

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MALATYA TEKSTİL FABRİKALARINDA  
KULLANILAN ÇEŞİTLİ BOYALARIN ATIK  
KAYISIDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON  
İLE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

TOLGA TANTEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA-2006

**Tezin Başlığı** : Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan eşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi.

**Tezi Hazırlayan** : Tolga TANTEKİN

**Sınav Tarihi** : 29.11.2006

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jürisi Üyeleri**

Prof. Dr. Kadim CEYLAN .....

Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL .....

Doç. Dr. Hüseyin KARACA .....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Ali ŐAHİN  
Enstitü Müdürü

## **Onur Sözü**

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Tolga TANTEKİN

Bu tez İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2006/18 nolu proje olarak desteklenmiştir.

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## MALATYA TEKSTİL FABRİKALARINDA KULLANILAN ÇEŞİTLİ BOYALARIN ATIK KAYISIDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON İLE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Tolga Tantekin

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

72 + ix sayfa

2006

1. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL
2. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Canan Akmil BAŞAR

Bu çalışmada, adsorban madde olarak, aktif karbon (Dew11Zn5), ham kil ve zeolit kullanılmıştır. Dew11Zn5 aktif karbonu, atık kayısından  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyonla hazırlanmıştır. Hekimhan-Malatya ham kil ve zeolit örnekleri bu çalışmada diğer adsorban maddeler olarak kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan Aktif karbon (Dew11Zn5), ham kil ve zeolitin, BET yüzey alanı, gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı gibi gözenek özellikleri,  $N_2$  adsorpsiyon izotermini temel alan t-plot methodu ile karakterize edilmiştir. Dew11Zn5, kil ve zeolitin BET yüzey alanı sırasıyla 1060, 7.61 ve  $1.84 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak tespit edilmiştir.

Malatya tekstil işletmelerinde kullanılan 23 farklı boya adsorplanan madde olarak seçilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında  $25^\circ\text{C}$  ve 1, 3, 12 ve 24 st'te gerçekleştirilmiştir.

DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde yalancı ikinci mertebe kinetik modeli kullanılmıştır. Kinetik sonuçlar, DB2RN boyasının sulu çözeltilerden zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe modele uyumlu olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyon tipi, 500 mg/L boya konsantrasyonu için fiziksel adsorpsiyon, 1000 mg/L boya konsantrasyonu için kimyasal adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasının açıkça değerlendirilmesi için intrapartikül difüzyon modeli kullanılmıştır. İnapartikül difüzyon modeli sonuçları, yalnızca partikül içine difüzyonun hız kontrol basamağı olmadığı aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da adsorpsiyon hızını kontrol edebildiğini göstermektedir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Aktif karbon, Zeolit, Kil, Adsorpsiyon, Kinetik, Boyarmadde

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

Investigation of The Adsorption Various Dyes used at Textile Plants in Malatya by  
using Activated Carbon Prepared Waste Apricot

Tolga Tantekin

Inonu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

72 + ix pages

2006

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yunus ÖNAL  
Cosupervisor: Assist. Prof. Dr. Canan Akmil BAŞAR

In this study, Activated carbon (Dew11Zn5), raw clay and zeolite is used as an adsorbent material. Dew11Zn5 activated carbon has been prepared from waste apricot by chemical activation with  $ZnCl_2$ . Hekimhan-Malatya raw clay and zeolite samples are used in this work as an other adsorbent materials. Pore properties of activated carbon (Dew11Zn5) raw clay and zeolite, used in the experiments, such as BET surface area, pore volume, average pore diameter were characterized by t-plot method based on  $N_2$  adsorption isotherm. The BET surface area of Dew11Zn5, clay and zeolite was determined 1060, 7.61 and 1.84  $m^2/g$ , respectively.

The various twenty three dyes used in Textile Plants at Malatya were selected as an adsorbent. The experiments were carried out at room temperature 25°C at 1, 3, 12 and 24 hours.

The kinetic of adsorption of DB2RN dye on zeolite was investigated by using pseudo second-order kinetic model. Kinetic results show that the adsorption DB2RN dye from aqueous solution onto zeolite proceeds according to pseudo second-order model. In Addition, The adsorption type of the DB2RN dye on the zeolite was defined as physical adsorption for 500 mg/L dye concentration and as chemical adsorption for 1000 mg/L dye concentration.

To evaluate the adsorption mechanism clearly, the intraparticle diffusion model is used in the experiments. The intraparticle diffusion model results show that the intraparticle diffusion is not the only rate controlling step but also boundary layer diffusion may control the rate of adsorption.

**KEY WORDS:** Activated Carbon, Zeolite, Clay, Adsorption, Kinetic, Dyes

## TEŞEKKÜR

Her şeyden önce tez çalışmam boyunca her tür imkan ve desteğini esirgemeyerek beni yönlendiren değerli tez danışman hocalarım, Sayın Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL' a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Canan Akmil BAŞAR' a

Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Kadim CEYLAN' a

Gerek deneysel çalışmalarımda gerekse tez yazım aşamasında bana destek olan değerli hocam Arş. Grv. Çiğdem Sarıcı ÖZDEMİR' e ve Tuğba KILIÇER' e

Tüm öğrenim hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans çalışmam sırasında da maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen Ailem' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. Boyarmaddeler.....	2
2.1.1. Boyarmaddelerin tarihçesi.....	2
2.1.2. Renk ve ışık.....	4
2.1.3. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	5
2.1.3.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	5
2.1.3.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma.....	7
2.1.3.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	12
2.2. Boyarmaddelerin Çevreye Etkileri.....	12
2.3. Adsorpsiyon.....	14
2.3.1. Adsorpsiyon Türleri.....	15
2.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	15
2.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	15
2.3.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	16
2.4. Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Adsorbanlar.....	16
2.4.1. Aktif karbon.....	17
2.4.1.1. Aktif karbon üretimi.....	18
2.4.1.2. Aktif karbonun özellikleri ve kullanım alanları.....	19
2.4.2. Tarımsal yan ürünler / atıklar.....	19
2.4.3. Alümina.....	20
2.4.4. Silika jel.....	20
2.4.5. Zeolit.....	21
2.4.6. Kil.....	22
2.5. Renk Gideriminde Mevcut Teknolojiler.....	22
2.5.1. Biyolojik metotlar.....	24
2.5.2. Kimyasal metotlar.....	24
2.5.3. Fiziksel metotlar.....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Materyal.....	26
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	26
3.1.2. Kullanılan alet ve düzenekler.....	27
3.2. Yöntem.....	27
3.2.1. Dalga boyu belirlenmesi.....	27
3.2.2. Standart grafiğinin hazırlanması.....	27
3.2.3. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	27
3.2.4. Kinetik çalışmaları.....	29
3.2.5. pH'ların belirlenmesi.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Adsorbanların Özellikleri.....	33



4.2.	Boyaların pH'ları.....	33
4.3.	Boyaların Dew11Zn5, Kil ve Zeolit Kullanılarak Farklı Temas Sürelerinde % Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g) Değerleri.....	35
4.4.	Kinetik Çalışma Sonuçları.....	44
4.4.1.	DB2RN kodlu boya çözeltisinin zeolit üzerine adsorpsiyon kinetiği çalışması.....	44
4.4.2	DB2RN kodlu boya çözeltisinin zeolit üzerine adsorpsiyon mekanizması (partikül içine difüzyon modeli) çalışması.....	51
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	56
5.1.	Sonuçlar.....	56
5.2.	Öneriler.....	57
6.	KAYNAKLAR.....	58
	EKLER.....	63
	ÖZGEÇMİŞ.....	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmasının şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.2.	3,3' Dimetilbenzidin (o-toluidin) parçalanması.....	14
Şekil 2.3.	Dianisidin boyarmaddelerinden Direct Blue 160'ın parçalanması.....	14
Şekil 3.1.	Aktif karbon, kil ve zeolit kullanılarak 23 farklı boyanın bu adsorbanlar üzerine 25 °C'deki adsorpsiyon çalışmalarında izlenen deneysel akış şeması.....	29
Şekil 3.2.	Adsorban olarak zeolit kullanılarak DB2RN kodlu boyanın 25 °C, 35 °C ve 50 °C sıcaklıkta adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında izlenen deneysel akış şeması.....	32
Şekil 4.1.	Temas süresinin % adsorpsiyon değeri üzerine etkisi (0.1g Dew11Zn5, 1 g Kil, 1 g Zeolit, 50ml 1000 mg/L Y4GL boya çözeltisi, 600 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C sıcaklık, 1, 3, 12, 24 st sürelerinde).....	39
Şekil 4.2.	Temas süresinin % adsorpsiyon değeri üzerine etkisi (0.1g Dew11Zn5, 1 g Kil, 1 g Zeolit, 50ml 1000 mg/L DB2RN boya çözeltisi, 600 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C sıcaklık, 1, 3, 12, 24 st sürelerinde).....	39
Şekil 4.3.	Temas süresinin % adsorpsiyon değeri üzerine etkisi (0.1g Dew11Zn5, 1 g Kil, 1 g Zeolit, 50ml 1000 mg/L STBG boya çözeltisi, 600 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C sıcaklık, 1, 3, 12, 24 st sürelerinde).....	40
Şekil 4.4.	Temas süresinin % adsorpsiyon değeri üzerine etkisi (0.1g Dew11Zn5, 1 g Kil, 1 g Zeolit, 50ml 1000 mg/L ARFBL2 boya çözeltisi, 600 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C sıcaklık, 1, 3, 12, 24 st sürelerinde).....	40
Şekil 4.5.	25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarında % Ads değerinin zamanla değişimi (10 g zeolit, 500 ml 500 mg/L DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'sında).....	44
Şekil 4.6.	25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarında % Ads değerinin zamanla değişimi (10 g zeolit, 500 ml 1000 mg/L DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'sında).....	45
Şekil 4.7.	DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C).....	46
Şekil 4.8.	DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 35°C).....	46
Şekil 4.9.	DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 50°C).....	47
Şekil 4.10.	500 mg/L 500 ml DB2RN kodlu boya çözeltisinin zeolit üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius grafiği.....	47
Şekil 4.11.	DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C).....	48

Şekil 4.12.	DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı ikinci merteye adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 35°C).....	49
Şekil 4.13.	DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı 2. merteye adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 50°C).....	49
Şekil 4.14.	1000 mg/L 500 ml DB2RN kodlu boya çözeltisinin zeolit üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius grafiği.....	50
Şekil 4.15.	DB2RN boyasının zeolit üzerine 25°C'de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında).....	52
Şekil 4.16.	DB2RN boyasının zeolit üzerine 35°C'de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında).....	52
Şekil 4.17.	DB2RN boyasının zeolit üzerine 50°C'de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında).....	53
Şekil 4.18.	DB2RN boyasının zeolit üzerine 25°C'de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında).....	53
Şekil 4.19.	DB2RN boyasının zeolit üzerine 35°C'de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında).....	54
Şekil 4.20.	DB2RN boyasının zeolit üzerine 50°C'de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında).....	54

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Cismin beyaz ışıktan absorpladığı ışığın dalga boyu ile cismin görünen rengi.....	5
Çizelge 2.2.	Reaktivasyon prosesinin özellikleri.....	18
Çizelge 2.3.	Tipik aktif karbon ile ilgili karakteristikler.....	19
Çizelge 2.4.	$\gamma$ -alümina'nın karakteristiği.....	20
Çizelge 2.5.	Silika jel'in karakteristiği.....	21
Çizelge 2.6.	Zeolit 5A 'nın tipik karakteristikleri.....	21
Çizelge 2.7.	Boya uzaklaştırılmasında kullanılan temel prosesler.....	23
Çizelge 3.1.	Çalışmada kullanılan boyalar, grupları ve kodları.....	26
Çizelge 3.2.	Boyaların çalışma dalga boyları.....	28
Çizelge 4.1.	Adsorbanların yüzey alan, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapları.....	33
Çizelge 4.2.	Çalışmada kullanılan boyaların pH'ları (1000 mg/L).....	34
Çizelge 4.3.	Boyarmaddelerin aktif karbon (Dew11Zn5) ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait % adsorpsiyon değerleri.....	36
Çizelge 4.4.	Boyarmaddelerin kil ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait % adsorpsiyon değerleri.....	37
Çizelge 4.5.	Boyarmaddelerin zeolit ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait % adsorpsiyon değerleri.....	38
Çizelge 4.6.	Boyarmaddelerin aktif karbon (Dew11Zn5) ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) değerleri.....	41
Çizelge 4.7.	Boyarmaddelerin kil ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) değerleri.....	42
Çizelge 4.8.	Boyarmaddelerin zeolit ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) değerleri.....	43
Çizelge 4.9.	500 ve 1000 mg/L DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine adsorpsiyon kinetik verileri.....	50
Çizelge 4.10.	500 ve 1000 mg/L DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine adsorpsiyonunun intrapartikül difüzyon kinetik verileri.....	55

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
REACBB	Iyozol Black B Tekstil Boyası
Y4GL	Iyozol Yellow 4GL Tekstil Boyası
DVSF8	Direct Black VSF 800 Tekstil Boyası
DVSF10	Direct Black VSF 1000 Tekstil Boyası
YDEXF	Yellow DEXF Tekstil Boyası
BDEXF	Blue DEXF Tekstil Boyası
DB2RN	Astrazon Dark Blue 2RN Tekstil Boyası
RRRR	Remazol Red RR Gran Tekstil Boyası
RYRRG	Remazol Yellow RR Gran Tekstil Boyası
TRTBG133	Remazol Turquoise Blue G 133 Tekstil Boyası
SSBBRF	Sumfix Supra Blue BRF Tekstil Boyası
SSR3BF	Sumfix Supra Red 3BF Tekstil Boyası
SSY3RF	Sumfix Supra Yellow 3RF Tekstil Boyası
STBG	Şener Turquoise Blue G Tekstil Boyası
SY3RF	Şener Yellow 3RF Tekstil Boyası
SO2RL	Şener Orange 2RL Tekstil Boyası
SY4GL	Şener Yellow 4GL Tekstil Boyası
SNB66	Şener Navy Blue 66 Tekstil Boyası
SBJN	Şener Black JN Tekstil Boyası
SBB	Şener Black B Tekstil Boyası
SDBN	Şener Deep Black N Tekstil Boyası
SR6BLT	Şener Red 6BL Tekstil Boyası
ARFBL2	Astrazon Red FBL 200 %3 Tekstil Boyası
Ads	Adsorpsiyon
dk	Dakika
st	Saat
L	Litre
g	Gram
mg	Miligram
°C	Santigrat Derece
rpm	Dakikadaki karıştırma hızı

## 1. GİRİŞ

Dünya’da 100.000 çeşitten fazla boya, günlük  $7 \cdot 10^5$  tonun üzerinde bir miktarda tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Boya üretim tesislerinden günlük %2, tekstil ve benzeri endüstrilerden ise %10 gibi yüksek miktarlarda atık olarak çevreye verilmektedir. Su ortamına verilen boyar maddenin çok yönlü çevresel etkiye neden olduğu bilinmektedir. Bu etkilerin başında güneş ışığını absorblayarak aquatik ortamda biyolojik yaşamı tehlikeye sokmasıdır. Bunun dışında doğrudan verildiği ortamda canlı yaşam üzerine önemli toksik etkiye sahiptir. Bazı boyalar için 0.005 mg/L’lik bir konsantrasyon dahi oldukça toksik etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Bu ve benzeri nedenlerden dolayı boyalarla kirlenmiş su ortamlarının temizlenmesi çevresel, teknik ve ticari olarak büyük bir öneme sahiptir.

Atık su arıtımında geleneksel biyolojik ve kimyasal arıtım teknolojileri kullanılmaktadır. Bu teknolojilerde temizlenmiş suyun kalitesinin artırılmasında adsorban kullanımı uzun zamandan beri bilinmekle beraber, kirlilik dozunun ve kirletici sayısının çok hızlı artmasına bağlı olarak yeni arıtım teknolojilerine ve daha güçlü ve kaliteli tekrarlanabilir kullanımı olan adsorbanlara ihtiyaç artmıştır. Adsorban olarak ucuz ve çevresel atıklardan da elde edilen aktif karbonun kullanımı önemli bir yere sahiptir. Aktif karbon; karbon içerikli her türlü (katı veya sıvı) organik materyalin fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemlerine göre işlenmesi sonucu elde edilmektedir. Metodun ve işlemin farklılığına göre aktif karbon kalitesi de değişmektedir. Her iki üretim prosesinde genelde mikro ve mezo gözeneğe sahip 250–4000 m<sup>2</sup>/gr yüzey alana sahip aktif karbon elde edilmektedir. Aktif karbon metod ve kullanım alanına bağlı olarak toz, granül ve pellet olarak üretilmekte ve kullanılmaktadır.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Boyarmaddeler**

Materyallerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere “BOYARMADDE” denir [1]. Daha ziyade tekstil boyamada kullanılan renk verici maddelerdir [2]. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek materyalin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, materyalin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz. Boyarmaddeler doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler. Sentetik olan boyarmaddeler ise kimyasal reaksiyonlar ile elde edilirler [1].

#### **2.1.1. Boyarmaddelerin tarihçesi**

Eski çağlarda kumaş boyaması, hayvan ve bitkilerde bulunan boyalar kullanılarak gerçekleştirilirdi. En eski boya olan çivit mavisi Hindistan ve Java'da bulunan çivit fidanından (indigafera) ve Avrupa'da çivit otundan elde edilmekteydi. Kökboyası ise Anadolu'da bitki köklerinden, sumak ağacından, arı ve böceklerden elde edilmekteydi. Bu tür tabii boyalar kumaşlara anorganik maddeler yardımıyla tatbik edilirdi [2].

Doğal kökenli boyarmaddelerin elde edilmesi zor ve pahalıydı. Ancak zengin kimseler tarafından kullanılabilirdi. Örneğin mor renk elde edilmesi için kullanılan Purpura adlı deniz hayvanının 8000 kadarından 1 gram boyarmadde çıkartılabiliyordu. Bu durum 19. yy. başında anilin esaslı boyarmaddelerin sentetik olarak elde edilmesiyle değişti.

Sentetik boyarmaddelerin elde edilmesine doğru ilk adım, hem kimyasal yapılarına hem de sentez olanaklarına göre sistematik olmayan araştırmalara dayanır. Teorik organik kimyaya ait bilgiler, o zamanlar henüz yeterli olmadığından bu konudaki ilk başarılar tamamen rasgeledir.

Sentetik boyarmaddelerin tarihsel gelişimi aşağıda verilmiştir.

1771 yılında P. WOULFE indigo ile nitrik asidin reaksiyonundan pikrik asidi elde etmiştir. Bu bileşik sonradan ipeğin boyanmasında kullanılmıştır. Ancak büyük bir öneme sahip olmamıştır.

1854 yılında F. F. RUNGE taşkömürü katranından anilini izole etti. Oksidasyonu esnasında da anilin siyahının meydana gelişini gözledi. Bu buluş da, o zaman hiçbir pratik öneme sahip olmadı.

1849 yılında da GUINON tarafından ipek boyamasında pikrik asidi kullanıldı.

1856 yılında W.H. PERKIN daha 17 yaşında üniversite öğrencisi olduğu sıralarda kinin elde etmek için çalışmalar yaparken, toluidin ihtiva eden anilinden Mauvein'i (anilin moru) elde etti. Bu madde ilk sentetik ve teknik öneme sahip olan boyarmadde olarak kabul edilir.

1856–1859 yıllarında J. NATANSON, A.W. HOFFMANN, E. VERGUN fuksin üzerinde çalışmalar yaptılar. Natanson bu maddeyi anilin ve vinilklorürden elde etti. Diğer iki araştırmacı da fuksin için iki ayrı sentez yolu buldular.

1862 yılı P. GRIESS'in azo boyarmaddelerinin sentezine başlangıç yılıdır.

1863 yılında H. CARO ve J. DALE indülin'i buldular.

1867 yılında COUPIER tarafından nigrosin bulundu.

1868'de C. GRAEBE ve C. LIEBERMANN 1,2 Dibromoantrakinon'dan sentetik alizarini elde ettiler. Bu madde, yapısı hakkında belli bir öneri ileri sürülen ilk organik boyarmadde dir.

1873 yılında kükürtlü boyarmaddeler de elde edildi.

1878 yılında A.V. BAEYER indigo'nun sentezini yaptı. KEKULE, M. BULLEROW, E. ERLNMEYER ve diğer araştırmacılar tarafından 1857 yılından beri çalışılan kimyasal yapıların gerçek bilimsel izahının sonuçlarının alınmasının başlamasıyla, sentetik boyarmaddelerin bilimsel olarak oluşturulması da imkan dahiline girdi.

1876 yılında O.N. WITT gözlemlerine dayanarak, kromofor ve oksokrom gruplara ait ilk renk teorisini ileri sürdü.

Aynı yıl H. CARO sentezini yaptığı metilen mavisinin, patentini aldı [1].

İlk petrol boyaları 1880'de Read Hilliday and Sons Ltd. tarafından keşfedilmiştir. Rene Bohn 1901'de mavi çivite rakip bir sentetik indigo boya bulurken, A. G. Dandridge 1928'de koyu mavi ve yeşil metal sentetik boyaları geliştirmiştir [2].

1911 senesi indigosollerin elde edildiği yıldır.

1927 yılında tamamen yeni bir boyarmadde sınıfı olan ftalosiyeninler keşfedildi.



1956, reaktif boyarmaddelerin bulunduğu yıldır [1].

### 2.1.2. Renk ve ışık

Acı, tatlı, ekşi, soğuk gibi subjektif kavramlardan biri olan renk, bir cismin veya ışık kaynağının gözümüzde sebep olduğu etki olarak tanımlanabilir. Ancak bu tanım oldukça sınırlıdır ve bazı fiziksel ve psikolojik olaylara bağlıdır.

**Psikolojik Renk:** Beynimizde uyandırılan bir duygudur.

**Fizyolojik Renk:** Farklı ışık türlerinin (örneğin güneş ışığı, elektrik lambası v.s.) gözümüzün retinasında ve görme sinirlerinde oluşturduğu fizyolojik olaylar topluluğudur. Bu olaylar beyinde psikolojik renk duygusunu uyandırır.

**Fiziksel Renk:** Belli bir ışığın fiziksel boyutlarının ölçü ve rakamlarla kesin olarak tanımlanmasına denir. Söz konusu olan ışık spektroskopik yöntemlerle ölçülerek incelenir.

İster fiziksel, ister fizyolojik veya psikolojik bakımdan ele alınsın bir cismin rengi, ortamdaki ışığın sonucu olarak ortaya çıkar. Karanlıkta her cisim siyahtır; herhangi bir renk söz konusu olamaz. Bunun yanında kırmızı bir elmaya mavi ışık altında bakarsak hemen hemen siyah görürüz.

Gözümüzün duyarlılığı, spektrumdaki sarımsı yeşil renge tekabül eden 556 nm dalga boylu ışıklara karşı en yüksek değerdedir. Buna karşılık morötesi ve kızılötesi ışıklarda duyarlılık sıfırdır. Gözümüzün, etraftaki değişik cisimleri farklı renklerde görmesinin sebebi; cisimlerin üstlerine düşen beyaz ışığın belli bir kısmını absorplayıp diğerini yansıtmasıdır. Beyaz ışıktan absorplandıktan sonra yansyarak göze gelen ışığın dalga boyu, cismin rengini belirler.

Eğer bir cisim, üzerine düşen ışığın tamamını yansıtıyorsa göze beyaz olarak görünür. Buna karşılık cisim, gelen ışığın tamamını absorplayıp hiç yansıma yapmıyorsa siyah renklidir. Cisim üzerine düşen beyaz ışıktan, belli dalga boyundaki bazı ışık veya ışıkları absorplıyorsa, beyaz ışıktan geri kalanları yansır ve bu yansıyan ışıkların dalga boyuna bağlı olan bir renkte görülür. Cismin beyaz ışıktan absorpladığı ışığın dalga boyu ile cismin görünen rengi Çizelge 2.1'de ki tabloda verilmektedir [1].

**Çizelge 2.1.** Cismin beyaz ışıktan absorpladığı ışığın dalga boyu ile cismin görünen rengi [1].

Absorpladığı ışığın dalga boyu (nm)	Absorplanan renk	Cismin rengi
400-435	Mor	Yeşilimsi sarı
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşilimsi mavi	Turuncu
490-500	Mavimsi yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Magenta
560-580	Sarımsı yeşil	Mor
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Yeşilimsi mavi
605-750	Kırmızı	Mavimsi yeşil ve yeşil

### 2.1.3. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir.

#### 2.1.3.1 Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

**Suda çözünen boyarmaddeler :** Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

**a) Suda çözünen anyonik boyarmaddeler :** Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ( $-\text{SO}_3^-$ ), kısmen de karboksilik ( $-\text{COO}^-$ ) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler: ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ) ve ( $-\text{COONa}$ ). Renk anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre asit ve direkt boyarmaddeler bu grubun örnekleridir.

**b) Suda çözünen katyonik boyarmaddeler :** Molekülün çözünürlüğünü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin  $-NH_2$ ), asitler ile tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya  $(COOH)_2$  gibi organik asitler kullanılır.

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

**Suda çözünmeyen boyarmaddeler :** Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

**a) Substratta çözünen boyarmaddeler :** Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, 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 spray ve lak halinde uygulanabilirler.

**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. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.

**d) Polikondensasyon boyarmaddeler :** Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

**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 :** Elyaf ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıdaki bileşiklerdir.

### **2.1.3.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma**

#### **Direkt (Substantif) boyarmaddeler**

Bunlar genellikle sülfanik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suya karşı dayanıklılığı (yaş haslıkları) sınırlıdır. Bu tip boyarmaddelere direkt boyarmadde isminin verilmesinin nedeni bir ön işlem (mordanlama) olmaksızın doğrudan boyama yapabilmesindedir. Mordanlamaya gerek duyulmamasının nedeni bunların elyafa karşı “substantivite” lerinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle bu sınıfa “substantif boyarmaddeler” de denir.

Substantivite : Boyarmaddenin elyaf tarafından adsorplanma yeteneği ve adsorplanan bu boyarmaddenin elyaftan ayrılmaması için gösterilen direnç olarak tanımlanabilir [1].

Bu boyalar selülozik elyafa doğrudan bağlanabilir. Bu sebeple selüloz menşeli elyafın boyanmasında kullanılır. Direkt boyarmaddeler suda çözünürler. Elyafı nötral veya kalevi ortamda sodyum klorür veya glauber tuzunun beraberliğinde kaynama sıcaklığı civarında boyar. Bu boyarmaddelerle boyama ucuz ve kolaydır. Elyaf yıpranmaz [2]. Uygulanmalarının kolay olması en genel karakteristikleridir. Haslıkları genelde orta ve düşüktür. Dezavantajları parlak renkler için uygun olmamalarıdır. Ekonomiklikleri ve uygulama kolaylıkları bu sınıfı ön plana çıkarsa da orta ve koyu tonlardaki yaş haslıkları en büyük dezavantajlarıdır [3,4]. Böttiger tarafından 1984 yılında keşfedilen Kongo Kırmızısı bu sınıfın piyasaya çıkarılan ilk üyesidir [5].

#### **Küpe boyarmaddeleri**

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlir. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Küpe boyarmaddeleri pratik olarak suda çözünmeyen, fakat indirgeme ile (küpeleme) sulu alkali çözeltide çözünebilir bir bileşiğe (leuko şekli) dönüştürülebilir renkli karbonil bileşikleridir. Havada yükseltgenerek yeniden orijinal boyarmaddeye dönüşür [1]. Küp boyarmaddeler pahalıdırlar ancak genellikle mükemmel haslıklara sahiptirler. Sınıf olarak çözümleri ve uygulamaları zor bir boyarmadde sınıfıdır [3,6].

## **Çözünür küpe boyarmaddeleri**

1921 yılında Bader ve Sünder tarafından keşfedilen çözünür küpe boyarmaddeler, indigoid ve antrokinoid boyarmaddelerinin leuko bileşiklerinin sülfirik asitle meydana getirdikleri mono esterlerin mono sodyum tuzlarıdır. Sudaki çözünürlüklerinin yüksek oluşuyla, küpe boyarmaddelerinden ayrılırlar. Esterlerinin hidrolizi ve meydana gelen leuko bileşiğinin oksitlenmesiyle suda çözünmeyen küpe boyarmaddesi elyaf içinde oluşturulur.

## **Kükürt boyarmaddeleri**

Pamuğu özellikle siyah, kahverengi, zeytin yeşili, haki, lacivert gibi koyu renklere boyayabilen çok ucuz boyarmaddelerdir. Aromatik nitro, amin ve fenol bileşiklerinin kükürt, sodyum sülfür veya sodyum polisülfürle eritilmesiyle oluşan, kontitüsyonları kesin olarak bilinmeyen maddelerdir. Suda çözünmezler. Boyamaları için, kalevi ortamda  $\text{Na}_2\text{S}$  ile indirgenerek suda çözünen leuko bileşiğine dönüştürülmeleri gerekir [5]. Renkleri parlak değildir [2]. Genellikle alkali indirgenmiş çözeltiler halinde satılırlar, burada renk anyonik formdadır. Çok, ekonomiktirler ve selüloza uygulanmaları kolaydır. Boyamadan sonra bir oksidasyon adımı gerektirirler. Renk gamları son derece sınırlıdır. Siyah ve koyu-mat tonlar için uygundur. Oluşan atık su problemdir [7,3]

## **Azoik (Naftol As) boyarmaddeler**

Bu sınıf, başlıca pamuk kısmen de ipek, asetat ipeği, naylon ve poliester elyafın boyanmasına yarar [5]. Bu boyarmadde karakterlerinde olmayan ve suda çözünen bir diazonyum tuzu ile bir beta-naftol türevinin elyaf üzerinde reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu bileşik suda çözünmez. Yıkanmaya karşı dayanıklıdır. Renk parlaklığı ve solmazlığı vardır [2].

## **Reaktif boyarmaddeler**

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında

kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında, bir reaktif ve birde moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir [1]. Birçok halde soğuk çözeltilerde boyama yapılabilir. Sürekli boyamalar için uygun bir boyarmaddedir. Bütün renk serisi vardır ve renkleri parlaktır. Bu boyaların yarısından çoğu klorotriazinil türevidir [2]. Boyama koşullarında elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturduklarından meydana gelen boyamanın yaş haslıkları çok yüksektir [5]. Pahalıdırlar ve uygulamaları yıkama adımları nedeniyle uzundur. Renk gamlarının tam oluşu ve iyi haslıkların elde edilebilmesi ayrıca reaktif boyarmaddelerin poliesteri lekelememesi reaktif boyarmaddeleri poliestere/pamuk karışımlarının pamuk bileşeninin boyanmasında en önemli sınıf yapar [7,3].

### **İngrain boyarmaddeleri**

Boyarmadde karakterinde olmayan komponentlerden elyaf üzerine oluşturulan boyarmaddelerdir.

### **Oksidasyon boyarmaddeleri**

Aromatik aminlerin oksidasyonu ile elyaf üzerinde oluşturulan boyarmaddelerdir. Bu sınıfın ilk ve en önemli üyesi anilin siyahıdır [5]. Selülozik elyafın boyanmasına yarar. Haslığı çok yüksektir [2].

### **Pigment boyarmaddeler**

Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar [1]. Bunların üstünlüğü elyafın kimyasal bileşimine ve ince doku (histolojik) yapısına bakmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleridir [2].

## **Bazik boyarmaddeler**

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar [1]. Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerindeki ışık ve yıkama haslıkları çok düşüktür [5].

## **Asit boyarmaddeler**

Genel formülleri  $Bm-SO_3^-Na^+$  (Bm: Boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla  $-SO_3H$  sülfonik asit grubu veya  $-COOH$  karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur [1]. İlk asit boyarmaddesi 1862 yılında Nicholson tarafından anilin mavisinin sülfolandırılmasıyla elde edilmiştir [5].

## **Dispers boyarmaddeler**

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar [1]. Dispers boyalar, selüloz, triasetat, poliester ve akrilik elyaflar için çok iyidir. Fakat selüloz asetat ve naylon elyaflar için iyi bir boyarmadde değildir. Akrilik elyafta solmazlığı iyidir [2]. Dispers boyarmaddeler genel olarak üç sisteme aittirler; azo grubu içerenler (birçok değişik renk mevcuttur, genelde monoazo olsa da disazo olanlarda vardır), nitrodifenilamin grubu içerenler (sarı ve turuncular) ve antrakinon grubu içerenler (turuncudan yeşilimsi maviye kadar renkler mevcuttur). Dispers

boyarmaddeler alkali hidrolize karşı hassastırlar ve pH 4,5-5,5 aralığında uygulanırlar. Genellikle haslıkları iyidir [7,8].

### **Mordan boyarmaddeler**

Bu grup da tabii ve sentetik birçok boyarmaddelerden meydana gelmiştir. Sentetik olanlar antrasenden elde edilmiştir [2]. Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa sabitleyen madde veya bileşim anlamını taşır. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf 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 üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur [1].

### **Krom boyarmaddeler**

Bu sınıf boyarmaddeler yün ve yün-naylon karışımlarının boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddeler tekstil elyaf içerisindeyken metal iyonlarıyla birleşerek sulu ortamda yapılan işlemlere karşı yüksek haslık gösteren ve lak denilen suda çözünmeyen metal kompleksleri oluşturma özelliğine sahiptirler [5]. Bu metal bileşikleri boyarmaddeyi elyaf üzerine sağlam bir şekilde bağlamaya yarar. Boyarmaddenin elyafa bağlanması mümkün kılan bu gibi maddelere "mordan madde" denildiğinden, bu sınıf boyarmaddelerine "asit mordan boyarmaddeler" adı da verilir [9].

### **Metal-kompleks boyarmaddeler**

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir [1]. Protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılan bu sınıf boyarmaddeler, koordinasyon bileşikleridir. Boyarmadde firmaları, konstitüsyonları



bakımından krom, kobalt gibi bazı metal iyonlarıyla kompleksleşmeye elverişli olan boyar maddeleri 130 °C de ve uygun pH larda metal tuzu çözeltileriyle ısıtarak metal kompleksi haline getirdikten sonra piyasaya çıkardıklarından, bunlara “Premetalize Boyarmaddeler” de denir [5].

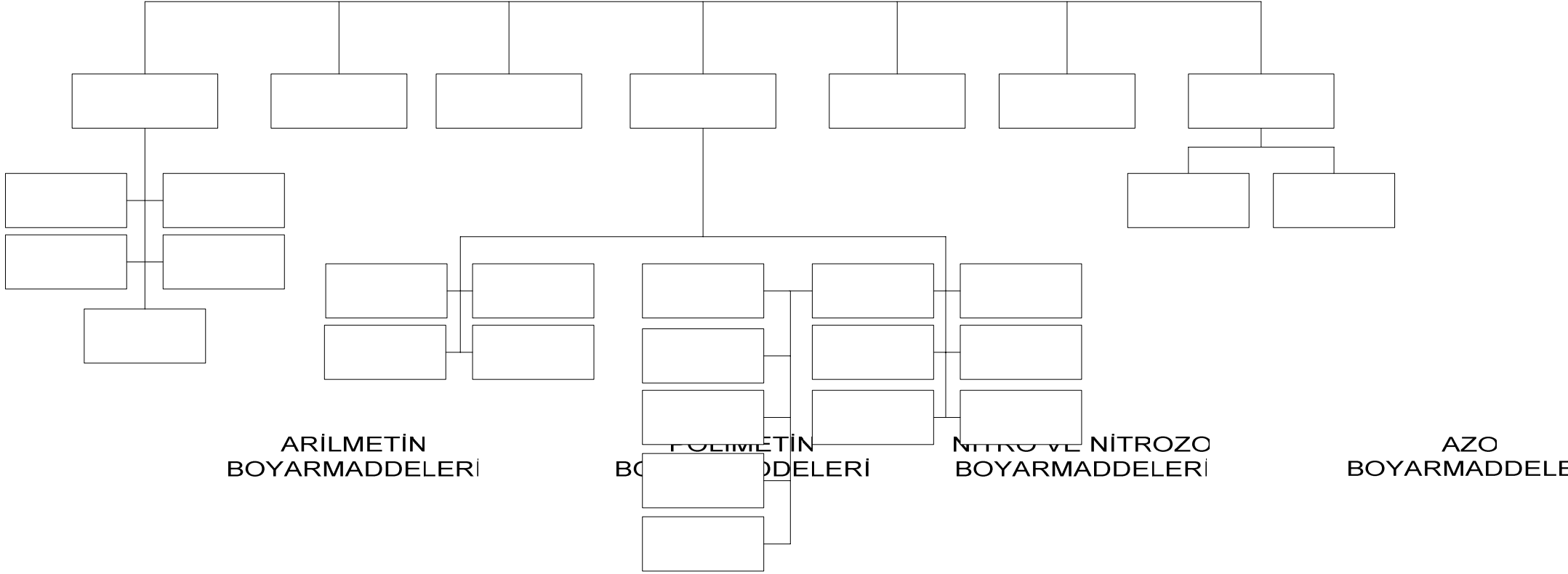
### **2.1.3.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması**

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas alınabilir. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmasının şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmektedir [1].

## **2.2. Boyarmaddelerin Çevreye Etkileri**

Sentetik boyar maddeler ve pigmentler boya, baskı ve tekstil endüstrilerinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Yılda ortalama  $7 \times 10^5$  tonun üzerinde yaklaşık 10.000 farklı boya üretilmekte ve bu boyaların % 10’u endüstriyel arıtma tesisi çıkış suları ile sulu ortamlara verilmektedir [10]. En çok su kullanan endüstriyel sektörler arasında yer alan tekstil atık suları miktar ve bileşim yönünden çok değişken olup, kompleks bir yapıya sahiptirler [11-13]. Tekstil endüstrisi atık suları yüksek konsantrasyonda boyar madde, BOİ, KOİ ve AKM ihtiva eden atık sulardır [14]. Bu yüksek oranda KOİ ve renk verici maddeler atık suyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atık suyun arıtımını güçleştirmektedir [15]. Atık suya bakıldığında saptanabilen ilk kontaminant renktir ve su yataklarına verilmeden önce uzaklaştırılması gerekmektedir [16]. Atık sudan nehirlere geçen rengin günışığını filtrelemesi ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır [17,18]. Ayrıca bu atıklar akut solunum yetmezliği gibi bir çok sağlık probleminin oluşmasını da sağlamaktadırlar [19].

Tekstil endüstrisi üretiminde kullanılan boyalar, biyolojik arıtmaya dirençli toksik ve refrakte maddeler olup, birçoğu oldukça karışık polimer yapılara sahiptir. Tekstil atıksularındaki azo boyaları, parçalanmaya uğramasına rağmen, oluşan ara ürünler (aromatik aminler) ekosistemi ciddi bir şekilde tehdit edebilmektedir [20-22]. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan bu boyarmadde gruplarından bazıları



ARİLMETİN  
BOYARMADDELERİ

BOYARMADDELERİ

NİTRO VE NİTROZO  
BOYARMADDELERİ

AZO  
BOYARMADDELERİ

TRİFENİLMETAN  
BM.

DİFENİLMETAN  
BM.

Şekil 2.1. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmasının genel gösterimi. Melekülündeki azo grubu sayısına göre sınıflandırma

Uygul

AKRİDİN,  
KSANTEN,  
FLUOREN BM.

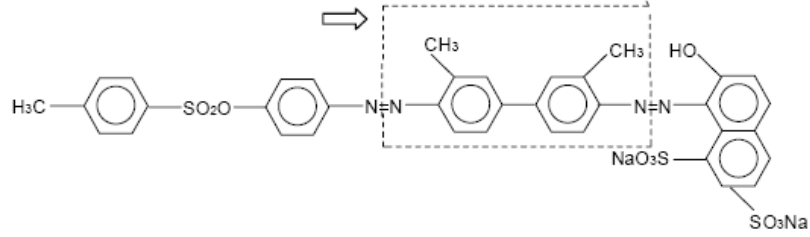
KİNOMİNİN BM.

<sup>13</sup> MONOAZO  
BM.

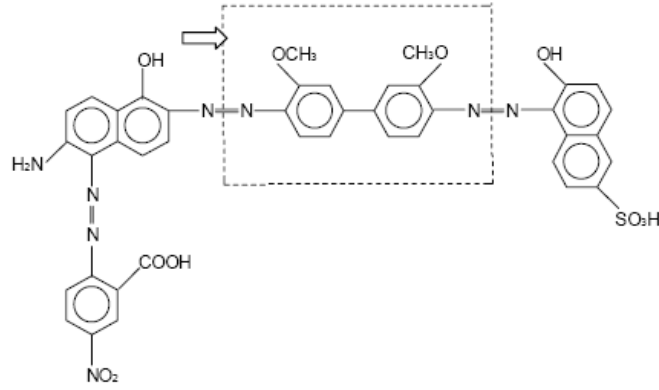
DİSAZO  
BM.

ASİT BM.

indirgenerek parçalanıp alerjik ve karsinojenik etkilere yol açabileceklerinden bazı azo boyarmaddeleri sağlık açısından tehlike yaratabilmektedir. Şekil 2.2’de 3,3’ Dimetilbenzidin (o-toluidin) ve Şekil 2.3’de Dianisidin Boyarmaddelerinden Direct Blue 160’ın parçalanması verilmektedir [23].



Şekil 2.2. 3,3’ Dimetilbenzidin (o-toluidin) parçalanması [23].



Şekil 2.3. Dianisidin boyarmaddelerinden Direct Blue 160’ın parçalanması [23].

### 2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutundurulması işlemidir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorbat denir. Adsorbatlar bir ya da birden fazla sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir. İyi bir adsorbentin temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır [24]. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorbat ve adsorbentin etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler [25]. Adsorpsiyon prosesinin ekonomik olması, kullanılan katının kolay bulunabilirliği ve ucuz olması ile ilgilidir [26,27].

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Derişim değişimine bağlı olarak gerçekleşen difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

**Film Difüzyonu:** Adsorbent (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorbatın (sıvı fazdaki moleküller) adsorbent yüzeyine difüzyonu.

**Por Difüzyonu:** Adsorbat molekülünün çapına, derişimine vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorbent yüzeydeki gözeneklerin içerisine doğru difüzyonu [28].

### **2.3.1 Adsorpsiyon türleri**

Adsorplanacak maddenin, çözücüden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır [29].

#### **2.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır [30].

#### **2.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon**

Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve de rejenerasyon güçtür [31].

### 2.3.1.3 İyonik adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Yüzeğe tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir [32].

## 2.4. Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Adsorbanlar

Tekstil mamullerinde renklendirme ticari başarı için anahtar faktördür. Bunun yanında mamul üzerindeki rengin yıkama, ışık, kuru temizleme ter v.b. dış faktörlere dayanımının, yani haslıklarının, yüksek olması amacıyla boyarmadde yapılarında yapılan modifikasyonlar bu boyarmaddelerin geleneksel atık su arıtım sistemlerine karşı da dayanım göstermelerine neden olmuştur [33,34]. Boyar madde içeren atıksuların arıtımda adsorpsiyon, kimyasal ve foto oksidasyon gibi ileri arıtma teknikleri kullanılmaktadır. Boyar madde içeren atıksuların arıtımında adsorpsiyon, arıtma performansı yüksek olan yöntemlerin başında gelir [35]. Toz aktif karbon, renk giderme performansı yüksek olan ve en sık kullanılan adsorbentdir [36-38]. En yaygın olarak kullanılan adsorbent madde aktif karbon olmakla birlikte, zeolit, bentonit ve odun külü gibi bazı üretimi kolay ve ucuz adsorban maddeler de adsorpsiyonla renk giderimine uygundur. Ancak adsorpsiyonda ilk yatırım maliyeti de yüksektir ve adsorban periyodik olarak yenilenmesi gerekmektedir. Bu da işletim maliyetini arttırmaktadır. Her ne kadar ucuz adsorbanlar için yenilenme gerekme de, adsorbat maddenin sıvı fazdan katı faza geçirilmesi arıtma açısından çözüm değildir. Adsorpsiyondan sonra tam arıtma için organik maddenin oksitlenmesi gerekmektedir [39].

İyi bir adsorban iyi bir adsorplama kapasitesi ve iyi kinetiğe sahip olmalıdır.

Bu iki gerekliliği karşılamak için;

- a) Katı makul yüksek bir yüzey alanı veya mikro gözenek hacmine sahip olmalı,
- b) Katı moleküllerin gözenek içine taşınabilmesi için nispeten geniş gözenek ağına sahip olmalıdır.

Birinci gerekliliği karşılamak için, gözenekli katı makul bir porozitede küçük gözenek boyutuna sahip olmalıdır. Buda göstermektedir ki iyi bir katı makro ve mikro gözenek dağılımlarının her ikisini de sahip olmalıdır. IUPAC tarafından önerilen gözenek boyutlarının sınıflandırılmasında gözenek boyut dağılımı kullanılmıştır.

Mikro gözenekler  $d < 2$  nm

Mezo gözenekler  $2 < d < 50$  nm

Makro gözenekler  $d > 50$  nm

Bu sınıflandırma keyfi olarak seçilmiş ve azotun normal kaynama sıcaklığında geniş gözenek dağılımına sahip katı üzerine adsorpsiyonundan geliştirilmiştir. Aktif karbon, zeolit, alümina ve silika jel gibi çoğu kullanışlı katılar endüstride bu iki kriteri sağlamak için kullanılmaktadır.

#### 2.4.1. Aktif karbon

Son derece yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacminden dolayı endüstride kullanılan katıların arasında en kompleks fakat en elverişli olan katı aktif karbondur. Üstelik onun çift doruklu (bimodal) (bazen trimodal) gözenek boyut dağılımı moleküllerin gözeneklere daha iyi geçişini sağlar. Aktif karbonun yapısı komplekstir ve temelde amorf yapıdan oluşmaktadır. Tabakalar yoğun ve düzenli hegzagonal halkalardan oluşmaktadır ve iki bitişik tabaka 0.335 nm aralık ile ayrılmaktadır. Tabaka üzerindeki iki komşu karbon atomunun mesafesi 0.142 nm'dir [40].

Bileşim olarak % 87–97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir [41]. Aktif karbon bünyesinde %5 ile 20 oranında yararsız maddelerde bulunabilir, ancak kullanım öncesi bu tür maddelerin uzaklaştırılması gerekir. Bu işleme kül içeriğinin düşürülmesi denilmektedir ve adsorban olarak kullanımında kül içeriğinin % 0.1–0.2 oranına getirilmesi gerekmektedir [42]. Aktif karbon sıvı veya gaz fazında çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. İç yüzeyinde çok çeşitli molekülleri adsorplayabilmektedir [43]. İdeal yapıdaki bir aktif karbondaki gözenek hacmi  $0.2-1.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  civarındadır. Yüzey alanı ise  $400-1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aralığındadır [44].

Aktif karbondaki grafitik bölüm çoğunlukla 6-7 tabakadan oluşmaktadır ve her bir bölümün ortalama çapı yaklaşık olarak 10 nm'dir. Grafitik bölümün boyutu inert atmosfer ve yüksek sıcaklıkta ( $>1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) grafitizasyon işlemi altında arttırılabilir [40].

### 2.4.1.1. Aktif karbon üretimi

Aktif karbon üretim prosesi, ham karbon kaynağının seçimi ile başlar [45]. Aktif karbon üretiminde kullanılacak çok geniş aralıkta organik madde grubu vardır. Karbon olabilecek maddeler arasında botanik kökenli (odun, tarımsal atıklar, hindistan cevizi kabukları, meyve çekirdekleri), mineral kökenli (kömür, linyit, turba, petrol kok) veya polimerik maddelere (plastikler, eskimiş lastikler) rastlanabilmektedir [46]. Karbon tipi seçiminde önemli karakteristikler; gözenek yapısı, parçacık boyutu, toplam yüzey alan ve parçacıklar arası boşluktur [45].

İki adımdan oluşan bir prosesle üretilmektedir. Bu adımlar:

- Oksijenin sınırlı olduğu şartlarda organik maddenin ısıtılıp pirolizlenerek karbon ve hidrokarbondan oluşan bir kalıntının meydana gelmesi,
- Hidrokarbonların buhar ve/veya hava ile ileri oksidasyona maruz bırakılması ile aktivasyonunun sağlanmasıdır [46].

Tükenmiş karbon ayrılarak reaktivasyon arıtımına gönderilir. Bu öncelikle granüllü aktif karbon ile yapılır çünkü toz aktif karbon parçacıkları verimli reaktivasyon için çok küçüktür. Bu proses orijinal karbonun yaklaşık olarak % 70 'inin geri kazanımını sağlar. Sonra re-aktive edilmiş karbon daha çok verim için, bir miktar yeni karbon ile karıştırılır ve işletme prosesi içerisinde yerine geri gönderilir. Reaktivasyon prosesinin özellikleri Çizelge 2.2'de verilmektedir [45].

**Çizelge 2.2.** Reaktivasyon prosesinin özellikleri [45].

Bölüm	Sıcaklık (°C)	Faaliyet
Kurutma	< 100	Granül aktif karbonun orijinal ağırlığından % 50 suyunun giderilmesi
Desorpsiyon	100-649	Uçucu maddelerin uzaklaştırılması
Piroliz	100-649	Yanmış ağır organik artıkların uzaklaştırılması
Gazlaştırma	>>649 ve >>1038	Önceki bölümlerden kalan buhar ve artıkların gözeneklerden dışarı atılması

#### 2.4.1.2. Aktif karbonun özellikleri ve kullanım alanları

Çizelge 2.3’de aktif karbonun özellikleri verilmektedir [40].

**Çizelge 2.3.** Tipik aktif karbon ile ilgili karakteristikler [40].

Gerçek Yoğunluk	2.2 g/cc
Parçacık Yoğunluğu	0.73 g/cc
Toplam Porozite	0.71
Makro Gözenek Porozite	0.31
Mikro Gözenek Porozite	0.40
Makro Gözenek Hacmi	0.47 cc/g
Mikro Gözenek Hacmi	0.44 cc/g
Özgül Yüzey Alanı	1200 m <sup>2</sup> / g
Makro Gözenek Çapı	800 nm
Mikro Gözenek Yarı Genişlik	1-2 nm

Üstün adsorban özelliklerine sahip aktif karbonlar, çözücü geri alımı, gaz saflaştırılması, hava saflaştırılması, eksoz desülfürizasyonu, deodorizasyon (koku giderimi) ve gaz ayırım ve geri kazanımında kullanılırlar. Aktif karbonlar aynı zamanda yaygın olarak su arıtımı, çözeltilerin dekolorizasyonu (renk giderimi) ve eriyen maddelerin toplanması ve geri kazanımında sıvı faz adsorbantı olarak kullanılmaktadır [47].

#### 2.4.2. Tarımsal yan ürünler / atıklar

Tarımsal yan ürünler iki şekilde adsorbant olarak hizmet vermektedir: İlki tarımsal atıkların herhangi bir işleme maruz bırakılmadan kullanımı, ikincisi ise karbonizasyon/aktivasyon işlemlerinden geçirildikten sonra kullanımı. Ham maddenin hava hariç, hiçbir kimyasal madde ilave edilmeksizin pirolizi ile oluşan basit karbonizasyonlu ürünler genellikle birkaç m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanlarına sahip aktif olmayan maddelerdir. Aktivasyon prosesinin amacı hacmi artırmak ve karbonizasyon sırasında yaratılan gözeneklerin çapını büyütme ve yeni gözenekler yaratmaktır.



Aktivasyon metotları genel olarak iki tiptir: termal veya fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyondur (NaOH, HCl gibi kimyasallar ile) [46].

### 2.4.3. Alümina

Alümina genelde endüstride gaz akımından suyun ayrılmasında kullanılmaktadır. Çeşitli alümina tipleri vardır fakat genelde kurutmada kullanılan  $\gamma$ -alüminadır. Çizelge 2.4'de  $\gamma$ -alümina'nın karakteristiği ile ilgili bilgiler verilmektedir.

Çizelge 2.4'de görüldüğü gibi,  $\gamma$ -alümina adsorpsiyon için iyi bir yüzey alanına ve moleküllerin gözeneklere taşınması için iyi bir makro gözenek hacmi ve gözenek boyutuna sahiptir [40].

**Çizelge 2.4.**  $\gamma$ -alümina'nın karakteristiği [40].

Gerçek Yoğunluk	2.9-3.3 g/cc
Parçacık Yoğunluğu	0.65-1.0 g/cc
Toplam Porozite	0.7-0.77
Makro Gözenek Porozitesi	0.15-0.35
Mikro Gözenek Porozitesi	0.4-0.5
Makro Gözenek Hacmi	0.4-0.55 cc/g
Mikro Gözenek Hacmi	0.5-0.6 cc/g
Özgül Yüzey Alanı	200-300 m <sup>2</sup> / g
Makro Gözenek Çapı	100-300 nm
Mikro Gözenek Çapı	1.8-3 nm

### 2.4.4. Silika jel

Silika jel silisik asitin kolloidal çözeltisinin koagülasyonundan elde edilmektedir. Bu adsorbant yüksek hidrofilisitesinden dolayı birçok endüstride su gideriminde kullanılmaktadır. Silika jel'in bazı uygulama alanları;

- Havadan suyun giderimi,
- Non-reaktif gazların kurutulması,
- Reaktif gazların kurutulması,

- d) Hidrojen sülfid adsorpsiyonu,
- e) Yağ buharı adsorpsiyonu,
- f) Alkollerin adsorpsiyonu,

Çizelge 2.5 silika jel'in karakteristiklerini göstermektedir [40].

**Çizelge 2.5.** Silika jel'in karakteristiği [40].

Parçacık Yoğunluğu	0.7-1.0 g/cc
Toplam Porozite	0.5-0.65
Gözenek Hacmi	0.45-1.0 cc/g
Özgül Yüzey Alanı	250-900 m <sup>2</sup> / g
Gözenek Çapı Dağılımı	1 - 12 mm

#### 2.4.5. Zeolit

Aktif karbon kadar geniş bir kullanım alanına sahip olan bir diğer önemli katı sınıfı ise zeolittir [40]. Temelde zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal alüminasilikatlardır [48]. Zeolit doğal olarak bulunabildiği gibi sentetik olarak da elde edilebilir. Sentetik zeolitin birçok özelliğinden dolayı doğal zeolitin uygulaması sentetik zeolit kadar yaygın değildir. A, X, Y, Mordenit, ZSM v.b gibi birçok sentetik zeolit tipi vardır. Çizelge 2.6'da Zeolit 5A 'nın tipik karakteristikleri listelenmiştir [40].

**Çizelge 2.6.** Zeolit 5A 'nın tipik karakteristikleri [40].

Kristal Yoğunluğu*	1.57 g/cc
Parçacık Yoğunluğu	1.1 g/cc
Makro Gözenek Porozitesi	0.31
Makro Gözenek Hacmi	0.28 cc/g
Mikro Gözenek Hacmi	0.3 cc/g
Dış Yüzey Alanı	1-20 m <sup>2</sup> / g
Makro Gözenek Çapı	30-1000 nm
Mikro Gözenek Çapı	0.5 nm

\*kristalin kütle/hacmi

#### **2.4.6. Kil**

Adsorpsiyon yöntemiyle atıksu arıtımında önemli yere sahip olan doğal adsorbentlerden bir tanesi de kildir. Zeolitlere benzer şekilde toprakta bulunan kil, önemli inorganik bileşiklerdendir. Sorpsiyonu, geniş yüzey alanlarından ve iyon değiştirme kapasitelerinden kaynaklanır. Kil mineralleri yapısındaki negatif yük sayesinde metal iyonlarını etkiler [49]. Doğal bir adsorbent olan kilin, smektitler (montmorillonit gibi), kaolin ve mikalar olmak üzere üç temel türü olduğu bilinir. Montmorillonit yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Pazar fiyatı aktif karbonun fiyatından yaklaşık 20 kat daha ucuzdur [50].

#### **2.5. Renk Gideriminde Mevcut Teknolojiler**

Atık suların kirleticilerin uzaklaştırılmasıyla ilgili çeşitli rapor edilmiş metotlar vardır. Boya uzaklaştırılmasında kullanılan temel prosesler Çizelge 2.7'de verilmektedir. Teknolojiler biyolojik, kimyasal ve fiziksel olmak üzere 3 kategoriye ayrılabilir. Hepsi avantaj ve sakıncalara sahiptir. Yüksek maliyet ve yönetim (elden çıkarma) problemlerinden dolayı atık suların arıtımında kullanılan çoğu bu geleneksel metotlar kağıt ve tekstil endüstrisinde yaygın uygulama alanına sahip olmamaktadır.

Günümüzde, atık suların kompleks yapısından dolayı yeterli arıtımı sağlayacak kabiliyette tek bir proses mevcut değildir. Pratikte, farklı proseslerin kombinasyonları istenen su kalitesini en ekonomik yolla yakalamak için kullanılmaktadır. Son yıllarda ki araştırmalar, boyarmadde biodegradasyonunu geliştirmek ve çamur üretimini minimize etmek amacı ile kombine adsorpsiyon-biyolojik arıtım sistemleri üzerine yoğunlaşmaktadır.

**Çizelge 2.7.** Boya uzaklaştırılmasında kullanılan temel prosesler [51].

TEKNOLOJİ		AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
Geleneksel Arıtma Prosesleri	Koagulasyon Flokulasyon	Basit, kolaylıkla yapılabilir.	Yüksek çamur üretimi, taşıma ve yönetim problemleri.
	Biodegradasyon	Ekonomik, kabul edilebilir arıtım.	Yavaş proses, bakım ve besleme ihtiyaçları.
	Aktif karbona adsorpsiyon	En verimli adsorban, yüksek kapasite, yüksek kalitede arıtılmış atık su.	Disperse ve vat boyalara karşı etkisiz kalma, rejenerasyonun pahalı olması ve adsorban kaybı ile sonuçlanması, yok edici olmayan proses.
Yerleşmiş Geri Alma Prosesleri	Membran Ayırma	Tüm boya tiplerini giderme, yüksek kalitede arıtılmış atık su.	Yüksek basınç, masraflı, yüksek hacimleri arıtma yetersizliği.
	İyon Değişim	Rejenerasyonda sorban kaybı olmaz, verimli.	Ekonomik kısıtlamalar, dispers boyalar için verimli olmama.
	Oksidasyon	Hızlı ve etkili proses.	Yüksek enerji maliyeti, kimyasal ihtiyacı.
İleri Uzaklaştırma Prosesleri	İleri Oksidasyon Prosesleri	Çamur üretimi olmaz, kimyasal tüketimi az veya yok, zor boyalarda etkili.	Ekonomik gerçekleştirilemez, teknik kısıtlamalar.
	Seçmeli Bioadsorbantlar	Ekonomik, rejenerasyon gerektirmez, yüksek seçicilik.	Kimyasal modifikasyon ihtiyacı, yok edici olmayan proses.
	Biokütle	Düşük işletme maliyeti, iyi etki ve seçicilik, mikroorganizmalar üzerine toksik etkisi yok.	Yavaş proses, performansın bazı dış faktörlere bağlı olması (ph, tuz).

### **2.5.1. Biyolojik metotlar**

Biyolojik arıtım, fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemlerine göre kıyaslandığında en ekonomik arıtım alternatifidir. Fungal dekolorizasyon, mikrobiyal degradasyon, mikrobiyal kütle üzerine adsorpsiyon ve bioremediasyon sistemleri gibi biodegradasyon metotları gibi birçok mikroorganizmaların bakteri, maya, suyoşunu gibi farklı kirliticileri biriktirme ve ayrıştırma kabiliyetlerinden dolayı çoğunlukla endüstriyel kirliliklerin arıtılmasında kullanılmaktadır. Fakat bu sistemlerin uygulamaları çoğunlukla teknik kısıtlamalardan dolayı sınırlıdır. Bununla birlikte bazı organik bileşikler bozunmalarına rağmen diğer bir çoğu kompleks kimyasal yapısından ve sentetik organik orijini nedeniyle bozunmaya karşı aşırı dirençlidir. Güncel biodegradasyon prosesleriyle biyolojik arıtım tatmin edici renk eliminasyonunu sağlamada yetersiz kalmaktadır. Özellikle azo boyalar ksenebiyotik yapısından dolayı tamamıyla ayrıştırılamazlar.

### **2.5.2. Kimyasal metotlar**

Kimyasal metotlar koagülasyon veya flotasyon ve filtrasyonla kombine flokülasyon, Fe(II)/Ca(OH)<sub>2</sub> ile çöktürme-flokülasyon, elektroflotasyon, elektrokinetik koagülasyon, oksitleyici ajanlarla (ozon) geleneksel oksidasyon metotları, irradiasyon veya elektrokimyasal prosesleri içermektedir. Bu kimyasal teknikler genellikle pahalıdır ve konsantre çamur birikimi, elden çıkarma problemlerine yol açmaktadır. Birde aşırı miktarda kimyasal kullanımından dolayı ikinci bir kirlilik probleminin ortaya çıkması mümkün olmaktadır. Son zamanlarda, ileri oksidasyon prosesleri olarak bilinen hidroksil radikalleri gibi oldukça güçlü oksitleyici ajanların üretimi üzerine kurulu diğer ortaya çıkan teknikler, kirliticileri ayrıştırmada başarı sağlamışlardır. Bu metotlar kirliticiler tarafından kontamine olmuş suların arıtılmasında verimli olmasına rağmen oldukça masraflıdır ve ticari cazibesi yoktur. Yüksek elektrik enerjisi ihtiyacı ve kimyasal madde tüketimi genel problemleridir.

### **2.5.3. Fiziksel metotlar**

Yaygın olarak kullanılan membran-filtrasyon prosesleri (nanofiltrasyon, ters ozmoz, elektrodializ v.s.) ve adsorpsiyon teknikleri gibi farklı fiziksel metotlardır.

Membran proseslerinin temel dezavantajı prosesin ekonomik olmamasıdır. Ancak birçok literatür verileri uyarınca, sıvı faz adsorpsiyonu atık sudan kirleticilerin giderilmesinde en popüler metotlardan biridir. Bu proses özellikle, eğer sorbant ucuz ve uygulama öncesi ilave ön arıtım içermiyorsa kirli suların arıtımı için uygun alternatif sağlamaktadır. Adsorpsiyon iyi bilinen bir denge ayırma prosesi ve suların dekontaminasyon uygulamaları için verimli bir metottur. Sonuç olarak adsorpsiyon prosesi tehlikeli ürünlerin oluşumuna neden olmaz [51].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada boyar madde olarak Malatya 1. Organize Sanayi Bölgesinde arıtma tesisine deşarj yapan Tekstil Fabrikalarına ait 23 farklı boya kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan boyalar Çizelge 3.1’de verilmiştir. Adsorban olarak atık kayısından kimyasal aktivasyonla elde edilmiş aktif karbon (Dew11Zn5), Hekimhan yöresinden temin edilen kil ve zeolit ham olarak kullanılmıştır. Su kullanımının gerekli olduğu yerlerde demineralize su kullanılmıştır.

**Çizelge 3.1.** Çalışmada kullanılan boyalar, grupları ve kodları.

SIRA NO	BOYA ADI	GRUBU	KODU
01	IYOZOL BLACK B	REAKTİF	REACBB
02	IYOZOL YELLOW 4GL	REAKTİF	Y4GL
03	YELLOW DEXF	REAKTİF	YDEXF
04	BLUE DEXF	REAKTİF	BDEXF
05	REMAZOL RED RR GRAN	REAKTİF	RRRR
06	REMAZOL YELLOW RR GRAN	REAKTİF	RYRRG
07	REMAZOL TURQUISE BLUE G 133	REAKTİF	TRTBG133
08	SUMFIX SUPRA BLUE BRF	REAKTİF	SSBBRF
09	SUMFIX SUPRA RED 3BF	REAKTİF	SSR3BF
10	SUMFIX SUPRA YELLOW 3RF	REAKTİF	SSY3RF
11	ŞENER TURQUISE BLUE G	REAKTİF	STBG
12	ŞENER YELLOW 3RF	REAKTİF	SY3RF
13	ŞENER ORANGE 2RL	REAKTİF	SO2RL
14	ŞENER YELLOW 4GL	REAKTİF	SY4GL
15	ŞENER NAVY BLUE 66	REAKTİF	SNB66
16	ŞENER BLACK JN	REAKTİF	SBJN
17	ŞENER BLACK B	REAKTİF	SBB
18	ŞENER DEEP BLACK N	REAKTİF	SDBN
19	ŞENER RED 6BL	REAKTİF	SR6BL
20	DIRECT BLACK VSF 800	DİREKT	DVSF8
21	DIRECT BLACK VSF 1000	DİREKT	DVSF10
22	ASTRAZON DARK BLUE 2RN	BAZİK	DB2RN
23	ASTRAZON RED FBL 200 %3	BAZİK	ARFBL2

### **3.1.2. Kullanılan alet ve dzenekler**

Oda sıcaklığında yapılan adsorpsiyon çalışmalarında IKA-WERKE marka mekanik karıştırıcı, 35°C, 50°C çalışmalarında CLIFTON marka karıştırılmalı su banyosu kullanılmıştır. Numune miktar ölçümlerinde DENVER INSTRUMENT marka analitik terazi, pH ölçümlerinde HANNA INSTRUMENTS HI 221 CALIBRATION MICROPROCESSOR markalı pH metre kullanılmıştır. Konsantrasyon tayinlerinde SHIMADZU 2100S marka UV/VIS spektrofotometresi kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbanların yüzey alanları ve yüzey karakterizasyonu 77 °K’ de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre MICROMERITICS TRISTAR 3000 model yüzey analizör ve porozimetre cihazında yapılmıştır.

## **3.2. Yöntem**

### **3.2.1. Dalga boyu belirlenmesi**

Her bir boya için hazırlanan çözeltilerin 188–700 nm dalga boyunda taramaları yapılarak, her bir boyarmadde için konsantrasyon tayininde yararlanılacak dalga boyu tespit edilmiştir. Saptanan dalga boyları Çizelge 3.2’de verilmektedir.

### **3.2.2. Standart grafiğinin hazırlanması**

23 farklı boyadan her biri için 100 mg/L konsantrasyonunda stok çözeltiler hazırlanarak, bu çözeltilerin seyreltilmesiyle 5, 10, 15, 20, 25 mg/L konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir konsantrasyon için UV/VIS spektrofotometresinde o boya için önceden belirlenmiş dalga boylarında konsantrasyona karşı absorbans grafikleri çizilerek standart çalışma grafikleri hazırlanmıştır.

### **3.2.3. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi**

Bu çalışmada aktif karbon (Dew11Zn5), kil ve zeolit kullanılarak 23 farklı boyadan 1000 mg/L konsantrasyonunda çözeltiler hazırlanarak oda sıcaklığında adsorpsiyon çalışması yapılmıştır.

23 farklı boyadan ayrı ayrı 1000 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmış çözeltilerden 50 ml alınarak 0.1 g Dew11Zn5 kodlu aktif karbon ilave edilerek

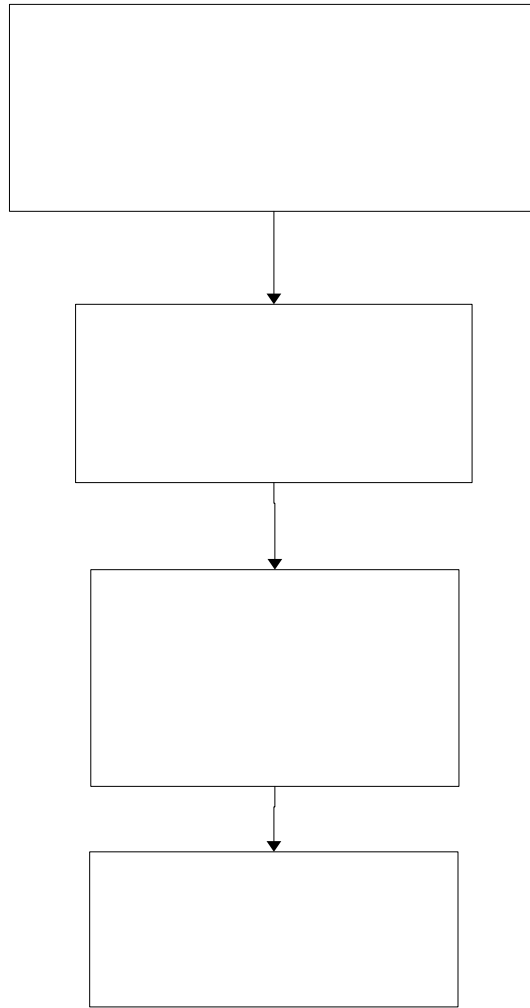


karıştırma hızı 600 rpm olan karıştırıcıda oda sıcaklığında (25°C) 1 st çalışılmıştır. Bu çalışmalar 3, 12, 24 st için tekrarlanmıştır. Dew11Zn5 kodlu aktif karbon için oda sıcaklığında yapılan adsorpsiyon çalışmaları adsorban miktarları 1 g alınarak ve diğer şartlar aynı tutularak ( konsantrasyon, karıştırma hızı, adsorpsiyon süresi) kil ve zeolit için de tekrar edilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Boyaların çalışma dalga boyları.

SIRA NO	BOYA ADI	BOYA KODU	GRUBU	DALGA BOYU (nm)
01	IYOZOL BLACK B	REACBB	REAKTİF	597
02	IYOZOL YELLOW 4GL	Y4GL	REAKTİF	421
03	YELLOW DEXF	YDEXF	REAKTİF	417
04	BLUE DEXF	BDEXF	REAKTİF	599
05	REMAZOL RED RR GRAN	RRRR	REAKTİF	512
06	REMAZOL YELLOW RR GRAN	RYRRG	REAKTİF	416
07	REMAZOL TURQUISE BLUE G 133	TRTBG133	REAKTİF	662
08	SUMFIX SUPRA BLUE BRF	SSBBRF	REAKTİF	612
09	SUMFIX SUPRA RED 3BF	SSR3BF	REAKTİF	542
10	SUMFIX SUPRA YELLOW 3RF	SSY3RF	REAKTİF	417
11	ŞENER TURQUISE BLUE G	STBG	REAKTİF	661
12	ŞENER YELLOW 3RF	SY3RF	REAKTİF	416
13	ŞENER ORANGE 2RL	SO2RL	REAKTİF	489
14	ŞENER YELLOW 4GL	SY4GL	REAKTİF	426
15	ŞENER NAVY BLUE 66	SNB66	REAKTİF	618
16	ŞENER BLACK JN	SBJN	REAKTİF	595
17	ŞENER BLACK B	SBB	REAKTİF	597
18	ŞENER DEEP BLACK N	SDBN	REAKTİF	594
19	ŞENER RED 6BL	SR6BLT	REAKTİF	546
20	DIRECT BLACK VSF 800	DVSF8	DİREKT	590
21	DIRECT BLACK VSF 1000	DVSF10	DİREKT	590
22	ASTRAZON DARK BLUE 2RN	DB2RN	BAZİK	602
23	ASTRAZON RED FBL 200 %3	ARFBL2	BAZİK	487

Bu çalışmada izlenen deneysel akış şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



1000 mg/L 50 ml  
boyanın

0.1 g L

**Şekil 3.1.** Aktif karbon, kil ve zeolit kullanılarak 23 farklı boyanın bu adsorbanlar üzerine 25 °C’deki adsorpsiyon çalışmalarında izlenen deneysel akış şeması.

#### 3.2.4. Kinetik çalışmaları

Bu çalışmada adsorban olarak zeolit kullanılarak DB2RN (Astrazon Dark Blue 2RN) kodlu boyanın zeolit üzerine adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

1000 mg/L 500 ml hazırlanan DB2RN boya çözeltisine 10 g zeolit ilave edilerek 400 rpm olan karıştırma hızında 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarda ve çözelti doğal pH’ında adsorpsiyon kinetik çalışması yapılmıştır.

Aynı çalışma konsantrasyonun kinetik veriler üzerine etkisini incelemek için 500 mg/L DB2RN boya çözeltisi için de aynı şartlarda tekrarlanmıştır.

% Adsorpsiyon değeri aşağıda verildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$\%Ads = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (3.1)$$

$C_o$  = Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)

$C_t$  = t anındaki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

% Ads = Yüzde adsorplanan boya miktarı

Gram başına adsorplanan madde miktarı (adsorpsiyon kapasitesi) aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (3.2)$$

$q_e$  = Denge de adsorplanan boya miktarı (mg/g)

$C_o$  = Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  = Denge deki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

W = Adsorban miktarı (g)

Kinetik çalışmalarda kullanılan yalancı ikinci mertebe kinetik denklemi aşağıda verildiği gibidir [25].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.3)$$

Burada;

$t$  = Adsorpsiyon temas süresi (dk)

$q_t$  =  $t$  anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$k_2$  = ikinci derece hız sabiti (g/mg dk)

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için kullanılan Arrhenius denklemi aşağıda verilmiştir.

$$k_2 = k_0 \times e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (3.4)$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{Ea}{RT} \quad (3.5)$$

$k_0$  = Arrhenius sabiti

$Ea$  = Aktivasyon enerjisi ( J/mol)

$T$  = Sıcaklık (K)

$R$  = İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol K)

Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde kullanılan intrapartikül modeline ait denklem aşağıda verilmektedir.

$$q_t = k_{int} \times t^{1/2} \quad (3.6)$$

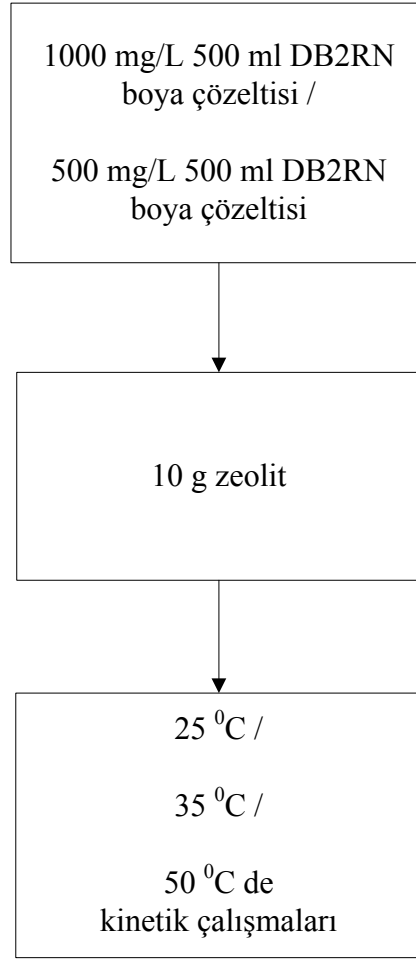
Burada;

$q_t$  =  $t$  anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$k_{int}$  = Partikül içine difüzyon hız sabiti (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>dk<sup>-1/2</sup>)

$t$  = Adsorpsiyon temas süresi (dk)

Bu çalışmada izlenen deneysel akış şeması Şekil 3.2’de verilmiştir.



**Şekil 3.2.** Adsorban olarak zeolit kullanılarak DB2RN kodlu boyanın 25 °C, 35 °C ve 50 °C sıcaklıkta adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında izlenen deneysel akış şeması.

### 3.2.5. pH'ların belirlenmesi

Her bir boya için 1000 mg/L çözelti hazırlanarak pH metre ile pH'lar belirlenmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Adsorbanların Özellikleri

Adsorbanların yüzey alan ( $S_{BET}$ ,  $m^2/g$ ), toplam gözenek hacmi ( $V_{toplam}$ ,  $cm^3/g$ ) ve ortalama gözenek çapı ( $dp^a$ , nm) değerleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

**Çizelge 4.1.** Adsorbanların yüzey alan, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapları.

Örnekler	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{toplam}$ ( $cm^3/g$ )	$dp^a$ (nm)
Dew11Zn5	1060	0.79	2.98
Kil	7.61	0.0155	8.15
Zeolit	11.84	0.0204	6.89

a= Ortalama gözenek çapı (4V/A BET yöntemi ile)

Çizelge 4.1 incelendiğinde aktif karbonun en yüksek yüzey alanına, toplam gözenek hacmine ve en düşük ortalama gözenek çapına sahip olduğu görülmektedir. Ham olarak kullanılan kil ve zeolit kıyaslandığında zeolitin kile göre yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi açısından daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir.

### 4.2. Boyaların pH’ları

pH metre kullanılarak yapılan pH ölçümleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge 4.2 göz önüne alındığında çalışılan boyaların adsorpsiyon deneylerinde kullanılan konsantrasyonlarında (1000 mg/L) pH değerlerinin 4.67 ile 9.88 aralığında değiştiği gözlenmektedir. Genellikle reaktif boyalarının pH aralığının 4.67–6.43, bazik boyaların 5.32–5.58 ve direkt boyaların 9.59–9.88 olduğu görülmektedir. Renk açısından incelendiğinde mavi renkli boyaların pH değerlerinin 5.04–5.45 aralığında, siyah renkli boyaların 4.97–9.88 aralığında, sarı renkli boyaların 4.70–5.42 aralığında, kırmızı renkli boyaların 4.67–6.21 aralığında, portakal renkli boyanın ise 6.43 değerine sahip olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.2.** Çalışmada kullanılan boyaların pH'ları (1000 mg/L).

SIRA NO	BOYA ADI	BOYA KODU	GRUBU	RENK	pH
01	IYOZOL BLACK B	REACBB	REAKTİF	SİYAH	5.07
02	IYOZOL YELLOW 4GL	Y4GL	REAKTİF	SARI	4.70
03	YELLOW DEXF	YDEXF	REAKTİF	SARI	5.42
04	BLUE DEXF	BDEXF	REAKTİF	MAVİ	5.05
05	REMAZOL RED RR GRAN	RRRR	REAKTİF	KIRMIZI	6.21
06	REMAZOL YELLOW RR GRAN	RYRRG	REAKTİF	SARI	5.53
07	REMAZOL TURQUISE BLUE G 133	TRTBG133	REAKTİF	MAVİ	5.39
08	SUMFIX SUPRA BLUE BRF	SSBBRF	REAKTİF	MAVİ	5.07
09	SUMFIX SUPRA RED 3BF	SSR3BF	REAKTİF	KIRMIZI	4.67
10	SUMFIX SUPRA YELLOW 3RF	SSY3RF	REAKTİF	SARI	4.77
11	ŞENER TURQUISE BLUE G	STBG	REAKTİF	MAVİ	5.45
12	ŞENER YELLOW 3RF	SY3RF	REAKTİF	SARI	4.96
13	ŞENER ORANGE 2RL	SO2RL	REAKTİF	PORTAKAL	6.43
14	ŞENER YELLOW 4GL	SY4GL	REAKTİF	SARI	4.96
15	ŞENER NAVY BLUE 66	SNB66	REAKTİF	MAVİ	5.04
16	ŞENER BLACK JN	SBJN	REAKTİF	SİYAH	4.97
17	ŞENER BLACK B	SBB	REAKTİF	SİYAH	5.34
18	ŞENER DEEP BLACK N	SDBN	REAKTİF	SİYAH	5.48
19	ŞENER RED 6BL	SR6BLT	REAKTİF	KIRMIZI	6.12
20	DIRECT BLACK VSF 800	DVSF8	DİREKT	SİYAH	9.88
21	DIRECT BLACK VSF 1000	DVSF10	DİREKT	SİYAH	9.59
22	ASTRAZON DARK BLUE 2RN	DB2RN	BAZİK	MAVİ	5.32
23	ASTRAZON RED FBL 200 %3	ARFBL2	BAZİK	KIRMIZI	5.58

Direk boyaların boyama işleminde doğrudan kullanıldığı düşünüldüğünde pH'sının bazik olması beklenen bir sonuçtur. Bazik boyalar ise organik bazların HCl tuzu olduklarından pH değerlerinin hafif asidik olması normaldir. Reaktif boyalar ise değişken pH göstermesi tamamen bu boyarmaddelerin kimyasal yapısı ile ilgilidir. Boyama işleminde ortam pH'sının genelde bazik olması gerektiği göz önüne alınırsa boyanın pH değerine bağlı olarak ortama ilave edilen baz (NaOH) miktarı değişkenlik gösterecektir.

### **4.3. Boyaların Dew11Zn5, Kil ve Zeolit Kullanılarak Farklı Temas Sürelerinde % Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g) Değerleri**

23 farklı boyanın (1000 mg/L) aktif karbon (Dew11Zn5), kil ve zeolit üzerine 1, 3, 12 ve 24 saat sürelerinde adsorpsiyonu sonuçları Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’de verilmiştir. Her üç adsorban için % adsorpsiyon sonuçları incelendiğinde genel olarak aktif karbonun diğer iki adsorbana göre daha büyük % adsorpsiyon değerlerine sahip olduğu görülmektedir. 23 boya içerisinde her üç adsorban için Y4GL boyasının tüm sürelerde % 90’nın üzerinde adsorplandığı görülmektedir. En düşük % adsorpsiyon değerleri ise DVSF8 boyasında elde edilmiştir. DVSF8 boyasının pH değerinin 9.88 olduğu göz önüne alındığında bu beklenen bir sonuçtur. Genelde adsorpsiyon ortamı pH’ı asidik bölgede olması gerektiği göz önüne alındığında % adsorpsiyonunun düşük çıkması literatür sonuçları ile uyumaktadır. Benzer değerlendirme pH’sı 9.59 olan DVSF10 boyası içinde geçerlidir. Her iki boya için üç adsorban ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 3. saatte adsorpsiyon maksimum olmakta 12. saatte ise desorpsiyonun başladığı görülmektedir. Aktif karbon ile SO2RL boyasının adsorpsiyonunda 12. saatten itibaren, SBJN boyasında ise 24. saatte desorpsiyon başlamaktadır. SBJN boyası Zeolit kullanıldığında 12. saatte desorpsiyon göstermektedir. Aktif karbon adsorpsiyonunun daha kısa sürede gerçekleştiği kil ve Zeolit ile ise daha uzun sürelerde denge ulaşma söz konusu olduğu ve adsorban miktarları göz önüne alınırsa tüm boyalar için aktif karbonun uygun adsorban olduğu sonucuna varılabilir. Çevre kirliliği açısından düşünüldüğünde doğal ortama söz konusu boyalar deşarj olarak verildiğinde daha uzun süreli bir adsorpsiyon söz konusu olacak ve boya akımının diğer kaynakları kirletmesi söz konusu olacaktır.



**Çizelge 4.3.** Boyarmaddelerin aktif karbon (Dew11Zn5) ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait % adsorpsiyon değerleri.

<b>Adsorpsiyon Süresi (st)</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>12</b>	<b>24</b>
<b>Boya Kodu</b>	<b>% Adsorpsiyon</b>			
REACBB	12.25	9.32	8.62	12.66
Y4GL	91.00	91.00	92.00	92.00
DVSF8	23.40	18.24	0.85	0.76
DVSF10	25.20	22.32	2.85	4.11
YDEXF	14.11	8.99	9.55	10.86
BDEXF	16.46	18.05	24.15	25.83
DB2RN	56.44	70.44	91.37	97.96
RRRR	12.63	11.87	16.68	13.39
RYRRG	14.02	13.32	10.62	11.70
TRTBG133	28.49	26.59	22.06	22.81
SSBRRF	6.31	7.75	9.93	10.94
SSR3BF	16.76	10.85	11.08	11.59
SSY3RF	14.48	9.15	10.02	9.31
STBG	18.62	26.89	24.95	23.69
SY3RF	14.00	14.00	18.00	18.00
SO2RL	22.87	21.26	16.18	18.58
SY4GL	32.75	28.20	23.83	26.61
SNB66	12.27	11.93	12.60	13.17
SBJN	16.34	10.31	14.04	9.12
SBB	13.74	10.29	13.31	19.34
SDBN	12.99	10.65	12.31	11.36
SR6BL	10.33	9.41	14.07	9.97
ARFBL2	36.11	39.07	52.43	82.24

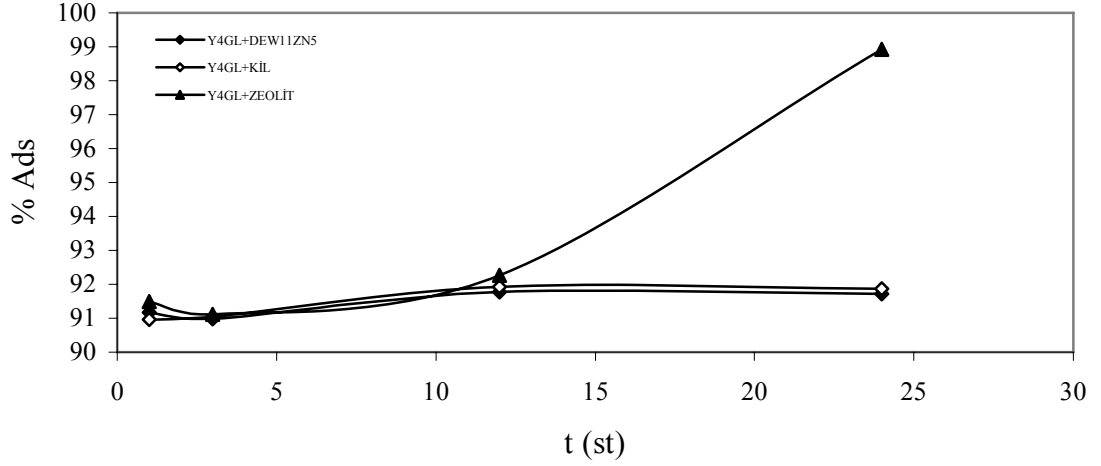
**Çizelge 4.4.** Boyarmaddelerin kil ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait % adsorpsiyon değerleri.

<b>Adsorpsiyon Süresi (st)</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>12</b>	<b>24</b>
<b>Boya Kodu</b>	<b>% Adsorpsiyon</b>			
REACBB	9.83	7.87	7.88	14.65
Y4GL	90.96	91.03	91.92	91.86
DVSF8	1.00	6.01	1.00	1.83
DVSF10	21.85	27.45	19.55	6.22
YDEXF	13.92	21.12	18.22	11.35
BDEXF	9.22	10.72	13.31	9.56
DB2RN	47.27	49.66	51.96	55.57
RRRR	11.39	10.89	13.00	13.00
RYRRG	8.49	9.62	10.99	16.92
TRTBG133	37.79	19.57	24.90	32.07
SSBBRF	6.14	4.79	9.32	9.03
SSR3BF	10.55	11.34	12.68	13.57
SSY3RF	12.37	18.12	16.82	16.82
STBG	14.83	24.43	21.75	19.81
SY3RF	17.55	16.58	22.48	36.27
SO2RL	23.26	16.82	25.37	26.71
SY4GL	20.20	17.69	25.07	33.68
SNB66	9.50	10.19	11.93	17.57
SBJN	9.05	12.00	12.00	13.92
SBB	9.26	10.23	13.44	9.78
SDBN	7.63	14.07	15.57	21.46
SR6BL	13.40	13.11	12.86	21.34
ARFBL2	52.04	64.44	68.03	55.12

**Çizelge 4.5.** Boyarmaddelerin zeolit ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait % adsorpsiyon değerleri.

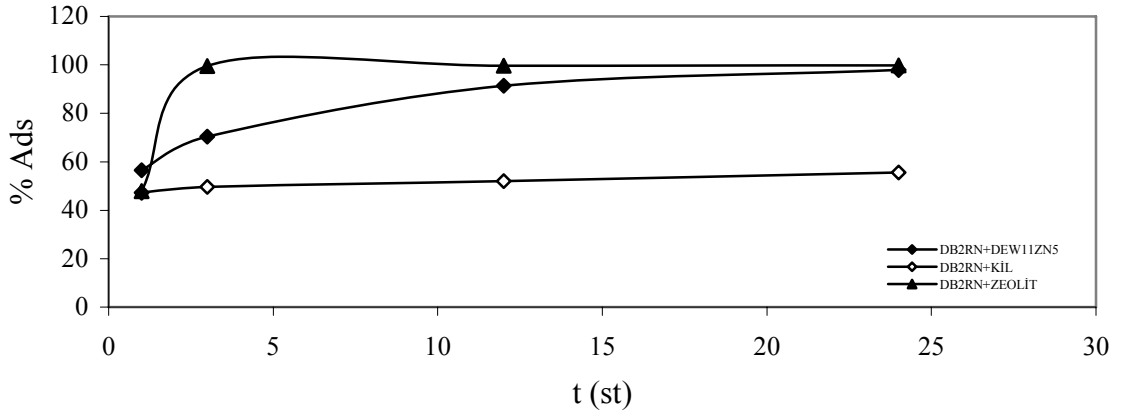
Adsorpsiyon Süresi (st)	1	3	12	24
Boya Kodu	% Adsorpsiyon			
REACBB	10.94	12.25	6.28	7.10
Y4GL	91.48	91.12	92.26	98.92
DVSF8	1.00	1.00	1.00	13.35
DVSF10	8.12	8.73	0.05	3.91
YDEXF	9.43	7.46	18.73	13.58
BDEXF	12.18	11.62	14.76	11.77
DB2RN	47.89	99.51	99.68	99.75
RRRR	10.91	11.81	22.07	23.26
RYRRG	11.06	15.81	14.74	12.19
TRTBG133	35.73	38.99	35.97	46.69
SSBBRF	8.85	6.75	10.52	23.16
SSR3BF	6.53	13.01	14.36	19.98
SSY3RF	12.45	16.29	13.67	14.26
STBG	30.00	36.00	36.00	36.00
SY3RF	22.73	19.71	20.61	17.11
SO2RL	27.78	28.30	25.64	37.21
SY4GL	8.59	10.33	18.25	22.45
SNB66	10.85	17.34	14.89	14.32
SBJN	10.93	13.79	9.73	8.20
SBB	8.37	14.77	9.56	10.72
SDBN	4.77	14.92	15.49	13.23
SR6BL	9.69	19.48	15.03	12.80
ARFBL2	47.41	78.56	80.07	76.45

Şekil 4.1’de Y4GL boyarmaddesi için temas süresinin % adsorpsiyon değeri üzerine etkisi verilmiştir. Adsorpsiyon süreleri göz önüne alındığında Y4GL boyasının her üç adsorban için zamanla % adsorpsiyon değerlerinin arttığı görülmektedir. Aktif karbon ve kil için % 91–92 aralığında, zeolit için % 91–99 aralığında değiştiği gözlenmiştir.



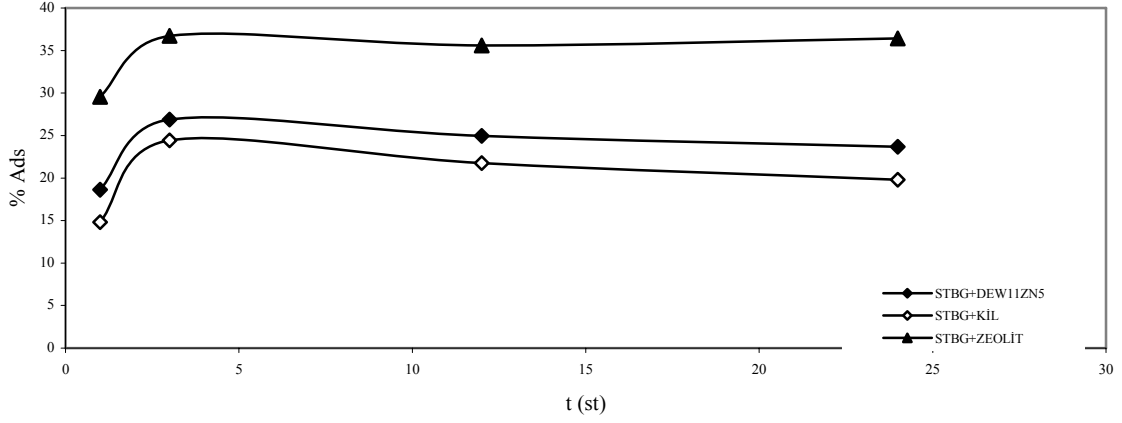
**Şekil 4.1.** Temas süresinin % adsorpsiyon değeri üzerine etkisi (0.1g Dew11Zn5, 1 g Kil, 1 g Zeolit, 50ml 1000mg/L Y4GL boya çözeltisi, 600 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C sıcaklık, 1, 3, 12, 24 st sürelerinde).

Şekil 4.2'de DB2RN boyarmaddesi için temas süresinin % adsorpsiyon değeri üzerine etkisi verilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde % adsorpsiyon değerinin aktif karbon ile % 56.44–98, zeolit ile % 48–100 ve kil ile % 47–56 aralığında değiştiği görülmektedir.

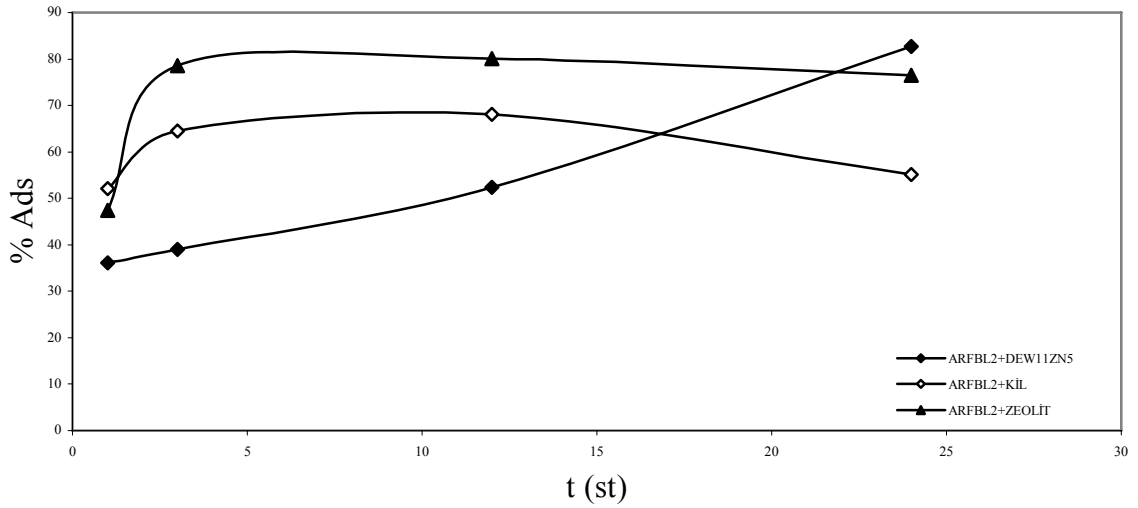


**Şekil 4.2.** Temas süresinin % adsorpsiyon değeri üzerine etkisi (0.1g Dew11Zn5, 1 g Kil, 1 g Zeolit, 50ml 1000mg/L DB2RN boya çözeltisi, 600 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C sıcaklık, 1, 3, 12, 24 st sürelerinde).

Şekil 4.3'de STBG boyarmaddesi için temas süresinin % adsorpsiyon değeri üzerine etkisi verilmiştir. Şekil 4.3'e bakıldığında STBG boyası için aktif karbon ile % 19–24, kil ile % 15–24, zeolit ile % 30–36 aralığında % adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir.



**Şekil 4.3.** Temas süresinin % adsorpsiyon değeri üzerine etkisi (0.1g Dew11Zn5, 1 g Kil, 1 g Zeolit, 50ml 1000mg/L STBG boya çözeltisi, 600 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C sıcaklık, 1, 3, 12, 24 st sürelerinde).



**Şekil 4.4.** Temas süresinin % adsorpsiyon değeri üzerine etkisi (0.1g Dew11Zn5, 1 g Kil, 1 g Zeolit, 50ml 1000mg/L ARFBL2 boya çözeltisi, 600 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C sıcaklık, 1, 3, 12, 24 st sürelerinde).

Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'deki % adsorpsiyon değerleri göz önüne alındığında genelde zeolit ile sürenin artmasına bağlı olarak tüm boyalarda % adsorpsiyon değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu artış kil de daha az boya ile gözlemlenirken, aktif karbonda en az boya ile bu değer elde edilmiştir.

Adsorbanların ortalama gözenek çapı ve gözenek yapıları göz önüne alındığında elde edilen % adsorpsiyon değerleri beklenen bir sonuçtur. Gözenek şekli açısından zeolit, kil ve aktif karbona göre daha düzenli bir şekle sahiptir. Kilin gözenek yapısı daha çok tabakalı olup, zeolite göre daha az düzenlidir. Aktif karbonda ise homojen bir gözenek yapısının olmamasının yanında DFT Plus sonuçlarına göre diğer iki adsorbona göre geniş bir dağılım görülmektedir. Adsorpsiyonda adsorbanın  $V_{\text{toplam}}$  değerinin de

önemli bir parametre olduğu düşünülürse % adsorpsiyon değerlerinin aktif karbon>zeolit>kil şeklinde çıkması bu görüşü desteklemektedir.

Burada adsorban-adsorbant etkileşiminde boya pH'sı yanında molekül büyüklüğü de önemli bir parametredir. Buna ilaveten adsorban-adsorplanan etkileşiminde adsorplananın molekül yapısında bulunan fonksiyonel gruplarda büyük önem taşımaktadır.

Her iki bazik boya için üç adsorbanda da yüksek % adsorpsiyon değerlerinin elde edilmesi bu sınıf boyaların Cl tuzu olması sonucudur. Yapılarından dolayı proton alarak etki ettiklerinden adsorban yapısındaki katyonik gruplarla hızlı etkileşimleri söz konusudur.

**Çizelge 4.6.** Boyarmaddelerin aktif karbon (Dew11Zn5) ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) değerleri.

Adsorpsiyon Süresi (st)	1	3	12	24
Boya Kodu	Adsorpsiyon Kapasitesi (q, mg/g)			
REACBB	61.26	46.59	43.08	63.31
Y4GL	455.86	454.94	458.83	458.54
DVSF8	117.01	91.18	4.27	3.84
DVSF10	126.02	111.61	14.27	20.57
YDEXF	70.54	44.96	47.78	54.29
BDEXF	82.33	90.25	120.77	129.16
DB2RN	282.21	352.18	456.84	489.79
RRRR	63.17	59.33	83.42	66.97
RYRRG	70.08	66.59	53.09	58.52
TRTBG133	142.48	132.98	110.31	114.05
SSBBRF	31.56	38.77	49.68	54.70
SSR3BF	83.79	54.26	55.40	57.98
SSY3RF	72.41	45.78	50.09	46.58
STBG	93.08	134.50	124.76	118.47
SY3RF	73.75	68.33	94.26	88.42
SO2RL	114.33	106.33	80.94	92.94
SY4GL	163.73	141.01	119.18	133.05
SNB66	61.36	59.64	63.03	65.87
SBJN	81.69	51.55	70.22	45.63
SBB	68.72	51.46	66.56	96.68
SDBN	64.99	53.24	61.56	56.83
SR6BL	51.66	47.05	70.39	49.84
ARFBL2	180.57	195.33	262.18	411.23

**Çizelge 4.7.** Boyarmaddelerin kil ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) değerleri.

<b>Adsorpsiyon Süresi (st)</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>12</b>	<b>24</b>
<b>Boya Kodu</b>	<b>Adsorpsiyon Kapasitesi (q, mg/g)</b>			
REACBB	4.91	3.94	3.94	7.32
Y4GL	45.48	45.52	45.96	45.93
DVSF8	0.50	3.00	0.50	0.92
DVSF10	10.92	13.73	9.78	3.11
YDEXF	6.96	10.56	9.11	5.67
BDEXF	4.61	5.36	6.66	4.78
DB2RN	23.63	24.83	25.98	27.79
RRRR	5.69	5.45	6.89	6.41
RYRRG	4.25	4.81	5.49	8.46
TRTBG133	18.89	9.79	12.45	16.04
SSBBRF	3.07	2.39	4.66	4.52
SSR3BF	5.28	5.67	6.34	6.78
SSY3RF	6.18	9.06	8.41	8.41
STBG	7.42	12.22	10.88	9.90
SY3RF	8.78	8.29	11.24	18.14
SO2RL	11.63	8.41	12.69	13.36
SY4GL	10.10	8.85	12.54	16.84
SNB66	4.75	5.09	5.96	8.79
SBJN	4.52	6.16	5.96	6.96
SBB	4.63	5.11	6.72	4.89
SDBN	3.82	7.03	7.79	10.73
SR6BL	6.7	6.55	6.43	10.67
ARFBL2	26.02	32.22	34.02	27.56

**Çizelge 4.8.** Boyarmaddelerin zeolit ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) değerleri.

Adsorpsiyon Süresi (st)	1	3	12	24
Boya Kodu	Adsorpsiyon Kapasitesi (q, mg/g)			
REACBB	5.47	6.13	3.14	3.55
Y4GL	45.74	45.56	46.13	49.46
DVSF8	0.50	0.50	0.50	6.68
DVSF10	4.06	4.36	0.02	1.95
YDEXF	4.71	3.73	9.37	6.79
BDEXF	6.09	5.81	7.38	5.89
DB2RN	23.95	49.76	49.84	49.87
RRRR	5.46	5.90	11.04	11.63
RYRRG	5.53	7.91	7.37	6.09
TRTBG133	17.86	19.49	17.99	23.34
SSBBRF	4.43	3.38	5.26	11.58
SSR3BF	3.27	6.51	7.18	9.99
SSY3RF	6.23	8.15	6.84	7.13
STBG	14.77	18.37	17.79	18.21
SY3RF	11.36	9.86	10.31	8.56
SO2RL	13.89	14.15	12.82	18.61
SY4GL	4.29	5.16	9.13	11.23
SNB66	5.43	8.67	7.45	7.16
SBJN	5.46	6.89	4.87	4.10
SBB	4.19	7.39	4.78	5.36
SDBN	2.39	7.46	7.75	6.61
SR6BL	4.85	9.74	7.51	6.40
ARFBL2	23.71	39.28	40.04	38.23

Çizelge 4.6–8 incelendiğinde % adsorpsiyon sonuçları ile uyumlu adsorpsiyon kapasitesi değerleri elde edilmiştir. Her üç adsorban ve 23 farklı boya ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri literatürde 300 farklı adsorban ile 100 farklı boya için verilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile uyumaktadır [51]. Ham montmorillonit grubu kil minerallerinin tabakalar arasında değişebilir katyon varlığı söz konusu olduğunda bazik boyanın yapısındaki klorür anyonu ile daha güçlü bir etkileşim söz konusu olacaktır. Kullanılan kilin ham olduğu göz önüne alındığında her iki boyanın kil ile adsorpsiyonunda elde edilen değerler beklenen bir sonuçtur [52]. Tüm adsorpsiyon değerlerinin Zeolit adsorbanı için düşük çıkması ham klinoptilolit'in özellikle reaktif boyalar için uygun olmadığı düşünüldüğünde sonuçlar literatür ile uyumaktadır [51]. Zeolit tanecikleri üzerine adsorpsiyon materyalin iç ve dış yüzey yükü yanında



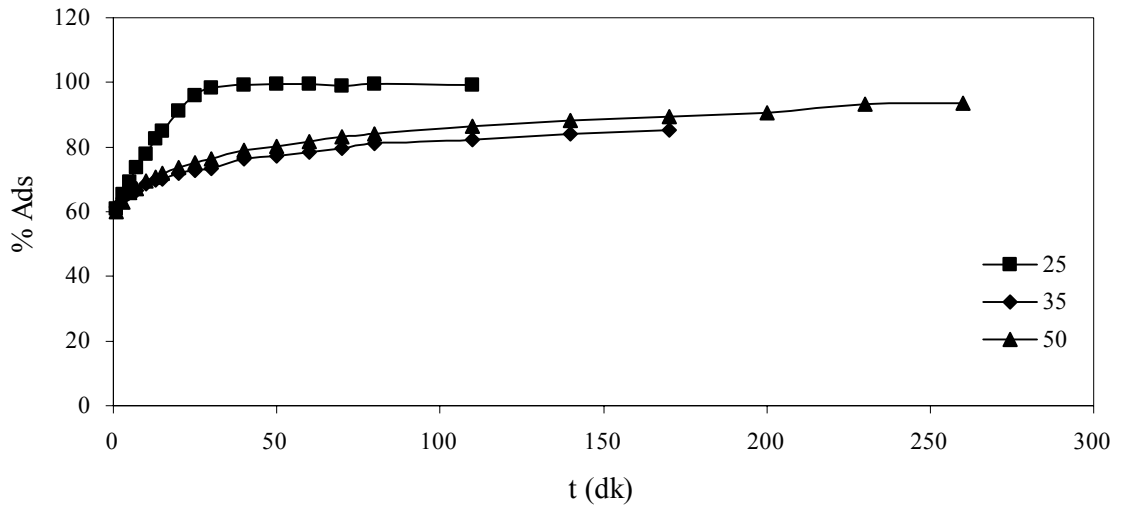
mineralojik heterojenliği yanında yzeydeki diğer yapısal deformasyonlarda da etkilenmektedir [53,54].

#### 4.4. Kinetik Çalışma Sonuçları

Tez çalışması kinetik olarak iki temel üzerine yapılmıştır. Birincisi adsorpsiyon kinetiğinin bulunması ikincisi adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasıdır. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.

##### 4.4.1. DB2RN kodlu boya çzöeltisinin zeolit üzerine adsorpsiyon kinetiği çalışması

Bu çalışmada 500 mg/L 500 ml hazırlanan DB2RN boya çzöeltisine, adsorban olarak 10 g zeolit ilave edilerek karıştırma hızı 400 rpm olan karıştırıcıda 25 °C, 35 °C ve 50 °C sıcaklıklarda ve çzöelti doğal pH'sında adsorpsiyon kinetik çalışması yapılmıştır. İlk olarak sıcaklığın % Ads üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.5'de 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarında % Ads değerinin zamanla değişimi verilmiştir.

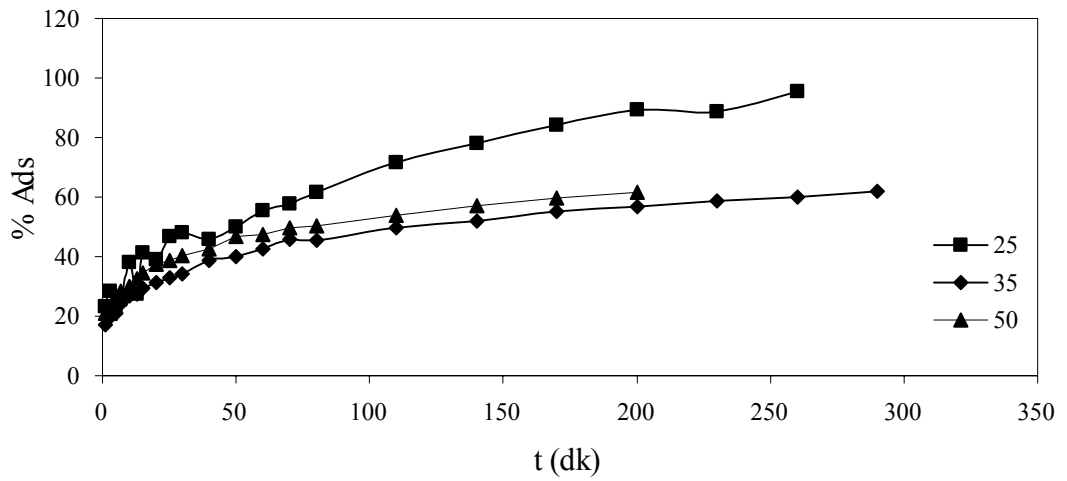


Şekil 4.5. 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarında % Ads değerinin zamanla değişimi (10 g zeolit, 500 ml 500 mg/L DB2RN boya çzöeltisi, 400 rpm, doğal çzöelti pH'ında).

Yine bu çalışmada 1000 mg/L 500 ml hazırlanan DB2RN boya çzöeltisine, adsorban olarak 10 g zeolit ilave edilerek karıştırma hızı 400 rpm olan karıştırıcıda 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarda ve çzöelti doğal pH'sında adsorpsiyon kinetik çalışması yapılmıştır. İlk olarak sıcaklığın % Ads üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil

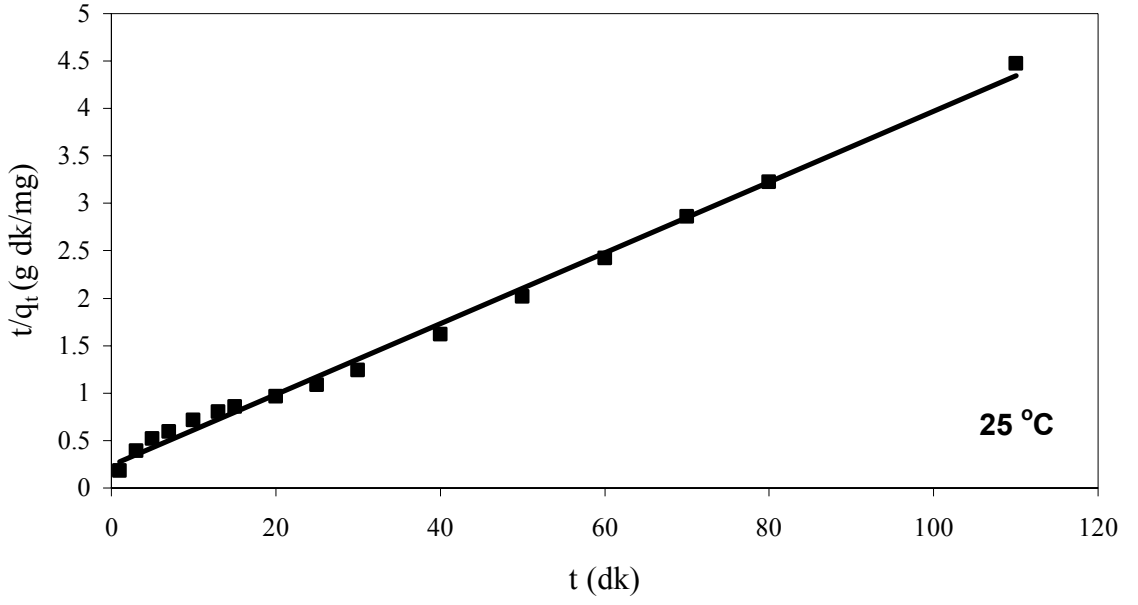
4.6'da 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarında % Ads değerinin zamanla değişimi verilmiştir.

Şekil 4.5 ve 4.6 incelendiğinde 500 mg/L'de 25 °C de yaklaşık 25 dk'da adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmektedir. 35°C ve 50°C'de ise 60. dk'dan sonra dengeye ulaşma söz konusudur. 1000 mg/L konsantrasyonunda ise dengeye ulaşma süresi 60. dk'dan sonra başlamaktadır. Bunun temel sebebi adsorban-adsorplanan etkileşiminde daha sonra tartışılacağı üzere sınır tabaka kalınlığının artması yanında birim hacme düşen molekül sayısının artması ile açıklanabilir.

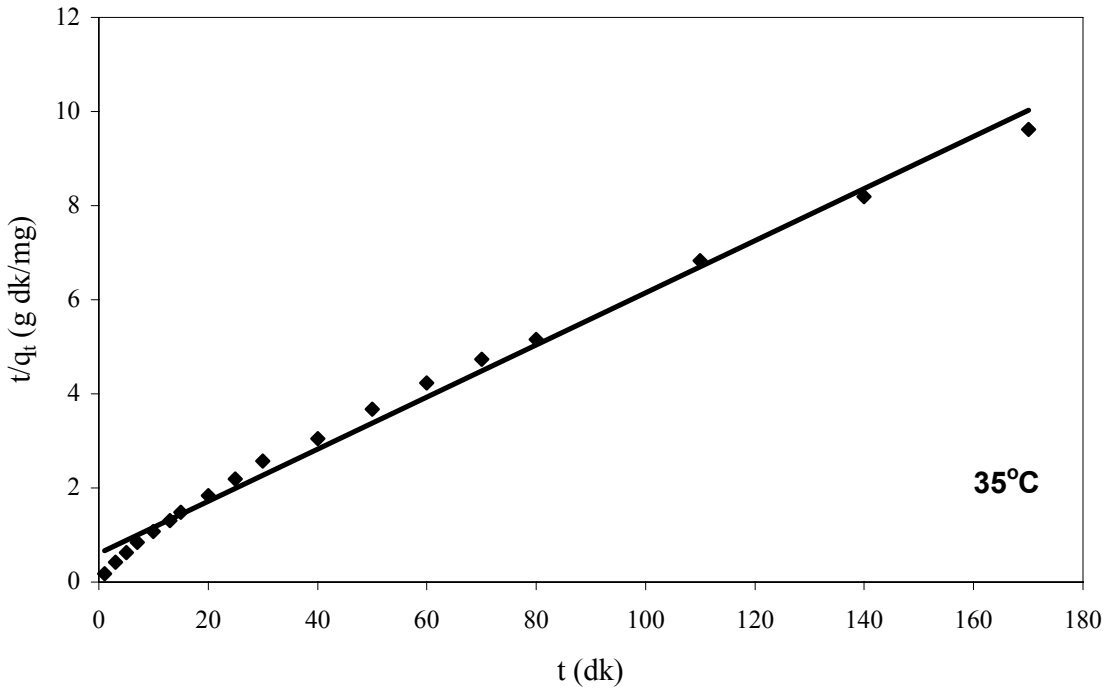


**Şekil 4.6.** 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarında % Ads değerinin zamanla değişimi (10 g zeolit, 500 ml 1000 mg/L DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında).

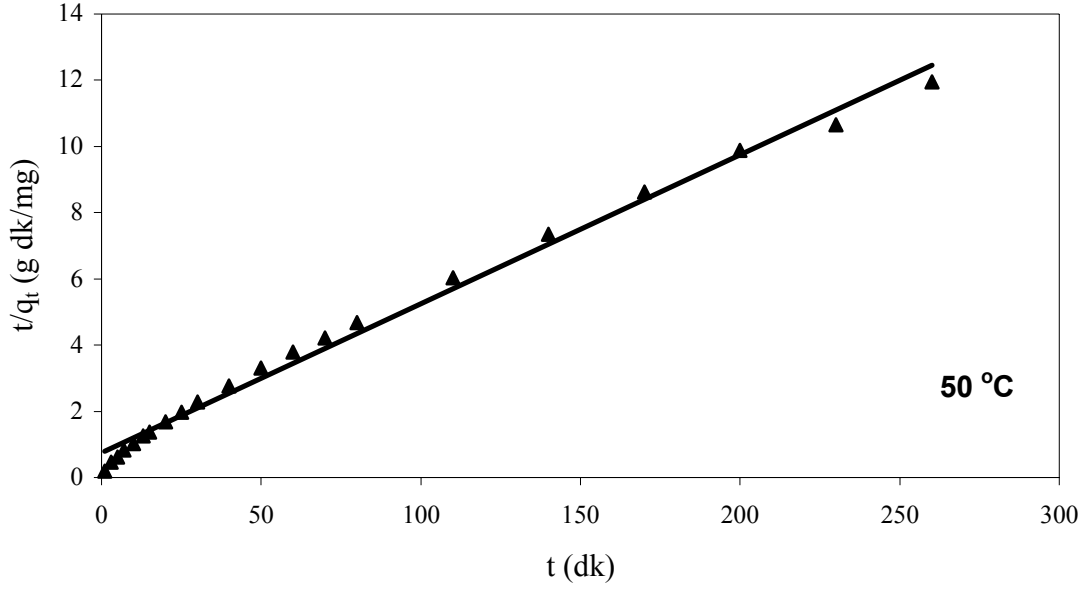
500 mg/L 500 ml DB2RN kodlu boya çözeltisine ait deneysel çalışma verilerinden yararlanılarak kinetik denklemlere uygunluk incelenmiştir. Yalancı ikinci mertebe kinetik denklemi kullanılarak, 25°C, 35°C ve 50°C yararlanılarak  $t$  (dk) –  $t/q_t$  (g/dk mg) grafiğe aktarılmıştır. Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 yalancı ikinci mertebe kinetiğe ait grafikleri göstermektedir. 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıkları için çizilen grafiklerin eğiminden  $q_e$  (mg/g) ve kesim noktasından  $k_2$  (g/mg dk) değerleri hesaplanmıştır ve  $k_2$  değerleri  $1/T$  karşı grafiğe geçirilerek grafiğin eğiminden adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) bulunmuştur. Şekil 4.10'de  $\ln k_2$  karşı  $1/T$  grafiği verilmiştir. Çizelge 4.9'da  $q_e$ ,  $k_2$ ,  $E_a$  ve  $R^2$  değerleri verilmiştir. Çizelge 4.9'a bakıldığında deneysel olarak hesaplanan  $q_{e, den.}$  değerlerinin  $q_e$  değerlerine çok yakın olduğu ve  $R^2$  korelasyon katsayılarının 1'e çok yakın olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye uyduğunu göstermektedir.



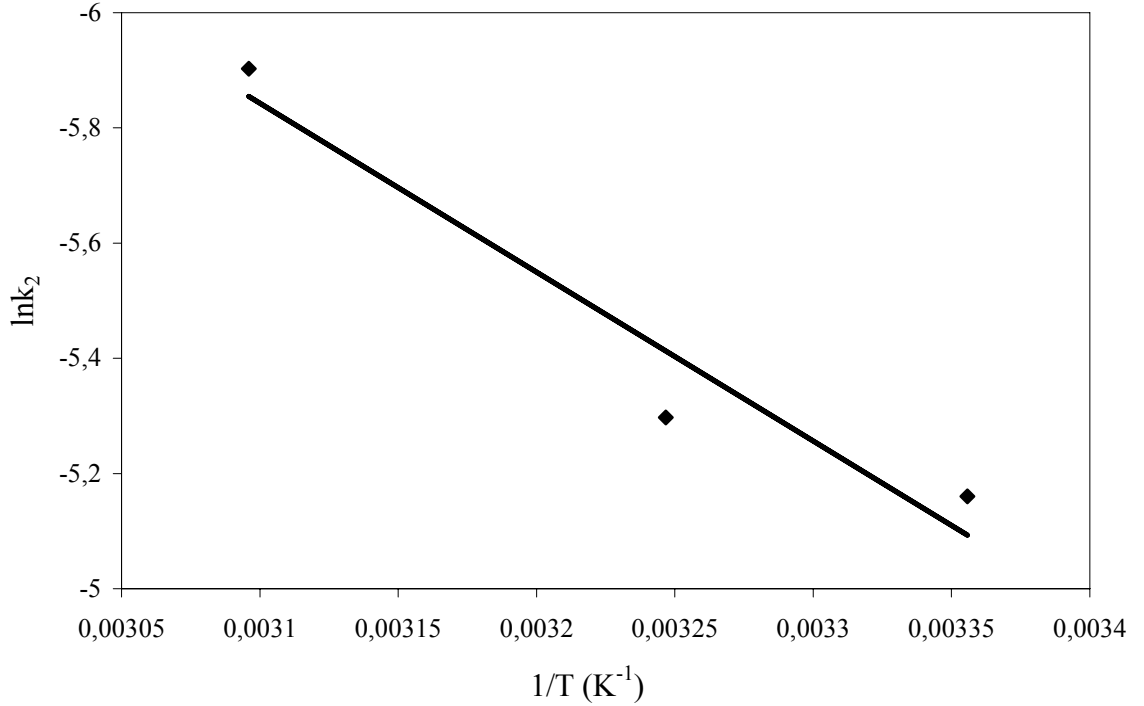
**Şekil 4.7.** DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı ikinci merteye adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C).



**Şekil 4.8.** DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı ikinci merteye adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 35°C).



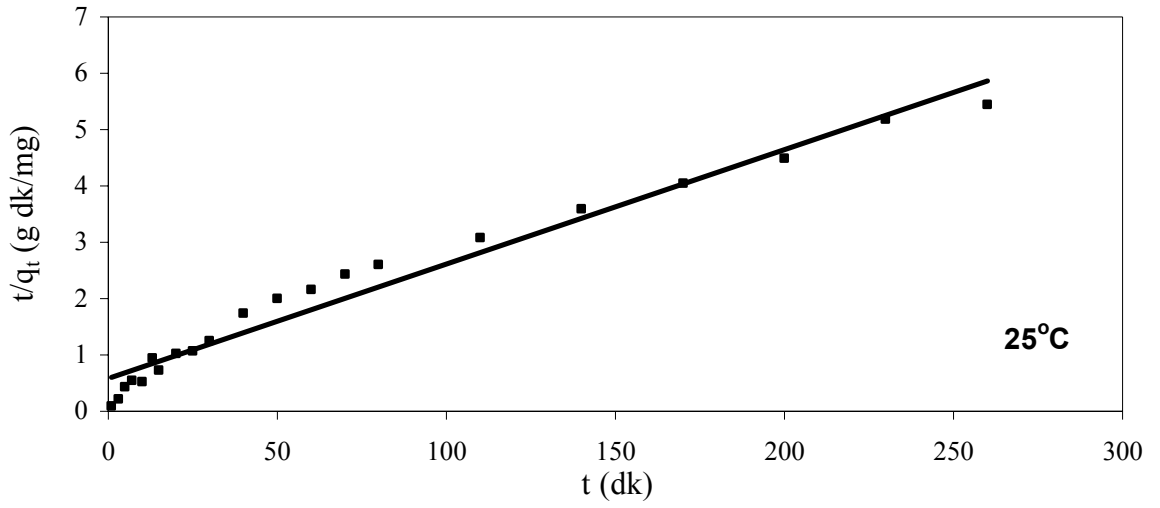
**Şekil 4.9.** DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı ikinci merteye adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 50°C).



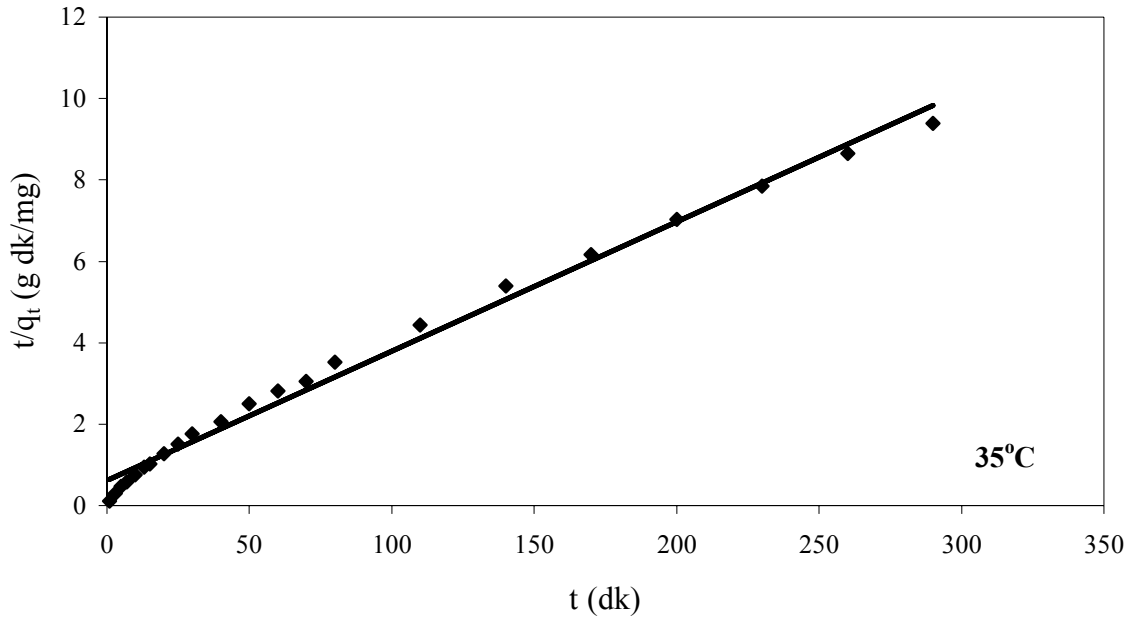
**Şekil 4.10.** 500 mg/L 500 ml DB2RN kodlu boya çözeltisinin zeolit üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius grafiği.

1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi içinde kinetik denklemlere uygunluk incelenmiştir. Yalancı ikinci merteye kinetik denklemi kullanılarak, 25°C, 35°C ve 50°C yararlanılarak  $t$  (dk) –  $t/q_t$  (g/dk mg) grafiğe aktarılmıştır. Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil

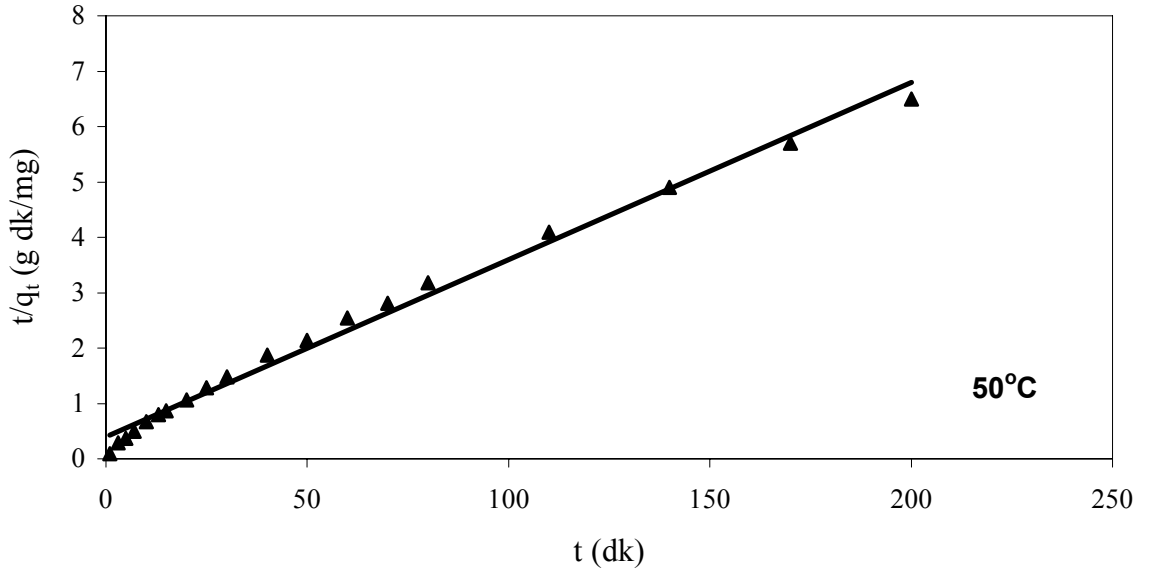
4.13 yalancı ikinci mertebe kinetiğe ait grafikleri göstermektedir. 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıkları için çizilen grafiklerin eğiminden  $q_e$  (mg/g) ve kesim noktasından  $k_2$  (g/mg dk) değerleri hesaplanmıştır ve  $\ln k_2$  değerleri  $1/T$  karşı grafiğe geçirilerek grafiğin eğiminden adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) bulunmuştur. Şekil 4.14’de  $\ln k_2$  karşı  $1/T$  grafiği verilmiştir. Çizelge 4.9’da  $q_e$ ,  $k_2$ ,  $E_a$  ve  $R^2$  değerleri verilmiştir. Çizelge 4.9’a bakıldığında deneysel olarak hesaplanan  $q_{e \text{ den.}}$  değerlerinin  $q_e$  değerlerine çok yakın olduğu ve  $R^2$  korelasyon katsayılarının 1’e çok yakın olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye uyduğunu göstermektedir.



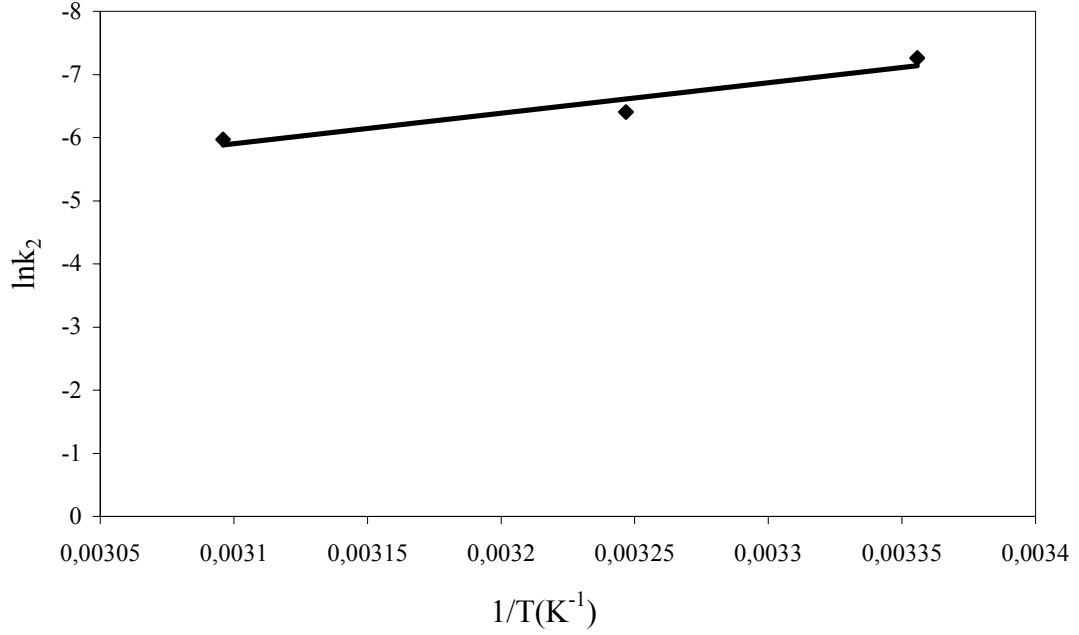
**Şekil 4.11.** DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 25°C)



**Şekil 4.12.** DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı ikinci merteye adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 35°C).



**Şekil 4.13.** DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine yalancı ikinci merteye adsorpsiyon kinetiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH'ında, 50°C).



**Şekil 4.14.** 1000 mg/L 500 ml DB2RN kodlu boya çözeltisinin zeolit üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius grafiği.

**Çizelge 4.9.** 500 ve 1000 mg/L DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine adsorpsiyon kinetik verileri.

Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık (°C)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	q <sub>e</sub> , den. (mg/g)	Yalancı 2. mertebe hız denklemleri		
				q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> × 10 <sup>3</sup> (g/mg dk)	R <sup>2</sup>
500	25	-24.37	24.57	26.81	5.74	0.99
	35		17.68	18.05	5.01	0.99
	50		21.75	22.17	2.73	0.99
1000	25	40.25	47.75	49.26	0.70	0.97
	35		30.91	31.45	1.65	0.99
	50		30.76	31.25	2.56	0.99

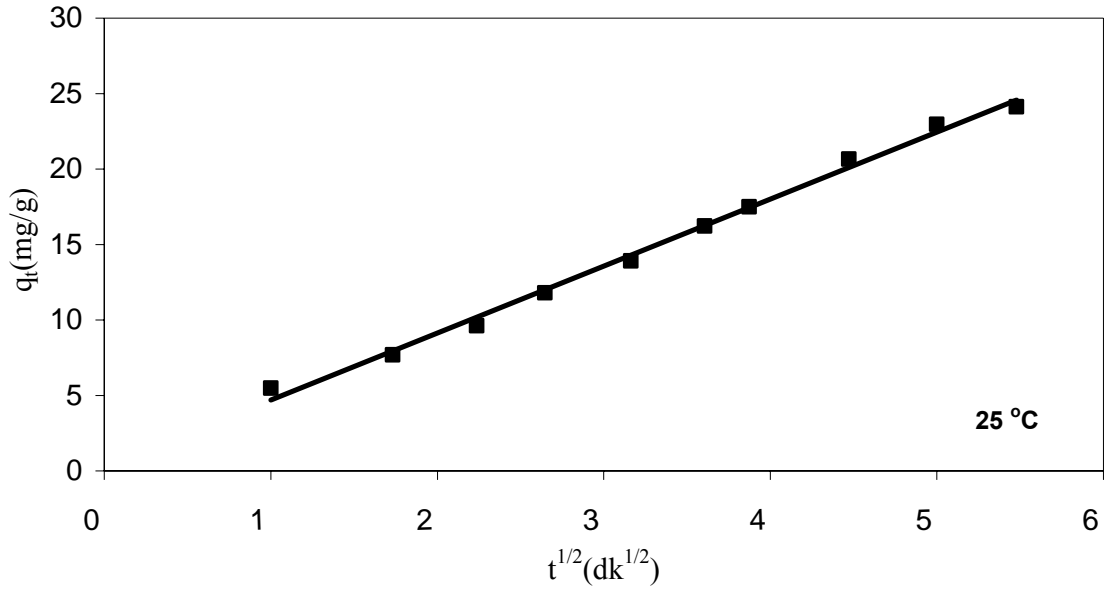
500 mg/L ve 1000 mg/L konsantrasyonları için sırasıyla aktivasyon enerjileri -24.37 kJ/mol ve 40.25 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Aktivasyon enerji değerleri <42 kJ/mol olduğundan adsorpsiyon prosesinin difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Benzer çalışmalarda buna benzer sonuçlar verilmektedir [55]. Dolayısıyla ilk elde

edilen aktivasyon enerji değerine göre DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyonunun difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir. Buna ilaveten aktivasyon enerjisinin negatif çıkması adsorpsiyonun fiziksel bir proses olduğunu, pozitif değerli aktivasyon enerjisi adsorpsiyonun kimyasal ve difüzyon kombinasyonlu proses olduğuna işaret etmektedir [56]. 500 mg/L DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyonu fiziksel ve difüzyon kontrollü olduğunu ancak 1000 mg/L DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyonunun kimyasal ve difüzyon kontrollü olduğunu söylemek mümkün olmaktadır. Bunlara ilaveten var olan bu sonucu destekleyen diğer bir veri de, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla değişimidir. Adsorpsiyon kapasitesinin ( $q$ , mg/g) sıcaklığın artışı ile azalması adsorpsiyon prosesinin fiziksel etkileşimlerle gerçekleştiğini işaret etmektedir. Buna benzer sonuçlara literatürde rastlanmaktadır [57]. 500 mg/L konsantrasyonunda sıcaklığın artışı ile ikinci derece hız sabitinde ( $k_2$ ) bir azalış söz konusu iken 1000 mg/L konsantrasyonunda sıcaklığın artışı ile ikinci derece hız sabitinde ( $k_2$ ) bir artış görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile  $k_2$  ikinci derece hız sabiti değerlerindeki bu farklı gidişat da 500 mg/L konsantrasyonunda gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasının 1000 mg/L konsantrasyonunda gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasından farklı olduğunu göstermektedir [55].

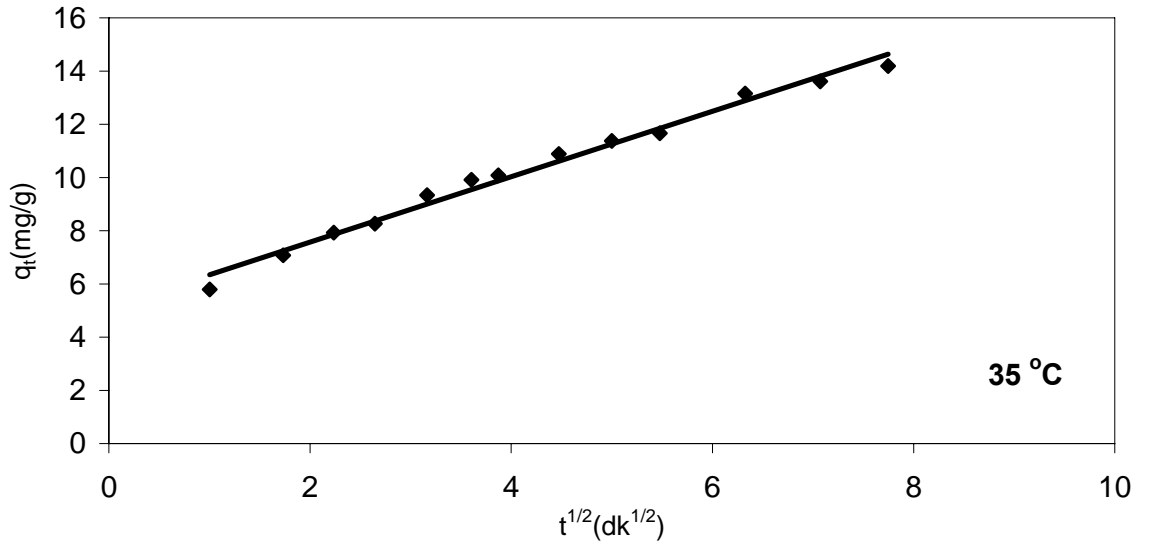
#### **4.4.2. DB2RN kodlu boya çözeltisinin zeolit üzerine adsorpsiyon mekanizması (partikül içine difüzyon modeli) çalışması**

500 mg/L 500 ml DB2RN kodlu boya ile zeolit üzerine adsorpsiyon kinetik çalışmaları 25°C, 35°C ve 50 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık için yapılmıştır. Bu kinetik verilerden yararlanılarak adsorpsiyon mekanizması hakkında hükümlere varabilmek için intrapartikül difüzyon modeli uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği farklı mekanizmalar tarafından kontrol edilebilmektedir. Bu mekanizmalardan en kısıtlayıcı olan difüzyon mekanizmasıdır. Difüzyon mekanizması, sınır tabaka difüzyonu ve partikül içine difüzyonu içermektedir. Intrapartikül difüzyon denklemi kullanılarak  $q_t$ 'ye karşılık çizilen  $t^{1/2}$  grafiğinde birbirini takip eden üç doğrusal bölge görülmektedir. İlk doğrusal bölge sınır tabaka difüzyonu bunu takiben ikinci doğrusal bölge partikül içine difüzyon bölgesi ve son plato da denge bölgesine karşılık gelmektedir [58].  $q_t$ 'ye karşılık çizilen  $t^{1/2}$  grafikleri 500 mg/L için sırasıyla 25°C, 35°C ve 50 °C sıcaklıklarda Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmektedir.

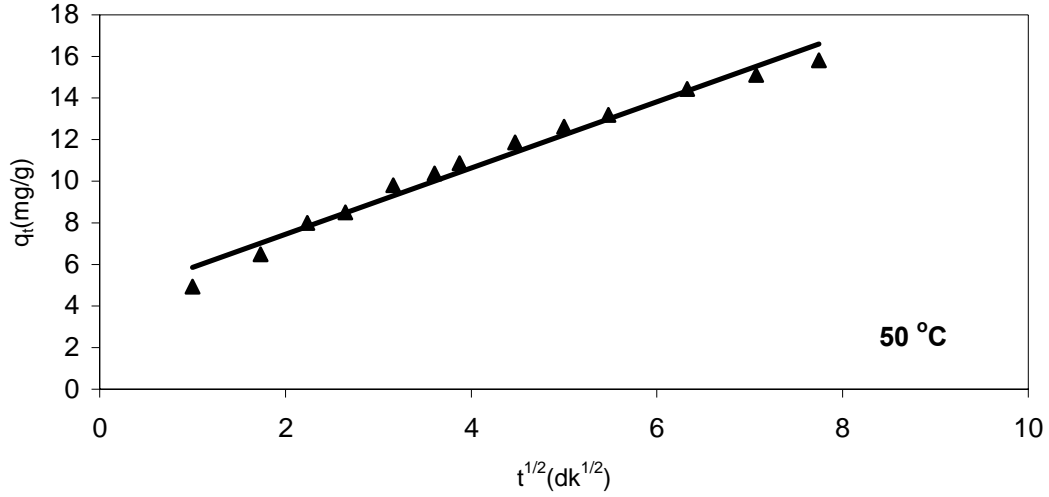




**Şekil 4.15.** DB2RN boyasının zeolit üzerine 25°C’de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH’ında).

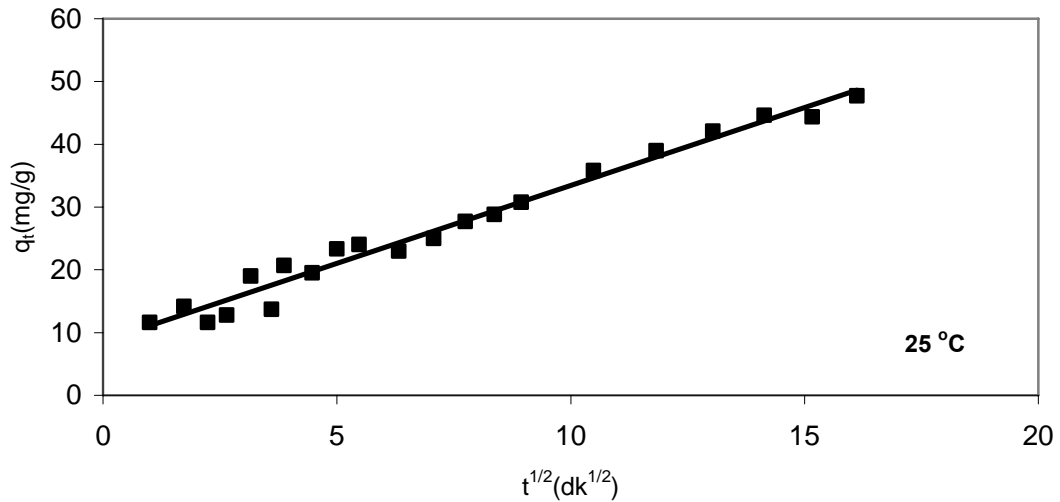


**Şekil 4.16.** DB2RN boyasının zeolit üzerine 35°C’de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH’ında).

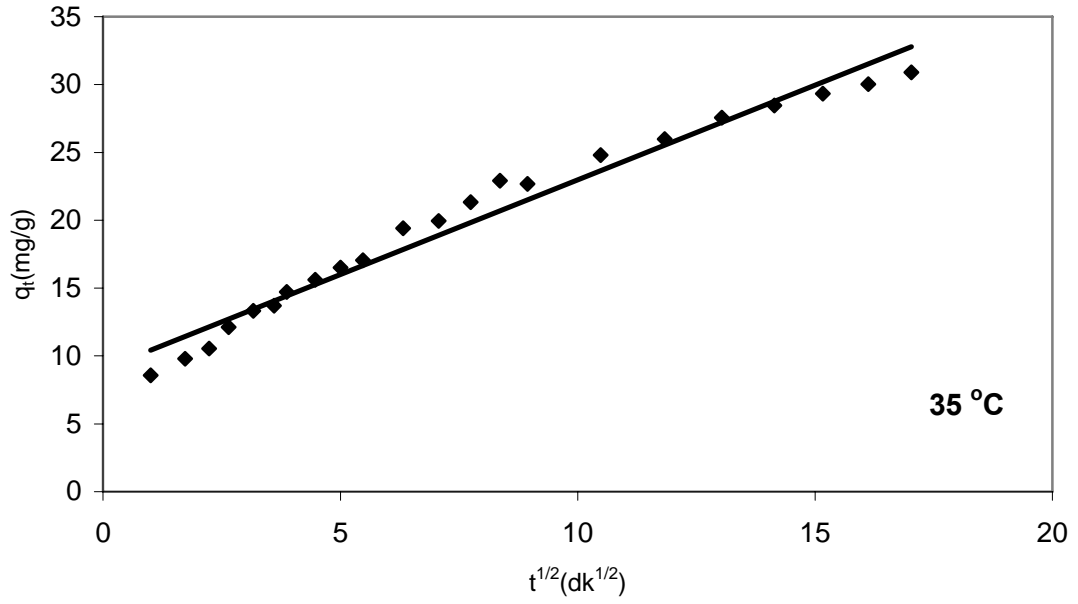


**Şekil 4.17.** DB2RN boyasının zeolit üzerine 50°C’de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 500 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH’ında).

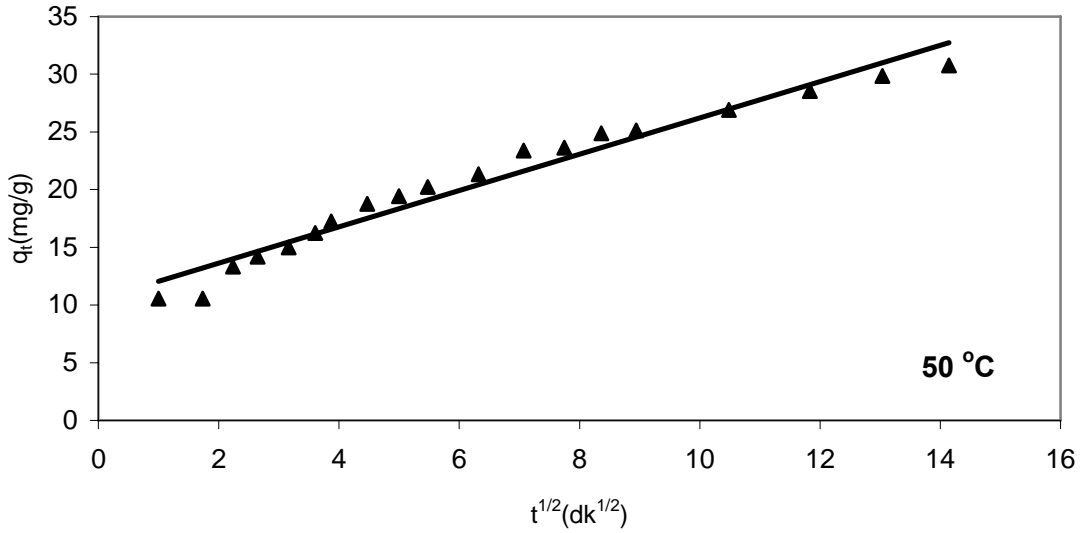
1000 mg/L 500 ml DB2RN kodlu boya ile zeolit üzerine adsorpsiyon kinetik çalışmaları 25°C, 35°C ve 50 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık için yapılmıştır. bu kinetik verilerden yararlanılarak adsorpsiyon mekanizması hakkında hükümlere varabilmek için intrapartikül difüzyon modeli uygulanmıştır.  $q_t$ 'ye karşılık çizilen  $t^{1/2}$  grafikleri sırasıyla 25°C, 35°C ve 50 °C sıcaklıklar için Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verilmektedir.



**Şekil 4.18.** DB2RN boyasının zeolit üzerine 25°C’de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH’ında).



**Şekil 4.19.** DB2RN boyasının zeolit üzerine 35°C’de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH’ında).



**Şekil 4.20.** DB2RN boyasının zeolit üzerine 50°C’de partikül içine difüzyon grafiği (10 g Zeolit, 1000 mg/L 500 ml DB2RN boya çözeltisi, 400 rpm, doğal çözelti pH’ında).

İntrapartikül difüzyon bölgesine ait doğrusal grafiklerin eğim noktasından  $k_{int}$  partikül içine difüzyon hız sabiti, kesim noktasından sınır tabaka kalınlığını karakterize eden C sabiti ve grafiklerin korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu modele ait söz konusu olan bu değerler Çizelge 4.10’da özetlenmiştir.

**Çizelge 4.10.** 500 ve 1000 mg/L DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine adsorpsiyonunun intrapartikül difüzyon kinetik verileri.

Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık (°C)	$k_{int}$ (mg/g dk <sup>1/2</sup> )	C	R <sup>2</sup>
500	25	4.43	0.28	0.99
	35	1.23	5.12	0.99
	50	1.59	4.27	0.98
1000	25	2.48	8.62	0.98
	35	1.39	9.04	0.97
	50	1.57	10.49	0.96

Çizelge 4.10'da ki değerler ve grafikler incelendiğinde adsorpsiyon mekanizması hakkında bazı yargılara varmak mümkün olabilmektedir. Partikül içine difüzyon bölgesine ait doğrusal grafikler incelendiğinde orijinden geçmediği görülmektedir. Bu durum yalnız partikül içine difüzyonun değil aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini göstermektedir [59,60]. Çizelge 4.10'dan da görüldüğü üzere sıcaklığın artışı ile 500 mg/L ve 1000 mg/L konsantrasyonları için sınır tabaka kalınlığını karakterize eden C değeri artmakta ve bu artışa paralel olarak  $k_{int}$  partikül içine difüzyon hız sabiti azalmaktadır. Buna benzer sonuçlara literatürde rastlanmaktadır [58].

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada Malatya Organize Sanayi Bölgesinde kurulu tekstil fabrikalarında kullanılan 23 farklı tekstil boyasının atık kayısından kimyasal aktivasyonla elde edilmiş aktif karbon ile Hekimhan yöresinden alınmış ham kil ve zeolit kullanılarak 1, 3, 12 ve 24 st sürelerinde 1000 mg/L konsantrasyonlarında adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışılan boyalardan DB2RN boyası ile adsorban olarak zeolit kullanılarak 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarda kinetik çalışma ve difüzyon mekanizmasını açıklamaya yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen ve ileriki çalışmalara temel oluşturacak deneysel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

1. Aktif karbon ile adsorpsiyon deneylerinde % adsorpsiyon değerleri; 1 saat için 6.31-91.00, 3 saat için 7.75-91.00, 12 saat için 0.85-92.00 ve 24 saat için 0.76-97.96 aralığında bulunmuştur. En yüksek % adsorpsiyon değerleri tüm sürelere bakıldığında Reaktif Yellow 4GL boyasında 91-92.00, Bazik Astrazon Dark Blue 2RN boyasında 56.44-97.96 yine Bazik Astrazon Red FBL 200 %3 boyasında 36.31- 82.24 olarak elde edilmiştir.
2. Ham kil ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde % adsorpsiyon değerleri 1 saat için 6.14-90.96, 3 saat için 4.79-91.03, 12 saat için 7.88-91.92, 24 saat için 1.83-91.86 aralığında elde edilmiştir. En yüksek % adsorpsiyon değerleri Reaktif Yellow 4GL boyasında 90.96-91.92 aralığında, Bazik Astrazon Dark Blue 2RN boyasında 47.27-55.57 aralığında yine Bazik Astrazon Red FBL 200 %3 boyasında 52.04-75.20 aralığında bulunmuştur.
3. Ham zeolit ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde % adsorsiyon değerleri 1 saat için 4.77-91.48, 3 saat için 6.75-99.52, 12 saat için 1.70-99.68, 24 saat için 1.35-99.95 aralığında elde edilmiştir. En yüksek % adsorpsiyon değerleri Reaktif Yellow 4GL boyası ile 91.48-98.92, Bazik Astrazon Dark Blue 2RN boyası ile 47.89-99.75, Bazik Astrazon Red FBL 200 %3 boyası ile 47.41-80.87 aralığında elde edilmiştir.
4. Her üç adsorban için % adsorpsiyon ve adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) değerleri kıyaslandığında tüm boyalar için adsorban olarak aktif karbon kullanıldığında % adsorpsiyon değerlerinin diğer adsorbanlara göre daha yüksek değerler verdiği görülmüştür. Aktif karbonun yüksek yüzey alanı ve toplam

gözenek hacmi göz önüne alındığında bu işlem için uygun adsorban olduğu anlaşılmaktadır.

5. Bazik Astrazon Dark Blue 2RN boyasının 500 mg/L ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında zeolit ile yapılan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe modele uyduğu görülmüştür. Aktivasyon enerjisi,  $E_a$  değeri 500 mg/L konsantrasyon için -24.37 kJ/mol, 1000 mg/L konsantrasyon için 40.25 kJ/mol değerlerinde elde edilmiştir. 500 mg/L konsantrasyonda adsorpsiyonun fiziksel ve difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği, 1000 mg/L konsantrasyonu için ise adsorpsiyonun kimyasal ve difüzyon kontrollü gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.
6. Astrazon Dark Blue 2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyon mekanizmasına yönelik çalışmada her iki konsantrasyon için tanecik içine difüzyon ile beraber sınır tabaka difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olduğu görülmektedir.

## 5.2. Öneriler

Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere dayanarak ilerde yapılabilecek çalışmalara yön verecek öneriler aşağıda verilmektedir. Gelişen teknoloji ile birlikte çevreye verilen zararın güvenli ve sağlıklı bir şekilde ortadan kaldırılması için var olan arıtma tesislerinin iyileştirilmesi konusunda aşağıdaki öneriler çok daha fazla önem taşımaktadır.

1. Bu çalışmalara benzer olarak farklı adsorbanlar kullanarak tekstil boyaları ile adsorpsiyon çalışmaları detaylandırılabilir.
2. Her bir boya için kinetik çalışma yapılarak proses tasarımları için gerekli olan parametrelerin hesabı için temel teşkil eden bilgiler elde edilebilir.
3. Boyalar doğrudan işletmelerin kullandığı boyalar olduğundan bu tür çalışmalara önem verilmeli.
4. Bu tür çalışmalar Üniversite –Sanayi işbirliği açısından da önem arz etmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

[1] Doç. Dr. İnci Başer, Y. Doç. Dr. Yusuf İnanıcı, *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Eğitimi Bölümü, İstanbul, 1990.

[2] <http://ansiklopedi.turkebilgi.com/Boyarmaddeler>

[3] Shore, J., *Blends Dyeing*, Society Of Dyers And Colourists Publication, Manchester-UK, 1998.

[4] Gore, D.C., *Practical Experiences İn Garment Dyeing: Problems And Solutions*, **Textile Chemist And Colorist**, 27:3 (1995) 37-40.

[5] Doç. Dr. Yıldız Özcan, *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1978.

[6] Horne, C.M., *A Review Of Vat Dyeing On Cotton Yarns*, **Textile Chemist And Colorist**, 27:12 (1995) 27-32.

[7] Aspland, J.R., *Chapter 13: Dyeing Blends: Polyester/Cellulose*, **American Dyestuff Reporter**, 25:8 (1993) 21-26.

[8] Peters, R.H., *Textile Chemistry*, Elsevier Scientific Publication Company, Amsterdam-Holland, 1975.

[9] [www.ersacolor.com/gen.htm](http://www.ersacolor.com/gen.htm)

[10] A.A. Vaidya, K.V. Datye, "Environmental Pollution during Chemical Processing of Synthetic Fibers", **Colourate**, 14 (1982) 3-10.

[11] Grau, P., *Textile Industry Wastewaters Treatment*, **Wat. Sci. Tech.**, 24 (1991) 97-103.

[12] Germirli, F., *The Incremental and Comparison Methods for The Assesment of Initial Soluble Inert COD*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1990a.

[13] Germirli, F., Orhon., D. ve Tünay, O., İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, (1990b)

[14] McKay, G., *Two-Resistance Mass Transfer Models For The Adsorption of Dyestuffs from Solutions Using Activated Carbon*, **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 34:A (1984) 294-310.

[15] Asfour, H.M., Nassar, M.M., Fadali, O.A. and El-Guendi, M.S., *Color Removal from Textile Effluents Using Hardwood Saw Dust as an Adsorbent*, **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 35:A (1985) 28-35.

- [16] A. Elmacı, T. Yonar, N. Özengin, H. Türkoğlu, *Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue-G Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinde Kurutulmuş Chara sp., Cladophora sp. Ve Chlorella sp. Türleri İle Biyosorpsiyonun Araştırılması*, **Ekoloji**, 14:55 (2005) 24-31.
- [17] Anış, P ve Eren, H.A., *Boyahane Atıksularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi*, **Tekstil Terbiye & Teknik**, 3:31 (1998) 74-79.
- [18] O. Kocaer, U. Alkan, *Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri*, **Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi** 7, 1 (2002) 47-55.
- [19] J. Pierce, *J. Soc., Dyers Colour*, 110 (1994) 131.
- [20] Pagga, U., Brown, D., *The degradation of dyestuffs: part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests*, **Chemosphere**, 15 (1986) 479-491.
- [21] Ganesh, R., Boardman, GG., Michelsen, D., *Fate of azo dyes in sludges*, **Water Res.**, 28 (1994) 1367-1376.
- [22] Lin, SH., *Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon*, **J Chem Technol Biotechnol**, 57 (1993) 387- 391.
- [23] Moll, A.R., *Die Toxikologie von Textilfarbstoffen-Sind Farbige Textilien Gesundheitlich Unbedenklich?*, **Melliand Textilberichte**, 10 (1991) 836-840
- [24] Y. Sarıkaya, “Çevre Sorunları”, A.Ü. Fen Fak., Bilge Yayıncılık, Ankara, 1993.
- [25] C. Tien, “*Adsorption Calculations and Modeling*”, *Department of Chemical Engineering and Materials Science*, Syracuse University, Butterworth-Heinemann, Newton, 1994.
- [26] Chen, G., Dussert. B.W., Suffet I.H., *Evaluation of Granular Activated Carbons for Removal of Methylisoberneol to Below Odor Threshold Concentration in Drinking Water*, **Wat. Res.**, 31:5 (1997) 1155-1163.
- [27] Ellis, J. and Korth. W., *Removal Water by Adsorption on Ultrastable Zeolite*, **Y. Wat. Res.**, 27:4 (1993) 535-539.
- [28] Ersoy, B., “Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması”, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
- [29] Weber, J. R., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, USA, 1972, p. 640.
- [30] Metcalf, L. And Eddy, H. P., *Waste Water Engineering*, Mc. Graw Hill, USA, 1972, p. 346-353.



- [31] Harward, D.O. and Trapnel, B. M. W., *Chemisorption*, Butter worths, 2<sup>nd</sup> ed., USA, 1964, p. 67-159 226-257.
- [32] Oğuz, M., *Fizikokimyasal Arıtım*, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini, 13 (1986) 188-201.
- [33] O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M., and Dele, W., *Colour in Textile Effluents-Sources, Measurement, Discharge Consents and Simulation: A Review*, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 74 (1999) 1009-1018.
- [34] Cooper, P., *Removing Colour From Dyehouse Waste Waters—A Critical Review of Technology Available*, **JSDC**, 109:3 (1993) 97-100.
- [35] Rozada F, Calvo LF, Garcia AI, Martin-V J, Otero M., *Dye Adsorption by Sewage Sludge-Based Activated Carbons in Batch and Fixed-Bed Systems*, **Bioresource Technol**, 87 (2003) 221-30.
- [36] EC. Bernardo, R. Egashira, J. Kawasaki, *Decolorization of Molasses Wastewater Using Activated Carbon Prepared from Cane Bagasse*, **Carbon**, 35 (1997) 1217-21.
- [37] SV. Mohan, J. Karthikeyan, *Removal of Lignin and Tannin Colour From Aqueous Solution by Adsorption Onto Activated Charcoal*, **Environ. Pollut.**, 97 (1997) 183-87.
- [38] MFR. Pereira, SF. Soares, JJM. Orfao, JL. Figueiredo, *Adsorption of os on Activated Carbons: Influence of Surface Chemical Groups*, **Carbon**, 41 (2003) 811-21.
- [39] İ. K. Kapdan, F. Kargı, *Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi*, **Turk J. Engin. Environ. Sci.**, 24 (2000) 161-169.
- [40] D. Do Dung, *Adsorption Analysis: Equilibria And Kinetics*, Department Of Chemical Engineering, University Of Queensland, Oueensland, Australia, Imperial College Press, January 1998.
- [41] Thcoboglanous, W.M., *“Wastewater Engineering Treatment-Disposal-Reuse”*, 3rd. Ed, McGraw-Hill Int. Editions, USA, 1991.
- [42] Choma, J., Jaronie C, M., *Materials Chem. Phys.*, 18 (1987) 409.
- [43] Jaroniec, M. Choma, *J. Materials Chem. Phys.*, 15 (1986) 521.
- [44] Morgan, I., Fink, C.E., *Activated Carbon Production*, **Chem. Ind. Eng.**, 2 (1989) 219.
- [45] <http://ewr.cee.vt.edu/environmental/teach/wtprimer/carbon/sketcarb.html>
- [46] M.N. Alaya, B.S. Girgis, W.E. Mourad, *“Activated carbon from some agricultural wastes under action of one-step steam pyrolysis”*, **Journal of Porous Materials**, 7 (2000) 509-517.

- [47] K. Kinoshita, *Carbon Electrochemical And Physicochemical Properties*, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California, September 1987.
- [48] D.C. Grant, M.C. Skribi, A.K. Saha, “Removal of radioactive contaminants from west valley waste streams using natural zeolites”, **Environ. Prog.**, 6 (1987) 104-109.
- [49] R. Virta, US Geological Survey Mineral Commodity Summary, 2002.
- [50] M.F. Brigatti, G. Campana, L. Medici, et al., “The influence of layer charge on  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  sorption by smectites”, **Clays Clay Miner.**, 31 (1996) 477-483.
- [51] G. Crini, *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*, **Bioresource Technology**, 97 (2006) 1061-1085.
- [52] C.C. Wang, L.C. Juang, T.C. Hsu, C.K. Lee, J.F. Lee, F.C. Huang, “Adsorption of basic dyes onto montmorillonite”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 273 (2004) 80-86.
- [53] G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Megelski, M. Pfenniger, M. Pauchard, B. Hennessy, H. Maas, A. Devaux, A. Graf, “Playing with dye molecules at the inner and outer surface of zeolite”, **L. Solid States Sci.**, 2 (2000) 421-447.
- [54] O. Altin, H.O. Ozbelge, T. Dogu, “Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions”, **J. Colloid Int. Sci.**, 198 (1998) 130-140.
- [55] M. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad, S. Allen, “Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic Study”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 287 (2005) 6-13.
- [56] S. Wang, H. Li, “Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon”, **Dyes and Pigments**, 72 (2007) 308-314.
- [57] A. Gürses, Ç. Doğar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak, S. Karaca, “The adsorption kinetic of the cationic dye, methylene blue, onto clay”, **Journal of Hazardous Materials**, B131 (2006) 217-228.
- [58] A. S. Özcan, A. Özcan, “Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 276 (2004) 39-46.
- [59] Z. Aksu, E. Kabasakal, “Batch Adsorption of 2,4- Dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from Aqueous Solution by Granular Activated Carbon”, **Separation and Purification Technology**, 35 (2004) 223-240.
- [60] K. Mohanty, M. Jha, B. C. Meikap, M. N. Biswas, “Preparation and Characterization of Activated Carbons from Terminalia Arjuna Nut with Zinc Chloride Activation for the Removal of Phenol from Wastewater”, **Ind. Chem. Eng. Res.**, 44 (2005) 4128-4138.
- [61] <http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/tekstil/>

- [62] DİE, Organize Sanayi Bölgesi Atık İstatistikleri Anketi Sonuçları, 2000-2002
- [63] N. Kurtoglu, D. Şenol, *Tekstil ve Ekolojiye Genel Bakış, Karsinojen ve Alerjik Etki Yapabilen Tekstil Kimyasalları*, **KSU Journal of Science Engineering**, 7:1 (2004) 26-31.
- [64] Longstaff, E., Mitteilung XXIV der Senatskommission zur Prüfung gesundheitlicher Arbeitsstoffe, (1983), pp.243-304.
- [65] Correia, V.M., Stephonson, T. and Judd, S.J., *Characterisation of Textile Wastewaters-A Review*, **Environmental Technology**, 15 (1994) 917-929.
- [66] R.R. Bansode, J.N. Losso, W.E. Marshall, et.al., “*Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell and almond shell-based granular activated carbons*”, **Bioresource Technology**, 90 (2003) 175-184.
- [67] W. Wesley Eckenfelder, Jr., “*Industrial Water Pollution Control*”, Second Edition, McGraw-Hill International Editions, 1989.
- [68] T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, 29.12.1994 Tarih ve 15488 Sayılı Genelge.

## EKLER

### EK1:Türkiye'nin Tekstil ve Deri Boyarmaddeleri İthalatı [61]

Boyarmadde Sınıfı	1992		1998	
	Miktarı (ton)	Değeri (x 1000 \$)	Miktarı (ton)	Değeri (x 1000 \$)
<b>Reaktif</b>	4.925	83.208	14.624	136.870
<b>Kükürt</b>	2.802	8.157	4.504	7.768
<b>Dispers</b>	1.831	28.092	2.798	27.206
<b>Bazık</b>	1.555	20.030	1.968	22.832
<b>Küp (vat)</b>	1.163	24.191	1.598	25.252
<b>Asit</b>	1.070	18.384	2.211	25.349
<b>Direkt</b>	729	8.975	721	5.699
<b>Pigment</b>	1.755	24.032	2.279	26.433
<b>TOPLAM</b>	<b>15.830</b>	<b>215.429</b>	<b>30.703</b>	<b>277.409</b>

### EK2:Türkiye'deki Tekstil Boyarmaddeleri Üretimi ve İhracatı [61]

Boyarmadde Sınıfı	Üretim (ton)		İhracat (1998 yılı)	
	1992	2000	Miktar (ton)	Değer (x1000 \$)
<b>Asit + Direkt</b>	1.520	600	271	1.702
<b>Reaktif</b>	170	3.000	229	994
<b>Kükürt</b>	220	600	85	183
<b>Küp (Vat)</b>	--	?	140	648
<b>Dispers</b>	--	1.000	448	2.561
<b>TOPLAM</b>	<b>1.910</b>	<b>5.200</b>	<b>1.173</b>	<b>6.088</b>

**EK3:Organize Sanayi Bölgelerinde Atıksu Arıtma Tesisi Tipi ve Arıtılan Atıksu Miktarı [62]**

		Fiziksel Arıtma			Kimyasal Arıtma			Biyolojik Arıtma		
Yılı	Arıtma tesisi kullanan OSB sayısı	Sayı	Kapasite (m <sup>3</sup> /yıl)	Arıtılan atıksu miktarı (m <sup>3</sup> /yıl)	Sayı	Kapasite (m <sup>3</sup> /yıl)	Arıtılan atıksu miktarı (m <sup>3</sup> /yıl)	Sayı	Kapasite (m <sup>3</sup> /yıl)	Arıtılan atıksu miktarı (m <sup>3</sup> /yıl)
2000	9	-	-	-	1	864000	864000	8	79198000	47175370
2001	13	1	182500	182500	1	864000	730000	11	102412000	60327635
2002	16	2	766500	693500	1	864000	730000	13	110369000	68716500

**EK4:Tekstil Liflerinin Boyanmasında Kullanılan Boyarmaddeler [63]**

LİF TÜRÜ	KULLANILAN BOYARMADELER
Yün, İpek	Asidik Boyarmadde, Bazik Boyarmadde, Reaktif Boyarmadde, Metal-Kompleks Boyarmadde
Pamuk, Keten, Viskoz	Direkt Boyarmadde, Reaktif Boyarmadde, Küp Boyarmadde, Kükürt Boyarmadde
Poliamid	Dispers Boyarmadde, Asidik Boyarmadde
Poliakrilonitril	Dispers Boyarmadde, Bazik Boyarmadde
Polyester	Dispers Boyarmadde

**EK5:Hayvan Araştırmalarına G6re Karsinojen Etki Yapabilecek Tekstil Boyarmaddeleri [64]**

<b>C.I. GENEL ADI</b>	<b>C.I. NUMARASI</b>	<b>KİMYASAL SINIFI</b>	<b>DİAZO BİLEŐİŐİ</b>
Direkt Blue 6	22610	Azo	Benzidin
Direkt Brown 95	30145	Azo	Benzidin
Direkt Brown 38	30235	Azo	Benzidin
Direkt Blue 14	23850	Azo	Toluidin
Direkt Blue 15	24400	Azo	Dianisidin
Direkt Blue 53	23860	Azo	Toluidin
Acid Dye	16155	Azo	Pseudocouminide
Acid Red 26	16150	Azo	Xilidin
Acid Red 114	23635	Azo	Toluidin
Acid Violet 49	42640	TPM*	-
Basic Yellow 2	41000	KIM**	-

**EK6:Boyama Atıksularının Karakteristikleri [65]**

<b>Boya T6r6</b>	<b>Elyaf eŐidi</b>	<b>Renk ADMI</b>	<b>BOİ, mg/L</b>	<b>TOK, mg/L</b>	<b>AKM, mg/L</b>	<b>KM, mg/L</b>	<b>pH</b>
<b>Asit</b>	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
<b>1:2 Metal Kompleks</b>	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
<b>Bazik</b>	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
<b>Direkt</b>	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
<b>Reaktif, kesikli</b>	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
<b>Reaktif, s6rekli</b>	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
<b>Vat</b>	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
<b>Dispers, y6ksek sıcaklıkta</b>	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

ADMI : Amerikan Boya İmalatçıları Enstit6s6 renk birimi.

BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı

TOK : Toplam Organik Karbon

AKM : Askıda Katı Madde

KM : 6z6nm6Ő Katı Madde

**EK7:Ticari Amaçlı Kullanılan Aktif Karbonun Özellikleri [66]**

<b>Özellikler</b>	<b>Kömür kökenli F200 (Calgon)</b>	<b>Hindistan cevizi kabuğu kökenli GRC-20 (Calgon)</b>	<b>Hindistan cevizi kabuğu kökenli 206C AW (Barneby ve Sutcliffe)</b>	<b>Bitümlü kömür kökenli F-400 (Calgon)</b>	<b>Bitümlü kömür kökenli Minotar (Calgon)</b>
<b>Spesifik yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	835	1038	898	944	750
<b>Görünür hacim yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0.49	0.47	0.54	0.44	0.44
<b>Aşınma (%)</b>	3.26	7.27	7.26	21	46.8
<b>Kül (%)</b>	6.57	9.60	2.00	-	-
<b>pH (-)</b>	7.40	8.63	8.15	4.40	2.60
<b>İletkenlik (μs)</b>	5.85	9.08	12.0	-	-

**EK8:Kimyasal Arıtma Teknolojileri [67]**

<b>Arıtma Metodu</b>	<b>Atık Tipi</b>	<b>İşletme Şekli</b>	<b>Arıtım Derecesi</b>	<b>Yorum</b>
<b>İyon Değişimi</b>	Kaplama, nükleer	Reçine rejenerasyonlu sürekli filtrasyon	Demineralize su ve ürün geri kazanımı	Rejenerantta nötralizasyon ve katı madde giderimi.
<b>İndirgeme ve çöktürme</b>	Kaplama, ağır metal	Kesikli veya sürekli arıtım	Askıda koloidal maddelerin tam giderimi	Kesikli arıtma için 1 günlük kapasite; Sürekli arıtma için 3 saat kalma zaman; Çamur uzaklaştırma veya susuzlaştırma gerekebilir.
<b>Koagülasyon</b>	Karton, rafineri, kauçuk, boya, tekstil	Kesikli veya sürekli arıtım	Askıda koloidal maddelerin tam giderimi	Flokülasyon ve çöktürme tankı veya çamur (blanket) yatağı; pH kontrolü gerekebilir.
<b>Adsorpsiyon</b>	Toksik ve organikler, zor ayrışan bileşikler	Toz karbonlu granüle kolon	Birçok organikte tam arıtım	Toz karbon aktif çamur prosesinde kullanılır.
<b>Kimyasal oksidasyon</b>	Toksik ve zor ayrışan bileşikler	Kesikli veya sürekli ozon veya katalizlenmiş hidrojen peroksit	Kısmi veya tam oksidasyon	Organiklerin daha çok biyolojik parçalanabilir olması için kısmi oksidasyon



## EK9:Biyojik Arıtma Teknolojileri [67]

Arıtma metodu	İşletme şekli	Arıtım derecesi	Alan gereksinimi	Ekipmanlar	Yorum
<b>Stabilizasyon havuzları</b>	Aralıklı veya sürekli deşarj; fakültatif veya anaerobik	Aralıklı	Kazılı toprak; 10-60 gün kalma zamanı	-	Sık olarak koku kontrolü
<b>Havalandırılmalı lagünler</b>	Tam karışımli veya fakültatif sürekli havuzlar	Yazın yüksek; kışın düşük verim	Toprak havuz, 2.44-4.88 m derinlik; 8.55-17.1 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> .gün	Sabit veya yüzen yüzey havalandırıcılar, veya difüzörler	Lagünde katı madde giderimi; periyodik susuzlaştırma ve çamur giderimi
<b>Aktif çamur</b>	Tam karışım veya tampon akışlı; çamur geri devirli	% 90 organik giderimi	Toprak veya beton havuz; 3.66-6.1 m derinlik; 0.561-2.62 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> .gün	Difüzörlü veya mekanik havalandırıcılar; çamur ayırma ve geri devir için çöktürme	Fazla çamur susuzlaştırılır ve atılır
<b>Damlatılmalı filtre</b>	Sürekli uygulama; çıkış geri devri gerekebilir	Yüklemeye bağlı olarak kesikli veya yüksek	5.52-34.4 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> .gün	6.1-12.19 m <sup>2</sup> 'ye kadar plastik dolgu	Şehir AAT veya aktif çamurdan önce ön arıtım
<b>Döner biyodisk</b>	Çok kademeli sürekli		-	Plastik diskler	Çamur giderme gerekebilir
<b>Anaerobik reaktörler</b>	Geri devirli tam karışım; yukarı veya aşağı akışlı filtre, akışkan yatak; yukarı akışlı çamur blanket	Aralıklı veya yüksek aralıklı	-	Gaz toplama ön arıtım gerekebilir	-
<b>Yağmurlama sulaması</b>	Aralıklı besleme	Tam; yer altı suyuna sızma ve yüzey suyuna karışma	6.24*10 <sup>-7</sup> -4.68*10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /s.m <sup>2</sup>	Alüminyum sulama borusu ve sprey uçları; hareketli	Çamur ayırma atıksu tuz konsantrasyonu sınırlı

**EK10:Yasaklı Boyarmadde Listesi [68]**

<b>COLOR İNDEX İSMİ</b>	<b>G.T.İ.P No</b>
Acid Orange 45	3204.12.00.00.11
Acid Red	3204.12.00.00.11
Acid Red 5	3204.12.00.00.11
Acid Red 24	3204.12.00.00.11
Acid Red 26	3204.12.00.00.11
Acid Red 73	3204.12.00.00.11
Acid Red 85	3204.12.00.00.11
Acid Red 114	3204.12.00.00.11
Acid Red 115	3204.12.00.00.11
Acid Red 116	3204.12.00.00.11
Acid Red 128	3204.12.00.00.11
Acid Red 148	3204.12.00.00.11
Acid Red 150	3204.12.00.00.11
Acid Red 158	3204.12.00.00.11
Acid Red 167	3204.12.00.00.11
Acid Red 264	3204.12.00.00.11
Acid Red 265	3204.12.00.00.11
Acid Red 420	3204.12.00.00.11
Acid Violet 12	3204.12.00.00.11
Acid Violet 49	3204.12.00.00.11
Acid Brown 415	3204.12.00.00.11
Acid Black 29	3204.12.00.00.11
Acid Black 94	3204.12.00.00.11
Acid Black 131	3204.12.00.00.11
Acid Black 132	3204.12.00.00.11
Acid Black 209	3204.12.00.00.11
Azoic Diazo Component 11	3204.19.00.00.19
Azoic Diazo Component 12	3204.19.00.00.19
Azoic Diazo Component 48	3204.19.00.00.19
Azoic Diazo Component 112	3204.19.00.00.19
Azoic Diazo Component 113	3204.19.00.00.19
Basic Red 111	3204.13.00.00.00
Basic Red 42	3204.13.00.00.00
Basic Brown 4	3204.13.00.00.00
Developer 14	3204.19.00.00.19
Oxidation Base 20	3204.19.00.00.19
Direct Yellow 1	3204.14.00.00.00
Direct Yellow 24	3204.14.00.00.00
Direct Yellow 48	3204.14.00.00.00
Direct Orange 1	3204.14.00.00.00
Direct Orange 3	3204.14.00.00.00
Direct Orange 7	3204.14.00.00.00
Direct Orange 8	3204.14.00.00.00
Direct Orange 10	3204.14.00.00.00

Direct Orange 108	3204.14.00.00.00
Direct Red 1	3204.14.00.00.00
Direct Red 2	3204.14.00.00.00
Direct Red 7	3204.14.00.00.00
Direct Red 10	3204.14.00.00.00
Direct Red 13	3204.14.00.00.00
Direct Red 17	3204.14.00.00.00
Direct Red 21	3204.14.00.00.00
Direct Red 22	3204.14.00.00.00
Direct Red 24	3204.14.00.00.00
Direct Red 26	3204.14.00.00.00
Direct Red 28	3204.14.00.00.00
Direct Red 37	3204.14.00.00.00
Direct Red 39	3204.14.00.00.00
Direct Red 44	3204.14.00.00.00
Direct Red 46	3204.14.00.00.00
Direct Red 62	3204.14.00.00.00
Direct Red 67	3204.14.00.00.00
Direct Red 72	3204.14.00.00.00
Direct Violet 1	3204.14.00.00.00
Direct Violet 12	3204.14.00.00.00
Direct Violet 21	3204.14.00.00.00
Direct Violet 22	3204.14.00.00.00
Direct Blue 1	3204.14.00.00.00
Direct Blue 2	3204.14.00.00.00
Direct Blue 3	3204.14.00.00.00
Direct Blue 6	3204.14.00.00.00
Direct Blue 8	3204.14.00.00.00
Direct Blue 9	3204.14.00.00.00
Direct Blue 10	3204.14.00.00.00
Direct Blue 14	3204.14.00.00.00
Direct Blue 15	3204.14.00.00.00
Direct Blue 22	3204.14.00.00.00
Direct Blue 25	3204.14.00.00.00
Direct Blue 35	3204.14.00.00.00
Direct Blue 53	3204.14.00.00.00
Direct Blue 76	3204.14.00.00.00
Direct Blue 151	3204.14.00.00.00
Direct Blue 160	3204.14.00.00.00
Direct Blue 173	3204.14.00.00.00
Direct Blue 192	3204.14.00.00.00
Direct Blue 201	3204.14.00.00.00
Direct Blue 215	3204.14.00.00.00
Direct Blue 295	3204.14.00.00.00
Direct Green 1	3204.14.00.00.00
Direct Green 6	3204.14.00.00.00
Direct Green 8	3204.14.00.00.00
Direct Green 8:1	3204.14.00.00.00

Direct Brown 1	3204.14.00.00.00
Direct Brown 1:2	3204.14.00.00.00
Direct Brown 2	3204.14.00.00.00
Direct Brown 6	3204.14.00.00.00
Direct Brown 25	3204.14.00.00.00
Direct Brown 27	3204.14.00.00.00
Direct Brown 31	3204.14.00.00.00
Direct Brown 33	3204.14.00.00.00
Direct Brown 51	3204.14.00.00.00
Direct Brown 59	3204.14.00.00.00
Direct Brown 79	3204.14.00.00.00
Direct Brown 95	3204.14.00.00.00
Direct Brown 101	3204.14.00.00.00
Direct Brown 154	3204.14.00.00.00
Direct Brown 222	3204.14.00.00.00
Direct Black 4	3204.14.00.00.00
Direct Black 29	3204.14.00.00.00
Direct Black 38	3204.14.00.00.00
Direct Black 91	3204.14.00.00.00
Direct Black 154	3204.14.00.00.00
Disperse Yellow 7	3204.11.00.00.00
Disperse Yellow 23	3204.11.00.00.00
Disperse Yellow 56	3204.11.00.00.00
Disperse Orange 149	3204.11.00.00.00
Disperse Red 151	3204.11.00.00.00
Disperse Blue 1	3204.11.00.00.00

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Malatya'da doğmuştur. 1999 yılında Malatya Anadolu Lisesinden mezun olmuştur. 1999 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazanmış ve buradan 2003 yılında mezun olmuştur. 2004 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansa başlamıştır. 2003 yılından bu yana ENMAC Kalite ve Çevre Yönetim Ltd. Şti. firmasında kalite ve çevre yönetim sistemleri üzerine Danışman olarak çalışmaktadır.