diğer ülkelerde yapılan laboratuvar ölçekli çalışmaların endüstriyel ve diğer uygulama sahalarında uygulanabilirliğinin araştırılması, yaygınlaştırılması ekonomik açıdan fayda getirebilecektir.

Sonuç olarak, lkemizde tespit edilmiş bölgelerdeki zeolit oluşumları değerlendirilerek en kısa zamanda hem ülke ekonomisine hem de evre kirliliğinin giderilmesine katkıda bulunulmalı, endüstriyel uygulamaların sonuçları da değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR

- Ackley, M.W. and Yang, R.T.**, 1991. Adsorption characteristics of high-exchange clinoptilolites, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **30**, 2523-2530
- Adaotu, A.**, 1996. Water minimization strategies for best environmental management practices in textile dyeing and finishing industries, *Master Thesis*, Boğaziçi University, İstanbul.
- Aksu, Z.**, 2001. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochem. Eng. J.*, **7**, 79-84.
- Alberti, A.**, 1975. The crystal structure of two clinoptilolites, *Tscherm. Miner Petr.Mitt.*, **22**, 25-37
- Al-Degs, Y., Khratsheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N.**, 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Research*, **34 (3)**, 927-935
- Alietti, A., Brigatti, M.F. and Poppi, L.**, 1977. Natural Ca-rich clinoptilolite (heulandites of group 3), New Data and Review, *N.Jb. Min.Mh.*, **11**, 493-501
- Alkan, M, Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö. and Doğan, M.**, 2005. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Dyes and Pigments*, **65**, 251-259
- Alkan, M. and Doğan, M.**, 2003. Adsorption kinetics of victoria blue onto perlite, *Fresenius Environmental Bulletin*, **12 (5)**, 418-425.
- Al-Qodah, Z.**, 1998. Adsorption of methylene blue with diatomite, *J. Env. Technol.*, **17 (9)**, 128-137
- Alp, K., Sevimli, M.F., Övez, S., Öztürk, İ. ve Yazgan, M.**, 2000. Tekstil endüstrisi atıksularında fiziko-kimyasal yöntemlerle renk giderimi, *2000 GAP Çevre Kongresi*, T.C. Harran Üniversitesi, Mühendislik ve Ziraat Fakülteleri, Şanlıurfa, 16-18 Ekim, 2.Cilt, s. 671-680
- Ames, L.L.**, 1963. Synthesis of a clinoptilolite- like zeolite, *Am.Min.*, **48**, 1374-1381

- Arbeloa, F.L., Arbeloa, T.L. and Arbeloa I.L.,** 1997. Spectroscopy of rhodamine 6G adsorbed on sepiolite aqueous suspensions, *J. Colloid and Interface Sci.*, **187** (1), 105-112
- Arıcı, Y.,** 2000. Tekstil endüstrisinde reaktif boyarmaddelerden kaynaklanan rengin fenton prosesi ile giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Armağan, B., Turan, M. ve Çelik, M.S.,** 2003a. Modifiye sepiyolit ve zeolitin tekstil endüstrisi atıksularında adsorbant olarak kullanılması:karşılaştırmalı değerlendirme, *TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Ankara, s.187-195
- Armağan, B., Turan, M. ve Çelik, M.S.,** 2003b. Boyar maddelerin doğal kil mineraller kullanılarak adsorpsiyonu: Katı konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi, *TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Ankara, s.179-186
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M., and Çelik, M.S.,** 2003c. Adsorption of negatively- charged azo dyes onto surfactant–modified sepiolite, *J. Environ. Eng., ASCE*, **129** (8), 709-715.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M., and Çelik, M.S.,** 2003d. The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78** (7), 725-732.
- Armbruster, T. and Gunter, M.E.,** 1991. Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from sucer creek, Oregon, U.S.A.: A single crystal X-Ray study at 100 K, *Am.Min.*, **76**, 1872-1883
- Asfour, H.M., Fadali, O.A., Nassar, M.M., El-Geundi, M.S.,** 1985. Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **35** (1), 21-27.
- Atun, G. and Bodur, N.,** 2002. Retention of Cs on zeolite, bentonite and their mixtures, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **253** (2), 275–279
- AWWA,** 1999. American Water Works Association, Water Quality and Treatment, a Hand Book of Community Water Supplies, fifth edition, Mc Graw-Hill, Inc.
- Banergee, K., Cheremisinoff, P.N. and Cheng, I.S.,** 1997. Adsorption kinetics of O-xylene by fly ash, *Water Research*, **31**, 249-261

- Barrer, R.M. and Makki, M.B.**, 1964. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite, *Can. Jn. of Chemistry*, **42**, 1481-1487
- Barrer, R.M.**, 1978. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press, London.
- Baykal, B.B. and Güven, D.A.**, 1997. Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater, *Water Sci. Technol.*, **35**, 47–54
- Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M. and Çelik, M.S.**, 2005. Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed bed reactors, *Water Res.*, **39(2-3)**, 487- 493.
- Beyazıt, N.**, 2001. Atıksularda ağır metal kirliliğinin doğal zeolit (klinoptilolit) ile gideriminin araştırılması, *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas
- Bhattacharya, S.K.**, 1992. Treatment of textile wastes. in: *Handbook of Industrial Waste treatment*, 1, pp. 307-322, Eds.Wang L.K. & Wang M.H.S., Marcel Dekker Inc.
- Bish, L.D.**, 1984. Effects of exchangeable cation composition on the thermal expansion/contraction of clinoptilolite, *Clays and Clay Min.*, **32 (6)**, 444-452
- Blanchard, G., Maunaye, M. and Martin, G.**, 1984. Removal heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.*, **18**, 1501-1507
- Boles, J.R.**, 1972. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites, *Am. Min.*, **57**, 1463-1493
- Bousher, A., Shen, X. and Edyvean, R.G.L.**, 1997. Removal of colored organic matter by adsorption onto low-cost materials, *Water Research*, **31 (8)**, 2084-2092
- Breck, D.W.**, 1974. Zeolite Molecular Sieves, pp.771, John Wiley, New York
- Breck, D.W.**, 1983. Synthetic Zeolites : Properties and Application, Industrial Minerals and Rocks, S.J., 5th., Vol 2, pp.1399-1412, Eds.LEFOND, Newyork
- Brownawell, B.J., Chen, H., Collier, J.M. and Westall, J.C.**, 1990. Adsorption of organic cations to natural materials, *Env.Sci.Tech.*, **24**, 1234-1241
- Carey, W.L. and Bish, D.L.**, 1997. Calorimetric measurement of the enthalpy of hydration of clinoptilolite, *Clays and Clay Min.*, **45 (6)**, 826-833

- Channon, Y.M., Catlow, C.R.A., Jackson, R.A. and Owens, S.L.,** 1995. Loading and location of water molecules in the zeolite clinoptilolite, in: *Zeolites: A refined tool for designing catalytic sites*, Studies in surface science and catalysis, **97**, pp.117-124, B.V., Amsterdam
- Chern, J.M. and Huang, S.M.,** 1998. study of nonlinear wave propagation theory. I. Dye adsorption by activated carbon, *Industrial Chemical Research*, **37**, 253-257
- Chiari, Kia, Abbaspur, Seyedeyn-Azed,** 2004. Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve, *Separation and purification Tech.*, **40**, 285-295
- Chiou, M.S. and Li, H.Y.,** 2003. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, *Chemosphere*, **50**, 1095–1105
- Churhley, J.H.,** 1994. Removal of dyewaste colour from sewage effluent-the use of a full scale ozone plant, *Water Science Technology*, **30/3**, 275-284
- Clark, R.M. and Lykins, Jr.,B.W.,** 1989. Granule active carbon design operation and cost, Lewi Publication, second printing, Michigan
- Çiçek, H., Arslan, F., Turan, M., and Celik, M.S.,** 2000. Utilisation of natural clay minerals in the removal of ammonia from wastewaters, In *Mineral Processing on the Verge of the 21st Century*, pp. 735-739, Eds. Özbayoğlu, G. et al., A.A. Balkema: Rotterdam
- Çelik, M.S.,** 1982. Precipitation / Redissolution / Reprecipitation Phenomenon in Sulfonate– Inorganics Systems, *Ph.D. Thesis*, Colombia University, USA.
- Çetinel, G., Esenli, F. ve Baş, H.,** 1996. Diğer Endüstri Mineralleri, *DPT Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, **1**, 178-199, Ankara
- Dentel, Jamrah, Sparks,** 1998. Sorption and cosorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tannic acid by organoclays, *Water Research*, **32**, 3689-3697
- Dentel, S.K., Bottero, I.Y., Khatib, K., Demovgeot, H., Duguet, I.P. and Anselme, C.,** 1995. Sorption of tannic acid, phenol and 2,4,5-trichlorophenol on organoclays, *Wat.Research*, **29**, 1273-1280
- Doğan, M. and Alkan, M.,** 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, **50**, 517-528.

- DPT**, 1996. Lületaş, tabakalı sepiyolit, atapulgit (paligorskit), Devlet Planlama Teşkilatı VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, *Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu*, **DPT 2421-ÖİK:480**, Ankara, Türkiye
- Dweib, M.A.**, 1993. Adsorption of dyes from their solutions using natural clays, *M.Sc. Thesis*, University of Jordan
- Edson, G.M.**, 1977. Some Bedded Zeolites, San Simon Basin, Southeastern Arizona: *Unpublished MS Thesis*, University of Arizona
- El-Geundi, M.S.**, 1991. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques, *Water Research*, **25 (3)**, 271-273.
- El-Nahhal and Safi**, 2004. Adsorption of phenontherene on organoclays from distilled and saline water, *J.of Colloid and Interface*, 269-273
- Ersoy, B.**, 2000. Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Esenli, F.**, 1986. Devecikonağı (Bursa) çevresindeki zeolitin oluşumu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Esenli, F.**, 1992. Gördes çevresindeki neojen serilerin ve zeolitleşmenin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Fakı, A., Çınar, M. ve Turan, M.**, 2005. Sabit yataklı zeolit kolonda reaktif boyaların adsorpsiyon yoluyla giderilmesi:Malzemenin etkisi, *12. Ulusal Kil Sempozyumu*, Van, Türkiye, 05-09 Eylül, s. 669-681
- Faust, S.D. and Alay, O.M.**, 1986. Adsorption processes for water treatment, Butterworth, Stoneham, MA
- Flanigen, E.M.**, 1975. Crystal structure and chemistry of natural zeolites in minerology and geology of natural zeolites, *Minerogical Society of America*, Short Course Notes, **4**, 19-52
- Flanigen, M.**, 1991. Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective, in: Introduction to Zeolite Science and Practies, pp.13-35, Eds. Bekkum, H.Van, Flanigen E.M. and Jansen, J.C., Elseiver, Amsterdam

- Gaehr, F., Hermanuitz, F. and Oppermann, W.,** 1994. Ozonation-an important technique to comply with new german laws for textile wastewater treatment, *Wat.Sci.Tech.*, **30 (3)**, 255-263
- Gaspard, M., Neveu, A. And Matin G.,** 1983. Clinoptilolite in drinking water treatment for NH_4^+ removal, *Water Res.*, **17**, 279-288
- Gottardi, G. and Galli, E.,** 1985. Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin.
- Gharaibeh, S.H., Abu El Shar, W.Y. and Al-Kafahi, M.M.,** 1998. Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products, *Water Research* , **32 (2)**, 498-502.
- Gorensek, M.,** 1999. Dye-fiber bond stabilities of some reactive dyes on cotton, *Dyes Pigments*, **40**, 225–233
- Gregg, S., T. and Sing, K., S.,** 1982. Adsorption surface area and porosity, Academic Pres
- Griffiths, J.,** 1987. Zeolites Cleaning up, *Industrial Minerals*, January, 19-33
- Gupta, M.P. and Bhattacharya, B.K.,** 1985. Studies on color removal from bleach plant effluent of a kraft pulp mill, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, **35 B**, 23-32
- Gupta, V.K., Sharma, S., Yadav, I.S. and Mohan, D.,** 1998. Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of phenol and P-nitrophenol from wastewater, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, **71**, 180-186
- Haggerty, G.M. and Bowman, R.S.,** 1994. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, *Env.Sci.Tech.*, **28**, 452-458
- Haimour, N. and Sayed, S.,** 1997. The adsorption kinetics of methylene blue dye on jift, Dirsat. *Natural and Eng.Sci.*, **24 (2)**, 215-224
- Hasany, S., Saeed, M. and Ahmed, M.,** 2000. Adsorption isotherms and thermodynamic profile of $\text{Co(II)}-\text{SCN}$ complex uptake on polyurethane foam, *Sep.Sci.Technol.*, **35**, 379-394
- Hawkins, D.B.,** 1967. Zeolite Studies 1. synthesis of some alkaline earth zeolites, *Material Res.Bull.*, **2**, 951-958
- Ho, Y.S. and Chiang, C.C.,** 2001. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents, *Adsorption* **7**, 139–147.

- Ho, Y.S., Chiang, T.H. and Hsueh, Y.M.,** 2005. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, *Process Biochem.*, **40**, 119–124.
- Hunter, A. and Renfrew, M.,** 1999. Reactive dyes for textile fibres, the chemistry of activated Π bonds as reactive groups and miscellaneous topics, Society of Dyers and Colourists, Formerly Senior Research Chemist Zeneca Specialties, Blackley, Manchester
- IOASC,** 1987. *International Ozon Association Standardisation Committee*, Iodometric method for the determination of ozone, Brussels in Europe
- Jorgensen, S.E.,** 1975. Ammonia removal by use of clinoptilolite, *Water Res.*, **10**, 213-224
- Kanık, M.,** 1988. Pamuklu mamüllerin reaktif boyarmaddelerle boyanmasında kullanılan yarı kontinü boyama yöntemlerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa
- Kapdan, İ. K., Kargı, F., McMullan, G. and Marchant R.,** 2000. Biological decolorization of textile dyestuff by coriolus versicolor in a packed column reactor, *Environmental Technology*, **21**, 231-236
- Kapdan, İ.K. ve Kargı, F.,** 2000. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, *Turkish Journal of Engineering Environmental Science*, **24**, 161-169
- Kabdaşlı, I., Ölmez, T. and Tünay, O.,** 2002. Factors affecting colour removal from reactive dye bath by ozonation, *Water Science and Technology*, **45 (12)**, 261-270
- Kara, M.,** 1999. Toksik ağır metal iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Karadağ, D., Koç, Y., Turan, M. and Armağan, B.,** 2006. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite, *J. Hazard. Materials*, **136(3)**, 604-609
- Karapınar, N.,** 2005. Atıksulardan amonyumun uzaklaştırılmasında zeolit kullanımı, *12.Ulusal Kil Sempozyumu*, Van, 05-09 Eylül, s.637-644

- Kato, M., Satokawa, S. and Itabashi, K.,** 1997. Syntetic clinoptilolite and distribution of aluminum atoms in the framework of HEU type zeolites, in: progress in zeolite and microporous materials, studies in the surface science and catalysis, **105**, pp.229-235, Eds. Hakze Chon, Son Kilhm and Young Sun Uh, Elsevier Science, B.V.
- Kayar, M.,** 2003. Membran filtrasyon yöntemi ile atıksularda renk giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa
- Knowlton, G.D., White, T.R. and Mckague, H.L.,** 1981. Thermal study of types of water associated with clinoptilolite, *Clays and Clay Min.*, **29 (5)**, 403-411
- Kocaer, O. ve Alkan, U.,** 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7 (1)**, 47-55
- Koh and Dixon,** 2001. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene, *Applied Clay Science*, **18**, 11-122
- Koyama, K. and Takeuchi, Y.,** 1977. Clinoptilolite : The distribution of potasssium atoms and its role in thermal stability, *Z.Kristallogr.*, **145**, 216-239
- Kuleyin, A. ve Karakuş, E.,** 2003. Modifiye Manisa-Gördes zeoliti ile kristal viyole adsorpsiyonunun kinetiğinin incelenmesi, *IV Türkiye’de Çevre Kirlenmeleri Öncelikleri Sempozyumu*, 9-10 Ekim 2003, Gebze
- Kumar, K.V., Subanandam, K., Ramamurthi, V. and Sivanesan, S.,** 2004. Solid liquid adsorption for wastewater treatment : Principle design and operation
- Li, Z. and Bowman, R.S.,** 2001a. Retention of inorganic oxyanions by organokaolinite, *Water Research*, **35**, 3771-3776
- Li, Z. and Bowman, R.S.,** 2001b. Regeneration of surfactant-modified zeolite after saturation with chromate and perchloroethylene, *Water Research*, **35**, 322-326
- Lin, S.H. and Chen, M.L.,** 1997. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Wat.Res.*, **31 (4)**, 868-876
- Lin, S.H. and Chen M.L.,** 1997. Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and ion exchange, *Desalination*, **109**, 121-130

- Mason, B., and Sand, L.B.,** 1960. Clinoptilolite from Patagonia : The relationship between clinoptilolite and heulandite, *Am.Min.*, **45**, 341-350
- McKay, G., Allen, S.J., McConvey, L.F. and Walters J.H.R.,** 1984. External mass transfer and homogeneous solid-phase diffusion during the adsorption of dyestuffs. *Ind.Eng.Chem.Process.Des.Dev.*, **23**, 221-226
- McKay, G.,** 1985. Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions by low-cost materials, *Water, Air, Soil, Pollution*, **29**, 273-283
- Meier, W.M.,** 1968. Zeolite Structures in Molecular Sieves, *Society of Chemical Industry*, pp.10-27, London.
- Merkle, A.B. and Slaughter, M.,** 1968. Determination and refinement of the structure of Heulandite, *Am.Min.*, **53**, 1120-1138
- Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M. and Rodrigues, A.E.,** 2001. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, *Water Research*, **35(14)**, 3357-3366
- Metcalf&Eddy,** 2003. Waste water Engineering, Treatment and Reuse, fourth edition, McGraw Hill, Inc.
- Mol, F.,** 2001. Değişik oranlardaki pomza-zeolit karışımlarının kimi fiziksel ve kimyasal özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa
- Mortier, W.J. and Pearce, J.R.,** 1981. Thermal stability of the heulandite type framework: Crystal structure of the calcium/ammonium form dehydrate at 483 K, *Am.Min.*, **66**, 309-316
- Motoyuki, S.,** 1990. Adsorption Engineering, Elsevier, Tokyo
- Mumpton, F.D.,** 1960. Clinoptilolite Redefined, *Am. Min.*, **45**, March-April, 351-369
- Mumpton, F.A.,** 1973. Industrial Mineral, **10**, 30-45
- Mumpton, F.A.,** 1978. Natural Zeolites : A New Industrial Mineral Commodity : Occurance, Properties, Use, pp. 3-27, Pergamon Pres.Elmsford, New York
- Nassar, M.M. and Majdy, Y.H.,** 1997. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles, *Chem.Eng.J.*, **66**, 223-339

- Nijoroge, B.N.K. and Mwamachi, S.G.,** 2004. Ammonia removal from an aqueous solution by the use of natural zeolite, *J.Environ.Eng.Sci.*, **3**, 147-154
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. and Verstraete, W.,** 2003. Removal of PCB's from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, **53** (6), 655-665
- Ölmez, T.,** 1999. Tekstil endüstrisinde reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Ölmez, T., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O.,** 2002. Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimine etki eden faktörlerin belirlenmesi, *İTÜ 8.Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, EKK*, İTÜ, İstanbul, s.191-197
- Özcan, A.S., Erdem, B. and Özcan, A.,** 2004. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *J. Colloid Interface Sci.*, **280**, 44–54.
- Özcan, Y.,** 1978. Tekstil elyaf ve boyama tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Kimya Fakültesi, Sayı 2557, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul
- Özcan, A.S., Erdem, B. and Özcan, A.,** 2004. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *J.Colloid and Interface Sci.*, **280** (1), 44-54
- Özcan, A.S. and Özcan, A.,** 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J.Colloid and Interface Sci.*, **276** (1), 39-46
- Özdemir, İ.B.,** 1999. Sabit ve akışkan yataklı kolon reaktörlerde doğal kil mineralleri kullanılarak amonyanın giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Özdemir, O., Armağan, B., Turan, M., and Çelik, M.S.,** 2004. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals, *Dyes and Pigments*, **62**(1), 51-62.
- Öztürk, M.,** 2004. Pamuklu örme kumaşların reaktif boyalarla boyanması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Pearcea, C.I., Lloyd, J.T. and Guthrie, J.T.,** 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review, *Dyes and Pigments*, **53**, 179-196.

- Rytwo, G., Nir, S., Crepsin, M. and Margulies, L.,** 2000. Adsorption and interactions of methyl green with montmorillonite and sepiolite, *J Colloid and Interface Sci.*, **222**, 12-19.
- Sarioğlu, D.,** 1983. Bigadiç klinoptilolitlerinin amonyum değişim kapasitesinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Sevimli M. F., Alp K., Övez S., Öztürk İ. ve Yazgan M.,** 2000. Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi, *2000 GAP Çevre Kongresi*, T.C. Harran Üniversitesi, Mühendislik ve Ziraat Fakülteleri, Şanlıurfa, 16-18 Ekim, 2.Cilt, s. 671-680
- Sheppard, R.A.,** 1974. Zeolites in sedimentary deposits of the united states – A review molecular sieve zeolites-I, *Am.Chem. Soc.Advances in Chemistry Series*, **101**, 279-310
- Sirkecioğlu, A.,** 1993. Bigadiç klinoptilolitler rezervinin $(\text{NH}_4)^+$ değişimi ve CO_2 adsorpsiyonu yardımıyla karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- SKKY, 1988.** Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği: 19919 Sayılı Resmi Gazete, Ankara
- Slejko, F.L.,** 1985. Adsorption Technology: A step by step approach to process evaluation and application, Marcel Dekker Inc.
- Sugiyama, K. and Takeuchi, Y.,** 1986. Distribution of cations and water molecules in the heulandite- Type framework, in: New developments in zeolite science and technology, studies in surface science and catalysis, 28, pp.1047-1054, Eds. Murakamai, Y., Lijima A and Ward, J.W., Elsevier, Tokyo
- Sullivan, Carey, Bowman,** 1998. Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite, *J.of Colloid and Interface Science*, **206**, 369-380
- Szostak, R.,** 1989. Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification, pp.2-20, Newyork
- Şeker S., İleri R. ve Öztürk M.,** 2000. Tekstil endüstrisi atıksularındaki renk sorununun biyoteknolojik metod ile giderilmesi, *2000 GAP Çevre Kongresi*, T.C. Harran Üniversitesi, Mühendislik ve Ziraat Fakülteleri, Şanlıurfa, 16-18 Ekim, 2.Cilt, s. 655-662
- Şencan, S.,** 2001. Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İstanbul

- Şeremet, Ö.,** 2003. Biyolojik olarak arıtılmış tekstil endüstrisi atıksularının ozonlama ve granüler aktif karbon adsorpsiyonu ile ileri arıtılabilirliğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Tessmer, C.,H., Vidic, R.,D. and Uranowski, L.,L.,** 1997. Impact of oxygen containing surface functional groups on activated carbon adsorption of phenols, *Environ.Sci.Technol.*, **31**, 1872-1878
- Toröz, İ.A., Turan M., Kınacı C. ve Demir A.,** 1998. İstanbul’da tekstil endüstrisinin atıksu miktar ve özellik yönünden değerlendirilmesi, *İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, s. 29-35
- Tortop, F.,** 1996. Deri sanayi atıksuları içindeki kromun doğal zeolitlerle uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Turan, M., Çelik, M.S.,** 2003. Regenerability of Turkish clinoptilolite for use in ammonia removal from drinking water, *Journal of water supply research and technology – AQUA*, **52 (1)**, 59-66
- Turan, M., Mart, U., Yüksel, B. and Çelik, M.S.,** 2005. Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite, *Chemosphere*, **60(10)**, 1487-1492.
- Üner, H.,** 2002. Bir tekstil endüstrisinde boya atıksularının kimyasal arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Vaca-Mier, M., Callegas, R.L., Gehr, R., Jimenez, C.B. and Alvarez, P.J.,** 2001. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange, *Water Res.*, **35**, 373–378.
- Virta, R.L.,** 1998. Mineral Industry Surveys, U.S., Geological Survey, Annual Review
- Walker, G.M. and Weatherley, L.R.,** 2000. Textile wastewater treatment using granular activated carbon adsorption in fixed beds, *Separation Science and Technology*, **35(9)**, 1329-1341
- Wang, C.C., Juang, L.C., Hsu, T.C., Lee, C.K., Lee, J.F. and Huang, F.C.,** 2004. adsorption of basic dyes onto montmorillonite, *J.Colloid and Interface Science*, **273 (1)**, 80-86
- Wang, K., Furney, T.D. and Halway, M.C.,** 1995. Modeling the HF adsorption process on wood chips in a packed-bed reactor, *Chem.Eng.Sci.*, **50**, 2883-2897

- Weber, Jr., W.J.**, 1972. Physicochemical processes for water water quality control, John Wiley & Sons, USA
- William, A.R. and Leonard, T.F.**, 1997. Water and salt reuse in the dyehouse, *Textile Chemist and Colorist*, **29/4**, 10-19
- Wu, G., Kaliadima, A., Her, Y. and Matijevic, E.**, 1997. Adsorption of dyes on nanosize modified silica particles, *J.Coll.Interface.Sci.*, 193-222
- Wu, J., Eitman, M.A. and Law, S.E.**, 1998. Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater, *Journal of Environmental Engineering*, **12/3**, 272-277
- Yoo, E.S., Libra, J. and Adrian, L.**, 2001. Mechanism of decolorization of azo dyes in anaerobic mixed culture, *Journal of Environmental Engineering*, **127 (9)**, 844-849
- Yu, Y., Zhuang, Y.Y. and Wang, Z.H.**, 2001. Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin, *J.Colloid Interface Sci.* **242**, 288-293.
- Yücel, H. ve Çulfaz, A.**, 1984. ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, Cilt 3, Sayı 10

EKLER

Tablo A.1. Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde kullanılan İncal zeolitinin Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorbanş değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları (zeolitin optimum miktarının tayini için ve 30, 60 ve 90 mg/l başlangıç boya konsantrasyonları için)

Boya kons.(mg/l)	Abs.(UV)
102	1.006
71	0.763
49.7	0.512
34.79	0.334
24.35	0.26
14.61	0.165
7.305	0.083
1.607	0.028

Tablo A.2. Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak zeolitin optimum miktarının tayini için gerçekleştirilen analiz sonuçları

Zeolit miktarı	Abs.(UV)	Boya Kons.(mg/l)	Verim (C/Co)	q (mg/g)
0.2108	0.569	55.69245	14.05	2.16
0.3913	0.55	53.7915	16.98	1.41
0.596	0.497	48.48885	25.17	1.37
0.816	0.479	46.68795	27.95	1.11
1.0133	0.386	37.3833	42.31	1.35
1.2329	0.385	37.28325	42.46	1.12
1.3736	0.325	31.28025	51.73	1.22
1.618	0.326	31.3803	51.57	1.03
2.0345	0.325	31.28025	51.73	0.82

Tablo A.3. Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde kullanılan İncal zeolitinin Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorbanş değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları (15 ve 75 mg/l başlangıç boya konsantrasyonları için)

Boya kons.(mg/l)	Abs.(UV)
100	1.008
80	0.821
48	0.499
33.6	0.364
16.8	0.177
8.4	0.089
2.436	0.025

Tablo A.4.HTAB modifikasyonu yapılmamış 150 g ağırlığındaki İncal zeoliti üzerine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
12.5	0.125	100
25	0.208	120.19231
37.5	0.334	112.27545
50	0.459	108.93246

Tablo A.5.HTAB modifikasyonu yapılmadan reaktif boya beslemesi yapılan 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)
15	4.28575	0.38	42.27778	0.845556
30	8.5715	0.384	42.72222	0.854444
45	12.85725	0.401	44.61111	0.892222
60	17.143	0.421	46.83333	0.936667
75	21.42875	0.427	47.5	0.95
90	25.7145	0.425	47.27778	0.945556
105	30.00025	0.428	47.61111	0.952222
120	34.286	0.434	48.27778	0.965556
150	42.8575	0.432	48.05556	0.961111
180	51.429	0.437	48.61111	0.972222
210	60.0005	0.445	49.5	0.99
240	68.572	0.448	49.83333	0.996667
270	77.1435	0.442	49.16667	0.983333
300	85.715	0.431	47.94444	0.958889
330	94.2865	0.428	47.61111	0.952222
360	102.858	0.425	47.27778	0.945556
390	111.4295	0.423	47.05556	0.941111

Tablo A.6. 2 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB analizi sonuçları

Süre (dakika)	HTAB (g)	SDS (cc)	SDS (cc/g)	Molarite	Co (g/l)	C/Co (%)
Giren	0.199	1.23	6.180905	0.00549	2	1
5	0.385	0.11	0.285714	0.000254	0.092451	0.046225
10	0.45	0.1	0.222222	0.000197	0.071906	0.035953
20	0.37	0.09	0.243243	0.000216	0.078708	0.039354
30	0.381	0.16	0.419948	0.000373	0.135885	0.067943
45	0.601	1.01	1.680532	0.001493	0.543782	0.271891
60	0.601	1.42	2.362729	0.002099	0.764525	0.382263
90	0.589	1.95	3.310696	0.002941	1.071266	0.535633
120	0.192	0.76	3.958333	0.003516	1.280827	0.640413
150	0.206	0.85	4.126214	0.003665	1.335149	0.667574
180	0.196	0.95	4.846939	0.004305	1.568359	0.78418
210	0.198	1.2	6.060606	0.005383	1.961074	0.980537

Tablo A.7. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB analizi sonuçları

Süre (dakika)	HTAB (g)	SDS (cc)	SDS(cc/g)	Molarite	Co (g/l)	C/Co (%)
Giren	0.195	1.96	10.05128	0.00823	3	1
5	0.196	0.12	0.612245	0.000501	0.182736	0.060912
10	0.197	0.1	0.507614	0.000416	0.151507	0.050502
20	0.394	0.14	0.35533	0.000291	0.106055	0.035352
30	0.587	0.45	0.76661	0.000628	0.22881	0.07627
60	0.59	2.76	4.677966	0.00383	1.39623	0.46541
90	0.205	1.3	6.341463	0.005192	1.892733	0.630911
120	0.198	1.48	7.474747	0.00612	2.230983	0.743661
165	0.186	1.52	8.172043	0.006691	2.439105	0.813035
180	0.193	1.65	8.549223	0.007	2.551681	0.85056
200	0.197	1.95	9.898477	0.008105	2.954392	0.984797

Tablo A.8. 4 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB analizi sonuçları

Süre (dakika)	HTAB (g)	SDS (cc)	SDS (cc/g)	Molarite	Co (g/l)	C/Co (%)
Giren	0.197	2.15	10.91371	0.010975	4	1
5	0.198	0.13	0.656566	0.00066	0.240639	0.06016
10	0.23	0.16	0.695652	0.0007	0.254965	0.063741
20	0.197	0.21	1.06599	0.001072	0.390698	0.097674
30	0.204	0.75	3.676471	0.003697	1.347469	0.336867
45	0.196	1.15	5.867347	0.0059	2.150451	0.537613
60	0.196	1.33	6.785714	0.006824	2.487043	0.621761
90	0.196	1.57	8.010204	0.008055	2.935833	0.733958
120	0.198	1.84	9.292929	0.009345	3.405967	0.851492
150	0.198	2.11	10.65657	0.010716	3.905755	0.976439

Tablo A.9. 5 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB analizi sonuçları

Süre (dakika)	HTAB (g)	SDS (cc)	SDS (cc/g)	Molarite	Co (g/l)	C/Co (%)
Giren	0.104	1.84	17.69231	0.013718	5	1
5	0.502	0.14	0.278884	0.000216	0.078815	0.015763
10	0.501	0.2	0.399202	0.00031	0.112818	0.022564
20	0.49	2.75	5.612245	0.004352	1.586069	0.317214
30	0.25	2.06	8.24	0.006389	2.328696	0.465739
40	0.25	2.65	10.6	0.008219	2.995652	0.59913
50	0.098	1.15	11.73469	0.009099	3.316327	0.663265
60	0.101	1.21	11.9802	0.009289	3.385708	0.677142
70	0.103	1.34	13.00971	0.010087	3.676657	0.735331
90	0.102	1.42	13.92157	0.010794	3.934356	0.786871
100	0.103	1.48	14.36893	0.011141	4.060785	0.812157
110	0.097	1.5	15.46392	0.01199	4.370238	0.874048
120	0.096	1.56	16.25	0.0126	4.592391	0.918478
130	0.101	1.68	16.63366	0.012897	4.700818	0.940164
140	0.103	1.74	16.8932	0.013098	4.774166	0.954833
150	0.102	1.76	17.2549	0.013379	4.876385	0.975277
170	0.103	1.82	17.6699	0.013701	4.993668	0.998734

Tablo A.10. 2 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
6.25	0.076	82.23
12.5	0.149	83.89
25	0.303	82.51
37.5	0.456	82.23
50	0.608	82.24

Tablo A.11. 2 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)
15	4.285	0.043	3.663934	0.073279
30	8.571	0.027	2.352459	0.047049
45	12.856	0.012	1.122951	0.022459
60	17.143	0.019	1.696721	0.033934
90	25.714	0.018	1.614754	0.032295
120	34.285	0.025	2.188525	0.04377
150	42.856	0.015	1.368852	0.027377
180	51.427	0.008	0.795082	0.015902
210	59.998	0.02	1.778689	0.035574
240	68.569	0.012	1.122951	0.022459
270	77.14	0.019	1.696721	0.033934
300	85.711	0.044	3.745902	0.074918
330	94.282	0.071	5.959016	0.11918
360	102.853	0.099	8.254098	0.165082
420	119.996	0.133	11.04098	0.22082
480	137.138	0.25	20.63115	0.412623
540	154.28	0.292	24.07377	0.481475
600	171.422	0.319	26.28689	0.525738
660	188.565	0.338	27.84426	0.556885
720	205.707	0.354	29.15574	0.583115
780	222.85	0.358	29.48361	0.589672
840	239.993	0.366	30.13934	0.602787
900	257.136	0.367	30.22131	0.604426
960	274.279	0.375	30.87705	0.617541
1080	308.565	0.377	31.04098	0.62082
1140	325.708	0.388	31.94262	0.638852
1200	342.851	0.418	34.40164	0.688033

Tablo A.12. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
6.25	0.083	75.301
12.5	0.163	76.68
25	0.32	78.125
37.5	0.495	75.75
50	0.652	76.68

Tablo A.13. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (mg/l - ppm)	C/Co (%)	BV/L _{yatak}
30	8.5715	0.01781	1.405344	0.028107	0.34286
60	17.143	0.0288	2.244275	0.044885	0.68572
90	25.7145	0.01685	1.332061	0.026641	1.02858
120	34.286	0.008	0.656489	0.01313	1.37144
180	51.429	0.021625	1.696565	0.033931	2.05716
210	60.0005	0.0125	1	0.02	2.40002
240	68.572	0.009857	0.798244	0.015965	2.74288
300	85.715	0.01125	0.90458	0.018092	3.4286
360	102.858	0.017	1.343511	0.02687	4.11432
420	120.001	0.02881	2.245	0.0449	4.80004
450	128.5725	0.052796	4.076	0.08152	5.1429
480	137.144	0.098305	7.55	0.151	5.48576
510	145.7155	0.14088	10.8	0.216	5.82862
540	154.287	0.2385	18.25191	0.365038	6.17148
600	171.43	0.2983	22.81679	0.456336	6.8572
660	188.573	0.3124	23.89313	0.477863	7.54292
720	205.716	0.3138	24	0.48	8.22864
780	222.859	0.325	24.85496	0.497099	8.91436
840	240.002	0.358	27.37405	0.547481	9.60008

Tablo A.14. 4 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbands değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
6.25	0.079	79.11
12.5	0.174	71.84
25	0.343	72.87
37.5	0.51	73.53
50	0.685	72.99

Tablo A.15. 4 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)
15	4.285	0.039	3.029197	0.060584
30	8.571	0.026	2.080292	0.041606
60	17.143	0.049	3.759124	0.075182
90	25.714	0.055	4.19708	0.083942
120	34.285	0.045	3.467153	0.069343
150	42.856	0.043	3.321168	0.066423
180	51.427	0.053	4.051095	0.081022
210	59.998	0.058	4.416058	0.088321
240	68.569	0.074	5.583942	0.111679
300	85.711	0.094	7.043796	0.140876
330	94.282	0.139	10.32847	0.206569
360	102.853	0.188	13.90511	0.278102
420	119.996	0.22	16.24088	0.324818
450	128.567	0.254	18.72263	0.374453
480	137.138	0.276	20.32847	0.406569
510	145.709	0.286	21.05839	0.421168
540	154.28	0.311	22.88321	0.457664
570	162.851	0.333	24.48905	0.489781
600	171.422	0.351	25.80292	0.516058
630	179.993	0.368	27.0438	0.540876
660	188.565	0.38	27.91971	0.558394
690	197.136	0.394	28.94161	0.578832
780	222.85	0.411	30.18248	0.60365
840	239.993	0.412	30.25547	0.605109
900	257.136	0.414	30.40146	0.608029
960	274.279	0.453	33.24818	0.664964
1020	291.422	0.48	35.21898	0.70438
1080	308.565	0.486	35.65693	0.713139
1140	325.708	0.505	37.0438	0.740876
1230	351.422	0.605	44.34307	0.886861

Tablo A.16. 5 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
6.25	0.102	61.27
12.5	0.202	61.88
25	0.405	61.72
37.5	0.616	60.87
50	0.815	61.34

Tablo A.17. 5 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (ppm)	C/Co (%)
30	8.571	0.052	3.262195	0.065244
60	17.143	0.018	1.189024	0.02378
120	34.285	0.007	0.518293	0.010366
150	42.856	0.01	0.70122	0.014024
180	51.427	0.031	1.981707	0.039634
210	59.998	0.06	3.75	0.075
240	68.569	0.079	4.908537	0.098171
270	77.14	0.14	8.628049	0.172561
300	85.711	0.185	11.37195	0.227439
330	94.282	0.208	12.77439	0.255488
360	102.853	0.221	13.56707	0.271341
390	111.424	0.255	15.64024	0.312805
420	119.996	0.268	16.43293	0.328659
450	128.567	0.295	18.07927	0.361585
480	137.138	0.314	19.2378	0.384756
510	145.709	0.345	21.12805	0.422561
540	154.28	0.365	22.34756	0.446951
570	162.851	0.377	23.07927	0.461585
600	171.422	0.384	23.5061	0.470122
630	179.993	0.409	25.03049	0.50061
660	188.565	0.423	25.88415	0.517683
690	197.136	0.441	26.98171	0.539634
720	205.707	0.451	27.59146	0.551829
780	222.85	0.479	29.29878	0.585976
840	239.993	0.483	29.54268	0.590854
900	257.136	0.487	29.78659	0.595732
960	274.279	0.491	30.03049	0.60061
1020	291.422	0.499	30.51829	0.610366
1080	308.565	0.508	31.06707	0.621341
1200	342.851	0.533	32.59146	0.651829
1260	359.994	0.57	34.84756	0.696951

Tablo A.18. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki İncal zeolitinin HTAB analizi sonuçları

Süre (dakika)	HTAB (g)	SDS (cc)	SDS (cc/g)	Molarite	Co (g/l)	C/Co (%)
Giren	0.203	1.76	8.669951	0.00823	3	1
5	0.196	0.22	1.122449	0.001065	0.388393	0.129464
10	0.197	0.19	0.964467	0.000916	0.333728	0.111243
20	0.38	0.34	0.894737	0.000849	0.309599	0.1032
30	0.601	0.21	0.349418	0.000332	0.120906	0.040302
60	0.799	0.31	0.387985	0.000368	0.134252	0.044751
90	0.589	0.36	0.611205	0.00058	0.211491	0.070497
120	0.191	0.48	2.513089	0.002386	0.869586	0.289862
150	0.476	2	4.201681	0.003988	1.453877	0.484626
180	0.194	1.2	6.185567	0.005872	2.140347	0.713449
200	0.095	0.64	6.736842	0.006395	2.3311	0.777033

Tablo A.19. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbens değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
6.25	0.061	102.45902
12.5	0.152	82.236842
25	0,33	75.757576
37.5	0.501	74.850299
50	0.672	74.404762

Tablo A.20. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki İncal zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)	BV/L _{yatak}
30	4.25	0.001	1.714286	0.034286	0.085
60	8.5	0.0134	2.6	0.052	0.17
120	17	0.012	2.5	0.05	0.34
180	25.5	0.0106	2.4	0.048	0.51
240	34	0.0255	3.464286	0.069286	0.68
300	42.5	0.00585	2.060714	0.041214	0.85
360	51	0.0186	2.971429	0.059429	1.02
420	59.5	0.023	3.285714	0.065714	1.19
480	68	0.0358	4.2	0.084	1.36
540	76.5	0.0052	2.014286	0.040286	1.53
600	85	0.0108	2.414286	0.048286	1.7
660	93.5	0.0115	2.464286	0.049286	1.87
720	102	0.0145	2.678571	0.053571	2.04
780	110.5	0.03	3.785714	0.075714	2.21
840	119	0.00816	2.225714	0.044514	2.38
900	127.5	0.002	1.785714	0.035714	2.55
960	136	0.028	3.642857	0.072857	2.72
1020	144.5	0.0235	3.321429	0.066429	2.89
1080	153	0.029	3.714286	0.074286	3.06
1140	161.5	0.0375	4.321429	0.086429	3.23
1200	170	0.018	2.928571	0.058571	3.4
1260	178.5	0.0305	3.821429	0.076429	3.57
1320	187	0.0886	7.971429	0.159429	3.74
1380	195.5	0.1585	12.96429	0.259286	3.91
1440	204	0.205	16.28571	0.325714	4.08
1500	212.5	0.231	18.14286	0.362857	4.25
1560	221	0.2575	20.03571	0.400714	4.42
1620	229.5	0.273	21.14286	0.422857	4.59
1680	238	0.312	23.92857	0.478571	4.76
1740	246.5	0.321	24.57143	0.491429	4.93
1800	255	0.382	28.92857	0.578571	5.1
1860	263.5	0.448	33.64286	0.672857	5.27

Tablo A.21. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli zeolitinin HTAB analizi sonuçları

Süre (dakika)	HTAB (g)	SDS (cc)	SDS (cc/g)	Molarite	Co (g/l)	C/Co (%)
Giren	0.29	3.09	10.65517	0.00823	3	1
5	0.285	0.22	0.77193	0.000596	0.217339	0.072446
10	0.575	0.31	0.53913	0.000416	0.151794	0.050598
20	0.577	0.26	0.450607	0.000348	0.12687	0.04229
30	0.789	0.2	0.253485	0.000196	0.07137	0.02379
60	0.794	3.6	4.534005	0.003502	1.276565	0.425522
90	0.564	3.41	6.046099	0.00467	1.7023	0.567433
120	0.374	2.9	7.754011	0.005989	2.183168	0.727723
150	0.283	2.45	8.657244	0.006687	2.437476	0.812492
180	0.267	2.25	8.426966	0.006509	2.372641	0.79088
210	0.279	2.27	8.136201	0.006284	2.290775	0.763592
220	0.288	2.38	8.263889	0.006383	2.326726	0.775575
255	0.288	2.4	8.333333	0.006437	2.346278	0.782093

Tablo A.22. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
6.25	0.0685	91.240876
12.5	0.179	69.832402
25	0.3175	78.740157
37.5	0.487	77.002053
50	0.6955	71.890726

Tablo A.23. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli zeolitinin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)
30	7.07	0.0365	3.669065	0.073381
60	14.147	0.0265	2.94964	0.058993
120	28.294	0.011	1.834532	0.036691
180	42.441	0.0047	1.381295	0.027626
240	56.588	0.022	2.625899	0.052518
300	70.735	0.019	2.410072	0.048201
330	77.805	0.056	5.071942	0.101439
360	84.882	0.068	5.935252	0.118705
420	99.029	0.0995	8.201439	0.164029
480	113.176	0.201	15.5036	0.310072
540	127.323	0.25	19.02878	0.380576
600	141.47	0.3375	25.32374	0.506475
660	155.617	0.3585	26.83453	0.536691
720	169.764	0.3745	27.98561	0.559712
745	175.659	0.398	29.67626	0.593525

Tablo A.24. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi içeren simule tekstil atıksuyunun absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
6.25	0.102	61
25	0.258	97
37.5	0.391	96
50	0.472	106

Tablo A.25. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi içeren gerçek tekstil atıksuyunun absorbands değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
12.5	0.025	500
25	0.048	520.83333
50	0.098	510.20408
75	0.15	500
100	0.197	507.61421

Tablo A.26. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin simüle tekstil atıksuyu giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)
5	1.428583	0.417	42.31034	0.015
10	2.857167	0.389	39.09195	0.027
15	4.2855	0.324	31.62069	0.0263
20	5.714083	0.302	29.09195	0.0258
30	8.571	0.213	18.86207	0.0377
45	12.856	0.156	12.31034	0.0246
60	17.143	0.141	10.58621	0.0211
75	21.4285	0.116	7.712644	0.0254
90	25.714	0.107	6.678161	0.0333
105	29.9995	0.117	7.827586	0.0356
120	34.285	0.09	4.724138	0.034
150	42.856	0.119	8.057471	0.0365
180	51.427	0.13	9.321839	0.0386
195	55.7125	0.156	12.31034	0.0396
210	59.998	0.15	11.62069	0.0532
240	68.569	0.095	5.298851	0.079
270	77.14	0.058	1.045977	0.1209
300	85.711	0.124	8.632184	0.172644
330	94.282	0.142	10.70115	0.214023
360	102.853	0.17	13.91954	0.278391
390	111.424	0.187	15.87356	0.317471
420	119.996	0.209	18.4023	0.368046
450	128.567	0.22	19.66667	0.393333
480	137.138	0.239	21.85057	0.437011
510	145.709	0.249	23	0.46
540	154.28	0.257	23.91954	0.478391
570	162.851	0.264	24.72414	0.494483
600	171.422	0.276	26.10345	0.522069
630	179.993	0.28	26.56322	0.531264
660	188.565	0.291	27.82759	0.556552
690	197.136	0.297	28.51724	0.570345
720	205.707	0.304	29.32184	0.586437
750	214.278	0.314	30.47126	0.609425

Tablo A.27. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin gerçek tekstil atıksuyu giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)
30	8.5715	0.006	3.3	0.033
60	17.143	0.009	4.8	0.048
90	25.7145	0.013	6.8	0.068
120	34.286	0.016	8.3	0.083
150	42.8575	0.021	10.8	0.108
180	51.429	0.034	17.3	0.173
240	68.572	0.047	23.8	0.238
300	85.715	0.054	27.3	0.273
360	102.858	0.071	35.8	0.358
420	120.001	0.076	38.3	0.383
480	137.144	0.09	45.3	0.453
540	154.287	0.098	49.3	0.493
600	171.43	0.094	47.3	0.473
660	188.573	0.097	48.8	0.488
720	205.716	0.094	47.3	0.473
750	214.2875	0.1	50.3	0.503
780	222.859	0.101	50.8	0.508
810	231.4305	0.102	51.3	0.513
840	240.002	0.103	51.8	0.518
870	248.5735	0.104	52.3	0.523
900	257.145	0.107	53.8	0.538
945	270.0023	0.116	58.3	0.583
960	274.288	0.121	60.8	0.608
990	282.8595	0.132	66.3	0.663
1020	291.431	0.143	71.8	0.718

Tablo A.28. 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60 °C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu sırasında Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
12.5	0.098	127.55102
25	0.199	125.62814
37.5	0.343	109.32945
50	0.45	111.11111

Tablo A.29. 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonunda boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)
0	0	0.303	34.42708	0.688542
1	0.285717	0.275	31.51042	0.630208
2	0.571433	0.26	29.94792	0.598958
3	0.85715	0.286	32.65625	0.653125
5	1.428583	0.413	45.88542	0.917708
7	2.000017	0.212	24.94792	0.498958
10	2.857167	0.234	27.23958	0.544792
15	4.2855	0.059	9.010417	0.180208
20	5.714083	0.049	7.96875	0.159375
25	7.142667	0.047	7.760417	0.155208
35	9.999833	0.038	6.822917	0.136458
45	12.8575	0.029	5.885417	0.117708
60	17.143	0.018	4.739583	0.094792
70	20.00017	0.005	3.385417	0.067708

Tablo A.30. 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60 °C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan önceki HTAB analizi sonuçları

Süre (dakika)	HTAB (g)	SDS (cc)	SDS (cc/g)	Molarite	Co (g/l)	C/Co (%)
Giriş	0.201	1.76	8.756218905	0.00823	3	1
2	0.094	0.068	0.723404255	0.00067993	0.247848162	0.082616054
5	0.203	0.08	0.39408867	0.000370405	0.135020152	0.045006717
10	0.201	0.09	0.447761194	0.000420852	0.153409091	0.051136364
15	0.197	0.14	0.710659898	0.000667952	0.243481772	0.081160591
20	0.395	0.29	0.734177215	0.000690056	0.251539125	0.083846375
30	0.396	1.13	2.853535354	0.002682048	0.977660124	0.325886708
45	0.396	1.78	4.494949495	0.004224818	1.540030992	0.513343664
60	0.595	2.98	5.008403361	0.004707415	1.715947288	0.571982429
75	0.198	1.16	5.858585859	0.005506505	2.007231405	0.669077135
90	0.203	1.24	6.108374384	0.005741282	2.09281236	0.69760412
105	0.198	1.26	6.363636364	0.005981204	2.180268595	0.726756198
120	0.198	1.29	6.515151515	0.006123613	2.232179752	0.744059917
135	0.194	1.34	6.907216495	0.006492116	2.36650656	0.78883552
150	0.201	1.35	6.71641791	0.006312784	2.301136364	0.767045455
165	0.2	1.36	6.8	0.006391343	2.329772727	0.776590909
180	0.2	1.4	7	0.006579324	2.398295455	0.799431818
195	0.197	1.52	7.715736041	0.007252047	2.643516382	0.881172127

Tablo A.31. 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60 °C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan sonraki HTAB analizi sonuçları

Süre (dakika)	HTAB (g)	SDS (cc)	SDS (cc/g)	Molarite	Co (g/l)	C/Co (%)
Giriş	0.201	1.82	9.054726368	0.00823	3	1
2	0.095	0.79	8.315789474	0.007558367	2.755176403	0.918392134
5	0.09	0.49	5.444444444	0.004948551	1.803846154	0.601282051
10	0.203	1.26	6.206896552	0.005641557	2.056460781	0.685486927
15	0.197	1.22	6.192893401	0.00562883	2.051821275	0.683940425
20	0.193	1.35	6.994818653	0.006357714	2.317514092	0.772504697
30	0.199	1.48	7.43718593	0.006759789	2.464078635	0.821359545
45	0.197	1.46	7.411167513	0.00673614	2.455458247	0.818486082
75	0.196	1.64	8.367346939	0.007605229	2.772258354	0.924086118
120	0.197	1.69	8.578680203	0.007797313	2.842277012	0.947425671
135	0.201	1.76	8.756218905	0.007958681	2.901098901	0.967032967
150	0.204	1.8	8.823529412	0.008019861	2.923400129	0.97446671
180	0.201	1.78	8.855721393	0.008049121	2.934065934	0.978021978

Tablo A.32. 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60 °C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan sonra Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
12.5	0.106	117.92453
25	0.208	120.19231
37.5	0.307	122.14984
50	0.426	117.37089

Tablo A.33. 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60 °C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan sonra boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)
15	4.2855	0.0074	1.223529	0.024471
30	8.571	0.0068	1.152941	0.023059
60	17.143	0.0044	0.870588	0.017412
75	21.4285	0.006	1.058824	0.021176
90	25.714	0.007	1.176471	0.023529
105	29.9995	0.017	2.352941	0.047059
120	34.285	0.0191	2.6	0.052
150	42.856	0.021	2.823529	0.056471
180	51.427	0.02	2.705882	0.054118
195	55.7125	0.02	2.705882	0.054118
210	59.998	0.022	2.941176	0.058824
225	64.2835	0.0191	2.6	0.052
240	68.569	0.018	2.470588	0.049412
270	77.14	0.018	2.470588	0.049412
300	85.711	0,02	2.705882	0.054118
330	94.282	0.018	2.470588	0.049412
360	102.853	0.017	2.352941	0.047059
390	111.424	0.017	2.352941	0.047059
420	119.996	0.019	2.588235	0,051765
450	128.567	0.018	2.470588	0.049412
480	137.138	0.021	2.823529	0.056471
510	145.709	0.024	3.176471	0.063529
540	154.28	0.03	3.882353	0.077647
570	162.851	0.037	4.705882	0.094118
600	171.422	0.046	5.764706	0.115294
630	179.993	0.059	7.294118	0.145882
660	188.565	0.063	7.764706	0.155294
690	197.136	0.069	8.470588	0.169412
720	205.707	0.072	8.823529	0.176471
750	214.278	0.074	9.058824	0.181176
780	222.85	0.081	9.882353	0.197647
810	231.421	0.083	10.11765	0.202353
840	239.993	0.096	11.64706	0.232941
870	248.564	0.103	12.47059	0.249412
900	257.135	0.107	12.94118	0.258824
930	274.278	0.119	14.35294	0.287059
960	295.7065	0.126	15.17647	0.303529
990	321.4205	0.134	16.11765	0.322353
1020	351.42	0.136	16.35294	0.327059
1050	385.705	0.137	16.47059	0.329412
1080	428.561	0.151	18.11765	0.362353

Tablo A.34. 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30 °C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu sırasında Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorbens değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

ppm	UV	ppm/UV
12.5	0.125	100
25	0.208	120.19231
37.5	0.334	112.27545
50	0.459	108.93246

Tablo A.35. 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonunda boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

Süre (dakika)	BV	Abs. (UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)
0	0	0.154	17.16667	0.343333
1	0.285717	0.202	22.5	0.45
2	0.571433	0.124	13.83333	0.276667
3	0.85715	0.146	16.27778	0.325556
5	1.428583	0.128	14.27778	0.285556
7	2.000017	0.099	11.05556	0.221111
10	2.857167	0.078	8.722222	0.174444
15	4.2855	0.045	5.055556	0.101111
20	5.714083	0.038	4.277778	0.085556
25	7.142667	0.036	4.055556	0.081111
30	8.57125	0.034	3.833333	0.076667
35	9.999833	0.026	2.944444	0.058889
50	14.28533	0.024	2.722222	0.054444

Tablo A.36. 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan sonra Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için spektrofotometrede okunan absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonları

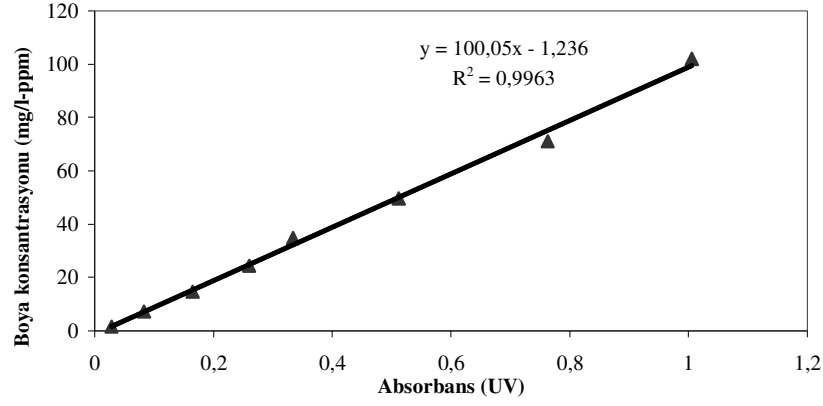
ppm	UV	ppm/UV
12.5	0.128	97.65625
25	0.238	105.04202
37.5	0.353	106.23229
50	0.465	107.52688

Tablo A.37. 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonundan sonra boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

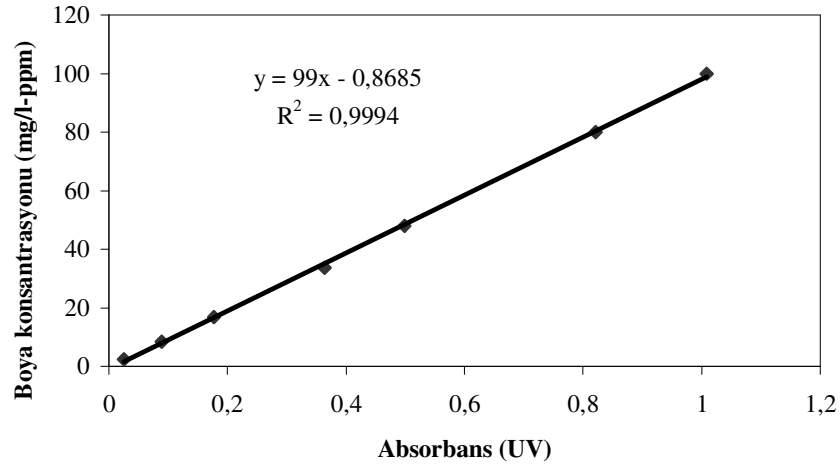
Süre (dakika)	BV	Abs (UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)
15	4.2855	0.027	1.388889	0.027778
30	8.571	0.025	1.166667	0.023333
45	12.8565	0.03	1.722222	0.034444
60	17.143	0.024	1.055556	0.021111
75	21.4285	0.026	1.277778	0.025556
90	25.714	0.029	1.611111	0.032222
105	29.9995	0.037	2.5	0.05
120	34.285	0.031	1.833333	0.036667
150	42.856	0.034	2.166667	0.043333
180	51.427	0.045	3.388889	0.067778
210	59.998	0.045	3.388889	0.067778
240	68.569	0.045	3.388889	0.067778
270	77.14	0.048	3.722222	0.074444
300	85.711	0.044	3.277778	0.065556
330	94.282	0.041	2.944444	0.058889
360	102.853	0.045	3.388889	0.067778
390	111.424	0.046	3.5	0.07
420	119.996	0.05	3.944444	0.078889
480	137.139	0.086	7.944444	0.158889
510	145.709	0.11	10.61111	0.212222
540	154.28	0.126	12.38889	0.247778
600	171.423	0.152	15.27778	0.305556
660	188.565	0.17	17.27778	0.345556
690	197.136	0.177	18.05556	0.361111
750	214.279	0.186	19.05556	0.381111
780	222.85	0.187	19.16667	0.383333
810	231.421	0.192	19.72222	0.394444
840	239.992	0.201	20.72222	0.414444
870	248.564	0.221	22.94444	0.458889
900	257.135	0.236	24.61111	0.492222
960	274.278	0.243	25.38889	0.507778
1020	295.7065	0.264	27.72222	0.554444
1080	321.4205	0.282	29.72222	0.594444

Tablo A.38. 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile şartlandırılmış HTAB-zeolitin boya giderim veriminin süreye ve BV'ye bağlı olarak karşılaştırılması

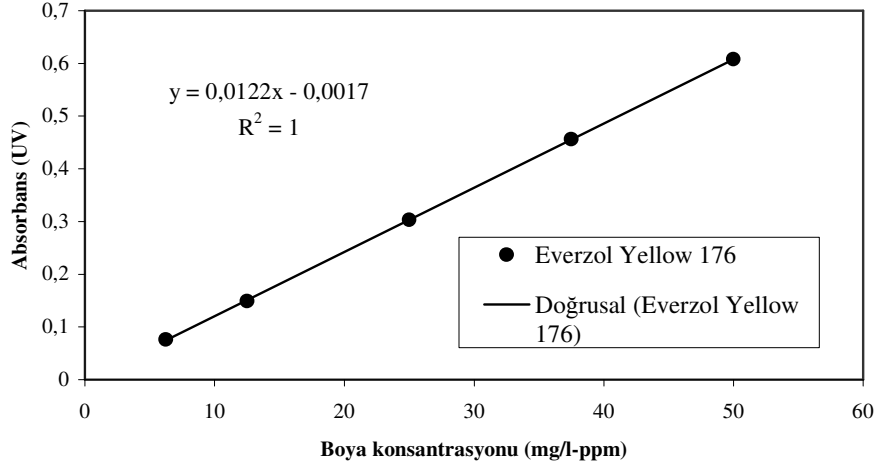
Süre (dakika)	BV	Abs.(UV)	C (mg/l-ppm)	C/Co (%)
5	1.428583	0.077	5.923664	0.0018
15	4.2855	0.087	6.687023	0.01633
30	8.571	0.091	6.992366	0.018
45	12.856	0.071	5.465649	0.0109
60	17.143	0.047	3.633588	0.0378
75	18.57158	0.034	2.641221	0.045
90	25.714	0.018	1.419847	0.032
105	27.14258	0.011	0.885496	0.025
135	35.71358	0.014	1.114504	0.02229
165	44.28458	0.016	1.267176	0.025344
180	48.57008	0.028	2.183206	0.043664
195	52.85558	0.023	1.801527	0.036031
225	61.42658	0.038	2.946565	0.058931
255	69.99758	0.022	1.725191	0.034504
285	78.56858	0.049	3.78626	0.0365
315	87.13958	0.062	4.778626	0.0423
345	95.71058	0.091	6.992366	0.0652
375	104.2816	0.1	7.679389	0.075
405	112.8526	0.116	8.900763	0.1051
435	121.4236	0.126	9.664122	0.115
465	129.9946	0.132	10.12214	0.158
495	138.5656	0.154	11.80153	0.202
525	147.1366	0.162	12.41221	0.248244
555	155.7076	0.17	13.0229	0.260458
585	164.2786	0.182	13.93893	0.278779
615	172.8496	0.189	14.47328	0.289466
645	181.4206	0.191	14.62595	0.292519
675	189.9916	0.2	15.31298	0.30626
705	198.5626	0.211	16.15267	0.323053
735	207.1336	0.231	17.67939	0.353588



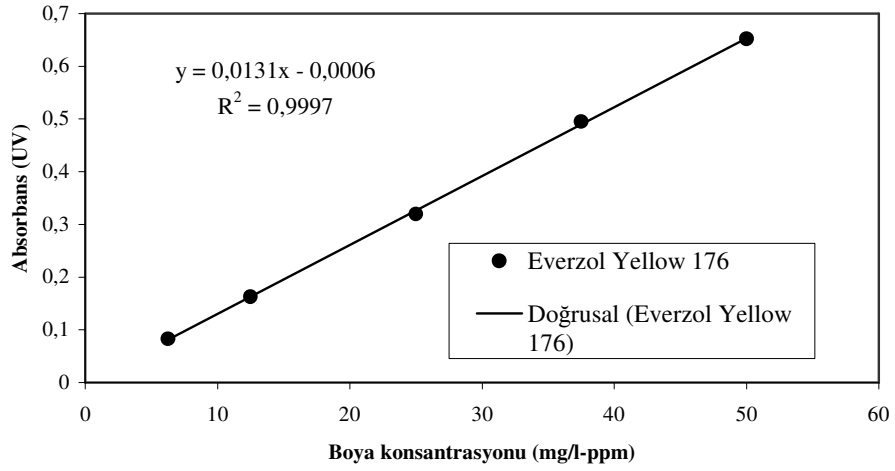
Şekil B.1: Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen zeolitlere adsorbe edilen 30, 60 ve 90 mg/l başlangıç konsantrasyonundaki Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için kalibrasyon eğrisi (zeolitin optimum miktarının tayini sırasında da kullanıldı)



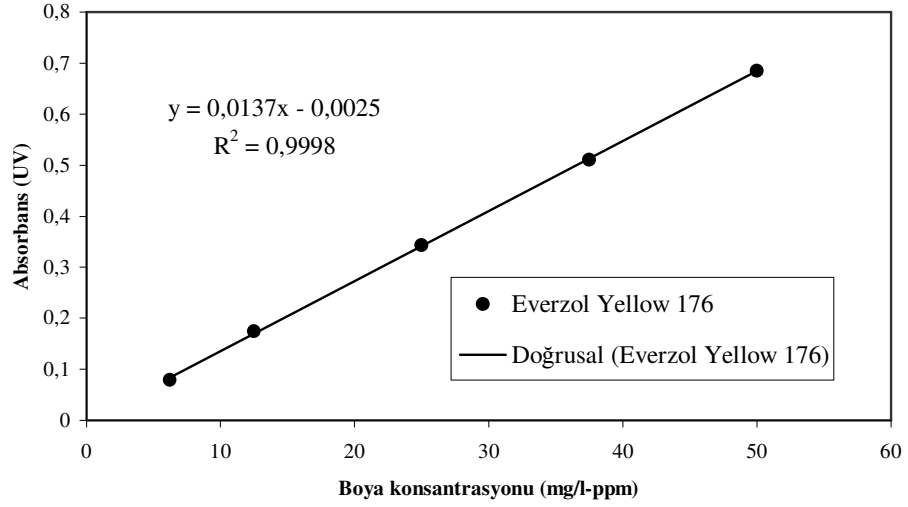
Şekil B.2: Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen zeolitlere adsorbe edilen 15 ve 75 mg/l başlangıç konsantrasyonundaki Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesi için kalibrasyon eğrisi



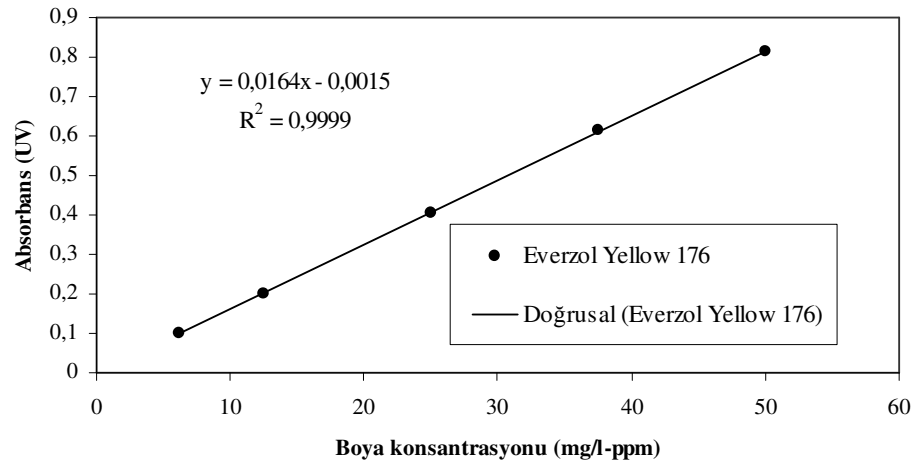
Şekil B.3. 2 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi



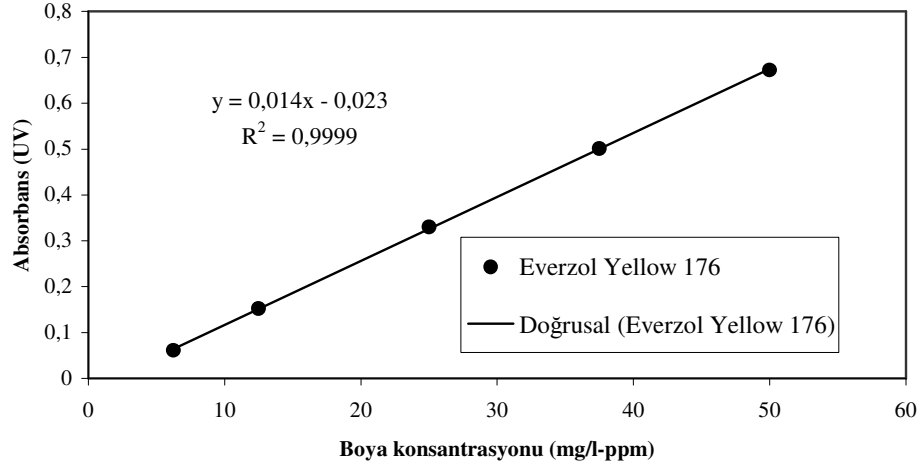
Şekil B.4. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi



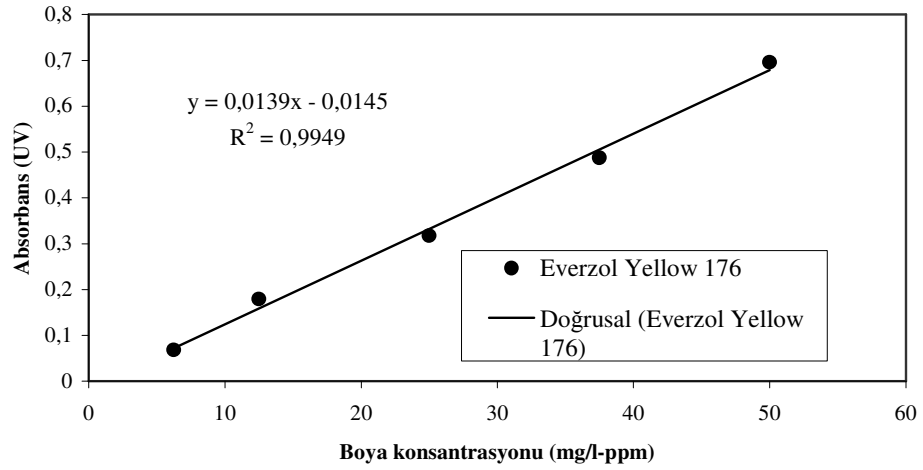
Şekil B.5. 4 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi



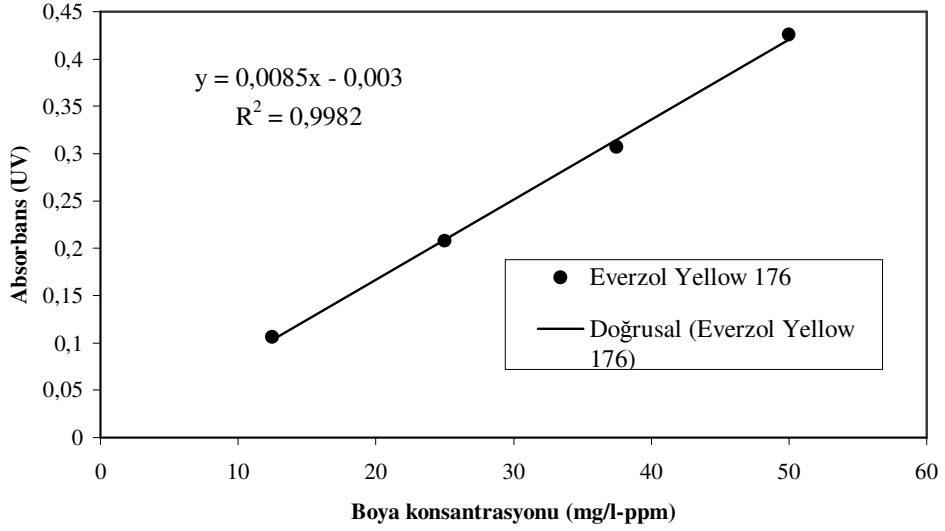
Şekil B.6. 5 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 150 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi



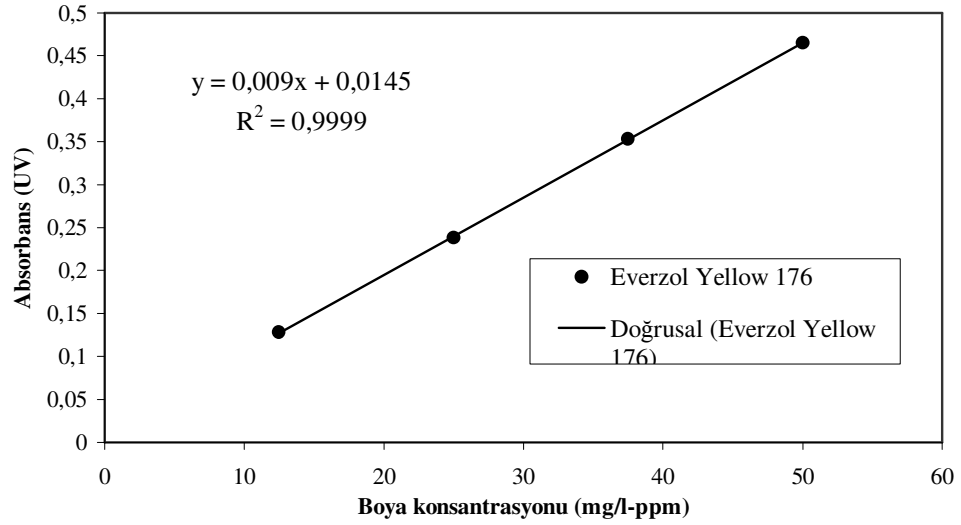
Şekil B.7. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki İncal zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi



Şekil B.8. 3 g/l HTAB dozajı ile modifiye edilen 300 g ağırlığındaki Enli zeolitine adsorbe edilen Everzol Yellow 3 RS H/C boyarmaddesinin kalibrasyon eğrisi



Şekil B.9. 150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu sonrasında spektrofotometrede okunan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği



Şekil B.10.150 g ağırlığındaki İncal zeolitinin pH 12 ve 30°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 1.5 g/l NaOH ve 30 g/l NaCl çözeltisi ile rejenerasyonu sonrasında spektrofotometrede okunan Reaktif Yellow 176 boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Uludağ Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü mezunu olan Ayşegül FAKI, 17.09.1980 Bursa doğumludur. İlkokulu 1986-1992 yılları arasında Bursa Özel İnal Ertekin Ana ve İlkokulunda okumuş, orta ve lise öğrenimini Bursa Anadolu Lisesinde tamamlayarak, 1999 yılında buradan mezun olmuştur. 1999 yılında girdiği Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2003 yılında mezun olarak Çevre Mühendisi ünvanını almıştır. Eylül 2005 tarihinde, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başlamıştır. Ocak 2006 tarihinde Üsküdar Belediyesinde çevre mühendisi olarak görev yapmaya başlamış olup, bu görevini halen sürdürmektedir.