

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

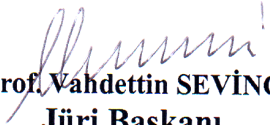
**ZEOLİT ADSORBANLAR KULLANILARAK
ATIKSULARDAN BOYARMADDE AYRILMASI**

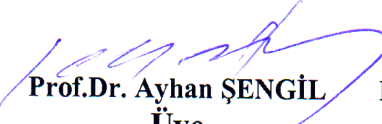
DOKTORA TEZİ


Kimya Yük. Müh. Ömer ÖZYILDIRIM

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA


Bu tez 26 / 05 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Vahdettin SEVİNÇ
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Ayhan ŞENGİL
Üye


Prof. Dr. Osman TUTKUN
Üye


Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK
Üye


Prof. Dr. Mustafa Turan
Üye

TEŞEKKÜR

Sınırsız desteği ve sağladığı esnek çalışma ortamı için tez danıőmanım Prof. Vahdettin Sevinç'e, sunduğu laboratuvar imkanları ve sınırsızca paylaőtıęı bilimsel birikimi için Prof. Dr. Mehmet Sabri elik'e, destekleri ve yönlendirmeleri için Prof. Dr. Ayhan Şengil ve Prof. Dr. Osman Tutkun'a, teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
ÖZET.....	xix
REMOVING DYESTUFF FROM WASTEWATER USING ZEOLITE ADSORBENTS	
SUMMARY.....	xx
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. ADSORPSİYON.....	5
2.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	7
2.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon).....	8
2.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	9
2.3.1. Tip I.....	11
2.3.2. Tip II.....	11
2.3.3. Tip III.....	12
2.3.4. Tip IV.....	12
2.3.5. Tip V.....	13
2.3.6. Langmuir yaklaşımı.....	13
2.4. Adsorpsiyon Isıları.....	15
2.5. Adsorpsiyon Hızları.....	17
BÖLÜM 3. KLİNOPTİLOLİT.....	18

3.1. Klinoptilolitinin Yapısı.....	18
3.2. Kristal Yapısı ve Katyonların Yerleşimi.....	20
3.3. Kristalografik ve Optik Özellikleri.....	21
3.4. Termal Özellikleri.....	21
3.5. Kimyasal Sentezi.....	22
3.6. Asit ve Isıl İşlem İle Aktivasyonu.....	22
3.7. Uygulama Alanları.....	23
BÖLÜM 4. BOYARMADDELER.....	25
4.1. Azo Boyarmaddeler.....	25
4.2. Antrakinin Boyarmaddeleri.....	25
4.3. Di- tri- Arilmetan Boyarmaddeleri.....	26
4.4. Akridin Fenazin Boyarmaddeler.....	26
4.5. Oksazin Tiazin Tiazol Boyarmaddeleri.....	27
4.6. İndigoid Boyarmaddeler.....	28
BÖLÜM 5. LİTERATÜR ÖZETİ.....	29
BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
6.1. Kullanılan Malzeme ve Hammaddeler.....	38
6.1.1. Adsorban.....	38
6.1.2. Yüzeyaktif madde.....	39
6.1.3. Boyarmaddeler.....	39
6.1.4. Laboratuarda kullanılan cihazlar.....	41
6.2. Adsorbanın Yüzeyaktif Madde İle İşlenmesi.....	43
6.2.1. YAM12 derişiminin belirlenmesi.....	43
6.2.2. En uygun katı sıvı oranının belirlenmesi.....	44
6.2.3. En uygun temas süresinin belirlenmesi.....	45
6.2.4. En uygun başlangıç derişiminin belirlenmesi.....	47
6.3. RB5 Boyarmaddesi İle İlgili Deney Sonuçları.....	51
6.3.1. Boyarmadde derişiminin belirlenmesi.....	51
6.3.2. Adsorpsiyonun zamana bağılı incelenmesi.....	53
6.3.3. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri.....	54
6.3.4. Başlangıç pH derişiminin etkileri.....	56

6.3.5. Sıcaklığın etkileri.....	57
6.3.6. Adsorban tanecik boyutunun etkileri.....	57
6.4. RB19 Boyarmaddesi İle İlgili DeneY Sonuçları.....	58
6.4.1. Boyarmadde derişiminin belirlenmesi.....	58
6.4.2. Adsorpsiyonun zamana bağlı incelenmesi.....	59
6.4.3. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri.....	61
6.4.4. Başlangıç pH derişiminin etkileri.....	62
6.4.5. Sıcaklığın etkileri.....	63
6.4.6. Adsorban tanecik boyutunun etkileri.....	64
6.5. RY186 Boyarmaddesi İle İlgili DeneY Sonuçları.....	65
6.5.1. Boyarmadde derişiminin belirlenmesi.....	65
6.5.2. Adsorpsiyonun zamana bağlı incelenmesi.....	67
6.5.3. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri.....	69
6.5.4. Başlangıç pH derişiminin etkileri.....	70
6.5.5. Sıcaklığın etkileri.....	71
6.5.6. Adsorban tanecik boyutunun etkileri.....	72
6.6. RTB21 Boyarmaddesi İle İlgili DeneY Sonuçları.....	73
6.6.1. Boyarmadde derişiminin belirlenmesi.....	73
6.6.2. Adsorpsiyonun zamana bağlı incelenmesi.....	74
6.6.3. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri.....	76
6.6.4. Başlangıç pH derişiminin etkileri.....	77
6.6.5. Sıcaklığın etkileri.....	78
6.6.6. Adsorban tanecik boyutunun etkileri.....	79
BÖLÜM 7. SONUÇLAR.....	81
7.1. Ham Klinoptilolit Üzerine YAM12 Adsorpsiyonu.....	85
7.1.1. Adsorpsiyon kinetiği.....	85
7.1.2. Adsorpsiyon izotermi.....	86
7.2. İşlenmiş Klinoptilolit Üzerine Boyarmadde Adsorpsiyonu.....	88
7.2.1. Adsorpsiyon kinetiği.....	88
7.2.2. Adsorpsiyon izotermi.....	95
7.2.3. Adsorpsiyon termodinamiği.....	101
7.2.4. pH değişiminin etkisi.....	102

7.2.5. Tanecik boyutu etkisi.....	103
7.3. Kesikli Adsorpsiyon Sistemi Tasarımı.....	104
BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	115
KAYNAKLAR.....	118
ÖZGEÇMİŞ.....	126

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

- m : katı kütlesi
 T : sıcaklık
 c : akışkan derişimi
 p : kısmi basınç
 n : adsorplanan akışkan miktarı (mol akışkan /g katı cinsinden)
 p° : adsorplanan bileşenin yoğuşma buhar basıncı
 n_m : tek molekül katmanı kapasitesi
 r_m : sıvı yüzeyinin eğriliği
 γ : yüzey gerilimi
 V_L : molar hacim
 r_a : adsorpsiyon hızı
 r_c : moleküllerin yüzeye çarpışma hızının
 F : tutunan moleküllerinin kesri
 θ : adsorplanan moleküllerle kaplanmış yüzeyin toplam yüzeye olan oranı
 r_d : desorpsiyon hızı
 K : adsorpsiyon denge sabiti
 v_m : tüm etkin bölgelerin kaplanması durumundaki adsorplanan gaz hacmi
 v : adsorplanan gaz hacmi
 \hat{C} : adsorplanan derişim (gram adsorban başına adsorplanan gaz molü)
 \hat{C}_m : adsorban yüzeyini tek molekül kalınlığında kaplayacak adsorbat derişimi
 k_c : adsorbanın hız sabiti
 C_g : gaz karışımındaki adsorplanan bileşenin derişimi
 ΔH_a : adsorpsiyon ısısı
 V : adsorplanan bileşenin gaz fazdaki molar hacmi
 V_a : adsorplanan bileşenin adsorplanmış haldeki molar hacmi
 k_1, k_2 : Temkin izoterminin sıcaklığa bağlı sabitleri
 s : adsorpsiyon ile sonuçlanan çarpmaların oranı (yapışma oranı)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Adsorpsiyon izotermi.....	10
Şekil 3.1. Klinoptilolit kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkaları.....	19
Şekil 3.2. Klinoptilolit kristal yapısı.....	19
Şekil 3.3. Farklı dehidrasyon derecelerindeki klinoptilolit düzgün dörtyüzlü yapısında oluşan bozulmalar (a) doğal numune, (b) susuz numune (c) ısı bozulmaya uğramış numune.....	22
Şekil 5.1. Azobenzen.....	25
Şekil 5.2. Antrakinin.....	26
Şekil 5.3: Trifenilmetan.....	26
Şekil 5.4. Akridin.....	27
Şekil 5.5: Fenazin.....	27
Şekil 5.6: Fenoksazin.....	27
Şekil 5.7. Tiazol.....	28
Şekil 5.1. Klinoptilolit, HTAB ve boyarmadde etkileşimi [91].....	37
Şekil 6.1. Dodesil dimetil etil benzil amonyum klorür.....	39
Şekil 6.2. Deneylerde adsorbat olarak kullanılan boyarmaddeler; (a) Chemazol Black B, (b) Chemazol Yellow 4GL, (c) Chemazol Blue KNR, (d) Chemazol Turquoise G.....	40
Şekil 6.3. Analizlerde kullanılan cihazlar (Sol üst: Zeta-Meter 3.0+, sağ üst: WTW inoLab pH Level 1, sol alt: WTW PhotoLab Spectral, sağ alt: Krüss K. G. 95572).....	41
Şekil 6.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar. (Sol üst: Edmund Bühler 7400 Tübingen KL 2, sağ üst: Shak-R-Bath, alt: Hettich Zentrifügen Universal 16 A).....	42
Şekil 6.5. Yüzeaktif maddenin UV spektrum grafiği.....	43
Şekil 6.6. YAM12 derişimi UV kalibrasyon grafikleri: A. 0 ~ 10 ⁻³ M aralığı, B. 10 ⁻³ ~ 5×10 ⁻³ M aralığı.....	44

Şekil 6.7. Değişik katı/sıvı oranları için 3 saat sonundaki adsorpsiyon yoğunlukları (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 10-3 mol/L, çözelti hacmi: 10 mL, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	45
Şekil 6.8. YAM12 adsorpsiyonu sırasında çözelti derişiminin zamanla değişimi (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 10-3 mol/L, çözelti hacmi: 10 mL, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, katı / sıvı oranı: 50 g/L).....	46
Şekil 6.9. YAM12 adsorpsiyonu sırasında adsorpsiyon yoğunluğunun zamanla değişimi (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 10-3 mol/L, çözelti hacmi: 10 mL, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, katı / sıvı oranı: 50 g/L).....	47
Şekil 6.10. Ham klinoptilolit in işlenmesinin akım şeması.....	48
Şekil 6.11. YAM12'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunun izoterm eğrisi (sıcaklık: 298 K, çözelti hacmi: 10 mL, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, katı / sıvı oranı: 50 g/L, temas süresi: 1 saat).....	49
Şekil 6.12. YAM12 ile işlenmiş klinptilolit in denge derişimine karşı Zeta potansiyeli eğrisi.....	50
Şekil 6.13. Ham klinoptilolit in işlenmesi sonrasında elde edilen YAM12 çözeltilisinin denge derişimine karşı yüzey gerilimi ve özgül iletkenlik eğrileri.....	50
Şekil 6.14. Farklı başlangıç YAM12 derişimleri için boyarmadde adsorpsiyon yoğunluğu değerleri (sıcaklık: 298 K, çözelti hacmi: 10 mL, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, katı / sıvı oranı: 50 g/L, temas süresi: 1 saat).....	51
Şekil 6.15. RB5 ve RB19 boyarmaddelerinin taramalı UV-VIS grafiği.....	52
Şekil 6.16. RB5 derişimi UV kalibrasyon grafiği ($y=0.039x$, $R^2=0.999$).....	53
Şekil 6.17. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB5 adsorpsiyonu için zamana bağlı denge derişimi grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	54
Şekil 6.18. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB5 adsorpsiyonu için zamana bağlı adsorpsiyon yoğunluğu grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	54

Şekil 6.19. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB5 adsorpsiyonunun izoterm eğrisi (sıcaklık: 298 K, temas süresi: 180 dak., çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	55
Şekil 6.20. Farklı pH değerlerinin RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerindeki etkileri (başlangıç derişimi: 25 mg/L, sıcaklık: 298 K, temas süresi: 180 dak., çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	56
Şekil 6.21. RB5 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri (başlangıç derişimi: 25 mg/L, pH:nötr, temas süresi: 60 dak., çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	57
Şekil 6.22. RB5 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutu değerleri için denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu eğrileri (başlangıç derişimi: 25 mg/L, sıcaklık: 298 K, temas süresi: 60 dak., çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr).....	58
Şekil 6.23. RB19 derişimi UV kalibrasyon grafiği ($y=0.0145x$, $R^2=0.95$).....	59
Şekil 6.24. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB19 adsorpsiyonu için zamana bağlı denge derişimi grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	60
Şekil 6.25. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB19 adsorpsiyonu için zamana bağlı adsorpsiyon yoğunluğu grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	61
Şekil 6.26. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB19 adsorpsiyonunun izoterm eğrisi (sıcaklık: 298 K, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 180 dak.).....	62
Şekil 6.27. Farklı pH değerlerinin RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerindeki etkileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 30 dak.).....	63
Şekil 6.28. RB19 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve	

adsorpsiyon yoğunluğu değerleri (temas süresi: 60 dak., başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözeltili hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	64
Şekil 6.29. RB19 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutu değerleri için denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu eğrileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözeltili hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, temas süresi: 60 dak.).....	65
Şekil 6.30. RY186 boyarmaddesinin taramalı UV-VIS grafiğı.....	66
Şekil 6.31. RY186 derişimi UV kalibrasyon grafiğı ($y=0.0195x$, $R^2=0.99$).....	66
Şekil 6.32. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RY186 adsorpsiyonu için zamana bağlı denge derişimi grafiğı (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözeltili hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	68
Şekil 6.33. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RY186 adsorpsiyonu için zamana bağlı adsorpsiyon yoğunluğu grafiğı (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözeltili hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	68
Şekil 6.34. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RY186 adsorpsiyonunun izoterm eğrisi (sıcaklık: 298 K, çözeltili hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 180 dak.).....	69
Şekil 6.35. Farklı pH değerlerinin RY186 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerindeki etkileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözeltili hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 30 dak.).....	70
Şekil 6.36. RY186 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri (başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözeltili hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 60 dak.).....	71
Şekil 6.37. RY186 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutu değerleri için denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu eğrileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözeltili hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, temas süresi: 60 dak.).....	72

Şekil 6.38. RTB21 boyarmaddesinin taramalı UV-VIS grafiği.....	73
Şekil 6.39. RTB21 derişimi UV kalibrasyon grafiği ($y=0.0229x$, $R^2=0.99$).....	74
Şekil 6.40. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RTB21 adsorpsiyonu için zamana bağlı denge derişimi grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	75
Şekil 6.41. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RTB21 adsorpsiyonu için zamana bağlı adsorpsiyon yoğunluğu grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	75
Şekil 6.42. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RTB21 adsorpsiyonunun izoterm eğrisi (sıcaklık: 298 K, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 180 dak.).....	76
Şekil 6.43. Farklı pH değerlerinin RTB21 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerindeki etkileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 30 dak.).....	78
Şekil 6.44. RTB21 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri (temas süresi: 60 dak., başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü).....	79
Şekil 6.45. RTB21 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutu değerleri için denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu eğrileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, temas süresi: 60 dak.).....	80
Şekil 7.1. Ham klinoptilolit üzerine YAM12 adsorpsiyonu için zamana bağlı verilerin kinetik modellerle karşılaştırılması.....	85
Şekil 7.2. YAM12'nin ham klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu ile ilgili deneysel veriler ile hesaplanan izoterm modellerinin karşılaştırılması.....	86
Şekil 7.3. YAM12'nin ham klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan ayırma faktörü eğrisi.....	88
Şekil 7.4. RB5 adsorpsiyonunun kinetik verilerinin teorik modellerle karşılaştırılması	

.....	91
Şekil 7.5. RB5 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik modellerin lineer çizimleri (sol üst: 1. mertebe, sağ üst: 2. mertebe, sol alt: Elovich, sağ alt: difüzyon modeli).....	91
Şekil 7.6. RB19 adsorpsiyonunun kinetik verilerinin teorik modellerle karşılaştırılması.....	92
Şekil 7.7. RB19 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik modellerin lineer çizimleri (sol üst: 1. mertebe, sağ üst: 2. mertebe, sol alt: Elovich, sağ alt: difüzyon modeli).....	92
Şekil 7.8. RY186 adsorpsiyonunun kinetik verilerinin teorik modellerle karşılaştırılması.....	93
Şekil 7.9. RY186 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik modellerin lineer çizimleri (sol üst: 1. mertebe, sağ üst: 2. mertebe, sol alt: Elovich, sağ alt: difüzyon modeli).....	93
Şekil 7.10. RTB21 adsorpsiyonunun kinetik verilerinin teorik modellerle karşılaştırılması.....	94
Şekil 7.11. RTB21 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik modellerin lineer çizimleri (sol üst: 1. mertebe, sağ üst: 2. mertebe, sol alt: Elovich, sağ alt: difüzyon modeli).....	94
Şekil 7.12. RB5 adsorpsiyonunun izoterm modelleri ile karşılaştırılması.....	97
Şekil 7.13. RB5 adsorpsiyonunun izoterm modellerinin lineer çizimleri (sol üst: Langmuir, sağ üst: ayırma faktörü, sol alt: Freundlich, sağ alt: Temkin).....	97
Şekil 7.14. RB19 adsorpsiyonunun izoterm modelleri ile karşılaştırılması.....	98
Şekil 7.15. RB19 adsorpsiyonunun izoterm modellerinin lineer çizimleri (sol üst: Langmuir, sağ üst: ayırma faktörü, sol alt: Freundlich, sağ alt: Temkin).....	98
Şekil 7.16. RY186 adsorpsiyonunun izoterm modelleri ile karşılaştırılması.....	99
Şekil 7.17. RY186 adsorpsiyonunun izoterm modellerinin lineer çizimleri (sol üst: Langmuir, sağ üst: ayırma faktörü, sol alt: Freundlich, sağ alt: Temkin).....	99
Şekil 7.18. RTB21 adsorpsiyonunun izoterm modelleri ile karşılaştırılması.....	100
Şekil 7.19. RTB21 adsorpsiyonunun izoterm modellerinin lineer çizimleri (sol üst: Langmuir, sağ üst: ayırma faktörü, sol alt: Freundlich, sağ alt: Temkin).....	100

Şekil 7.12. Termodinamik sonuçlar (sol üst: RB5, sağ üst: RB19, sol alt: RY186, sağ alt: RTB21).....	102
Şekil 7.13. Kesikli adsorpsiyon sisteminin şeması.....	105
Şekil 7.14. RB5 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Adsroplanan boyarmadde miktarı: %95 (üst sütun), %90 (orta sütun), %85 (alt sütun)	107
Şekil 7.15. RB5 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı % adsorplanan boyarmadde için hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Sol üst: $C_0=300 \text{ g/m}^3$, orta: $C_0=200 \text{ g/m}^3$, alt: $C_0=100 \text{ g/m}^3$; sağ üst: $V=100 \text{ m}^3$, orta $V=70 \text{ m}^3$, alt $V=40 \text{ m}^3$	108
Şekil 7.16. RB19 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Adsroplanan boyarmadde miktarı: %95 (üst sütun), %90 (orta sütun), %85 (alt sütun).....	109
Şekil 7.17. RB19 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı % adsorplanan boyarmadde için hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Sol üst: $C_0=300 \text{ g/m}^3$, orta: $C_0=200 \text{ g/m}^3$, alt: $C_0=100 \text{ g/m}^3$; sağ üst: $V=100 \text{ m}^3$, orta $V=70 \text{ m}^3$, alt $V=40 \text{ m}^3$	110
Şekil 7.18. RY186 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Adsroplanan boyarmadde miktarı: %95 (üst sütun), %90 (orta sütun), %85 (alt sütun).....	111
Şekil 7.19. RY186 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı % adsorplanan boyarmadde için hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Sol üst: $C_0=300 \text{ g/m}^3$, orta: $C_0=200 \text{ g/m}^3$, alt: $C_0=100 \text{ g/m}^3$; sağ üst: $V=100 \text{ m}^3$, orta $V=70 \text{ m}^3$, alt $V=40 \text{ m}^3$	112
Şekil 7.20. RTB21 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Adsroplanan boyarmadde miktarı: %95 (üst sütun), %90 (orta sütun), %85 (alt sütun).....	113
Şekil 7.21. RTB21 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç	

derişimine (sağ sütun) karşı % adsorplanan boyarmadde için hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Sol üst: $C_0=300$ g/m³, orta: $C_0=200$ g/m³, alt: $C_0=100$ g/m³; sağ üst: $V=100$ m³, orta $V=70$ m³, alt $V=40$ m³114

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1: Ticari olarak uygulanan adsorpsiyon işlemleri.....	6
Tablo 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [42].....	9
Tablo 3.1. Klinoptilolit kullanım alanları.....	24
Tablo 6.1. Klinoptilolit numunesinin kimyasal analiz verileri.....	38
Tablo 6.2. YAM12 derişiminin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon verileri.....	44
Tablo 6.3. Zamana karşı denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu verileri.....	46
Tablo 6.4. YAM12'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunun izoterm verileri.....	48
Tablo 6.5. RB5 derişimine karşı UV absorbans verileri.....	52
Tablo 6.6. RB5 adsorpsiyonunun zamana bağlı verileri.....	53
Tablo 6.7. RB5 adsorpsiyonunun başlangıç derişimine karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri.....	55
Tablo 6.8. RB5 adsorpsiyonunun pH değerlerine karşı başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri.....	56
Tablo 6.9. RB5 adsorpsiyonunun sıcaklığa karşı denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri.....	57
Tablo 6.10. RB5 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutlarına karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri.....	58
Tablo 6.11. RB19 derişimine karşı UV absorbans verileri.....	59
Tablo 6.12. RB19 adsorpsiyonu işleminin zamana bağlı verileri.....	60
Tablo 6.13. RB19 adsorpsiyonunun izoterm verileri.....	62
Tablo 6.14. RB19 adsorpsiyonunun pH değerine karşı ölçülen başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri.....	63
Tablo 6.15. RB19 adsorpsiyonunun sıcaklığa karşı denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri.....	64
Tablo 6.16. RB19 adsorpsiyonunun adsorban parçacık boyutuna karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri.....	65
Tablo 6.17. RY186 derişimine karşı UV absorbans verileri.....	67

Tablo 6.18. RY186 adsorpsiyonu işleminin zamana bağlı verileri.....	67
Tablo 6.19. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RY186 adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerine karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri.....	69
Tablo 6.20. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RY186 adsorpsiyonu için farklı pH değerlerine karşı ölçülen başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri.....	70
Tablo 6.21. RY186 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri.....	71
Tablo 6.22. RY186 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutlarına karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri	72
Tablo 6.23. RTB21 derişimine karşı UV absorbans verileri.....	74
Tablo 6.24. RTB21 adsorpsiyonu işleminin zamana bağlı verileri.....	76
Tablo 6.25. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RTB21 adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerine karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri.....	77
Tablo 6.26. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RTB21 adsorpsiyonu için farklı pH değerlerine karşı ölçülen başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri.....	77
Tablo 6.27. RTB21 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri.....	78
Tablo 6.28. RTB21 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutlarına karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri	79
Tablo 7.1. Kinetik model denklemleri.....	84
Tablo 7.2. İzoterm model denklemleri.....	84
Tablo 7.3. Ham klinoptilolit üzerine YAM12 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler.....	85
Tablo 7.4. YAM12'nin ham klinoptilolit üzerine adsorplanması için hesaplanan izoterm parametreleri.....	86
Tablo 7.5. Ayırma faktörü (RL) değerlerinin yorumlanması.....	87

Tablo 7.6. İşlenmiş klinoptilolit üzerine boyarmadde adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler.....	89
Tablo 7.7. İşlenmiş klinoptilolit üzerine boyarmadde adsorplanması için hesaplanan izoterm parametreleri.....	95
Tablo 7.8. Termodinamik adsorpsiyon verileri.....	101

ÖZET

Anahtar kelimeler: Klinoptilolit, adsorpsiyon, boyarmadde, yüzeaktif madde

Tekstil boyama sektörünün atıksuları çevre sağlığını tehdit edecek miktarda atık boyarmadde içermektedir. Geniş ölçüde kullanılan reaktif boyarmaddeler bir kısım mikroorganizmalar için zehirleyici özellikte olup, çevreye ciddi ölçüde zarar vermektedir. Bu boyarmaddelerin atıksulardan etkin bir biçimde ayrılması çevre açısından büyük önem taşımaktadır. Uygulanan değişik yöntemlerin arasında adsorpsiyon kolay uygulanabilirliği, düşük enerji gereksinimi ve maliyeti ile önemli bir yere sahiptir. Adsorpsiyon uygulamalarında yapılan çalışmanın temel konusu uygun adsorban seçimi ve adsorban özelliklerinin iyileştirilmesi olmaktadır.

Doğal bir zeolit türü olan klinoptilolit, yüksek gözenekliliği, tekdüze gözenek boyutu ve düşük maliyeti ile, katyonik boyaların sulu çözeltilerden adsorplanmasından doğalgaz saflaştırılmasına kadar geniş bir alanda kullanılan bir adsorbandır. Birçok boyarmadde için uygun bir adsorban olmasına karşın sahip olduğu negatif yüzey yükü sebebiyle anyonik reaktif azo-boyarmaddelerin sulu çözeltilerden adsorplanmasında için uygun bir adsorban değildir. Bu tip boyarmaddeleri adsorplayabilmesi için klinoptilolitin yüzey yükünü değiştirecek bir ön işlemden geçmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada klinoptilolit, bir kuaterner amin bileşiği olan dodesil dimetil etil benzil amonyum klorür ile işlenerek yüzey yükü değiştirilmiş ve reaktif azo boyarmaddeler olan Chemazol Black B (C. I. Reactive Black 5), Chemazol Blue KNR (C. I. Reactive Blue 19), Chemazol Turquoise G (C. I. Reactive Turquoise Blue 21), Chemazol Yellow 4GL (C. I. Reactive Yellow 186) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu incelenmiştir.

REMOVING DYESTUFF FROM WASTEWATER USING ZEOLITE ADSORBENTS

SUMMARY

Keywords: Clinoptilolite, adsorption, dyestuff, surfactant

Removing the dye from the wastewater of the textile industry is a matter of importance due to environmental implications. Extensively used reactive dyes are toxic for some microorganisms and may cause severe harm to the natural habitat. Thus dye removal is crucial prior to the wastewater discharge. Adsorption is extensively used to remove the dyestuff from the wastewater for its processing ease, low cost and regeneration possibility, among other processes for dye removal.

Natural clinoptilolite is a good adsorbent with a highly porous structure, uniform pore size distribution and low price due to its abundance. Its usage as an adsorbent ranges from aquatic solutions of cationic dyes to purification of natural gas. Although being used as an adsorbent for a wide range of dyes, due to its negative surface charge, clinoptilolite is not suitable to adsorb anionic reactive azo-dyes from aqueous solutions. Usage of clinoptilolite as an adsorbent for such dyes require a pretreatment of the clinoptilolite particles with a suitable surfactant to render its surface charge positive.

In this work, dodecyl dimethyl ethyl benzyl ammonium chloride is used to modify the clinoptilolite surface. Modification and process conditions such as solid/liquid ratio, contact time, initial concentration, pH and temperature are studied and the results show that modified clinoptilolite is a good adsorbent for the reactive azo-dyes Chemazol Black B (C. I. Reactive Black 5), Chemazol Blue KNR (C. I. Reactive Blue 19), Chemazol Turquoise G (C. I. Reactive Turquoise Blue 21), Chemazol Yellow 4GL (C. I. Reactive Yellow 186).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tekstil boyahanelerinin yoğun renklilik, yüksek miktarda askıda katı, çözünmüş halde organik kirleticiler ve boyarmadde içeren atıksuları, çevre için gözardı edilemez bir tehdit oluşturmaktadır. Günümüzde çok ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği düşünüldüğünde, bu atıksulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması, gün geçtikçe daha büyük bir önem kazanmaktadır.

Boyarmaddeler genellikle sentetik kökenlidirler. Karmaşık aromatik molekül yapıları boyarmaddelerin karalılığını arttırmakta ve biyolojik yöntemlerle parçalanmasını zorlaştırmaktadır. Günümüzde dünya piyasasında 10000'den fazla ticari boyarmadde mevcuttur [1]. Boyarmaddeler, gıda, kağıt üretimi, halıcılık, kauçuk, plastik, kozmetik ve tekstil gibi birçok endüstride kullanılmaktadır [2]. Doğada renk kirliliğine sebep olmasının yanısıra, güneş ışığının su altına ulaşmasını engelleyerek mikroorganizmaların fotosentez reaksiyonunu durdurmaktadır. Boyarmaddeler zehirleyici veya kanserojen özelliğe de sahip olabilmektedir [3].

Boyarmaddeler suda anyonik (direk, asit ve reaktif boyarmaddeler), katyonik (bazik boyarmaddeler) ve iyonik olmayan (dispersive boyarmaddeler) şekilde çözünürler [4]. Reaktif boyarmaddeler uygulandıkları tekstil ürününün lifleri ile reaksiyona girerek boyarmadde ve lif arasında kovalent bağlar oluşturur [5]. Reaktif boyarmaddeler tipik olarak farklı tiplerde reaktif gruplar ile bağlanmış, azo temelli kromoforlardır. Diğer boyarmaddelerle aralarındaki en büyük fark tekstil liflerine kovalent bağlarla bağlanıyor olmasıdır [6]. Azo-reaktif boyarmaddelerin büyük miktarda kullanımı ve bunların biyolojik yöntemlerle parçalanmalarının zor olması, son on yılda tekstil atıksularının işlenmesi ile ilgili yöntemlerin önemli ölçüde geliştirilmesine sebep olmuştur [7].

Boyarmaddelerin bir kısmı zehirleyici ve kanserojen özellik taşımaktadır ve tekstil atıksularının çevreye atılmadan önce ileri düzeyde işlenmesini ve boyarmaddelerin ayrılmasını gerektirmektedir [8]. Boyarmaddelerin biyolojik yöntemlerle bozulmaması sebebiyle geleneksel biyolojik arıtma sistemleri boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında etkili olamamaktadır. Dolayısıyla güncel araştırmalar tekstil atıksularından boyarmaddelerin ayrılması için fizikokimyasal yöntemlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır [9]. Bu yöntemler arasında kimyasal yükseltgenme, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon teknikleri sayılabilir. Yükseltgenme ve adsorpsiyon tekstil atıksularının işlenmesinde kullanılan ana teknolojilerdir. Yükseltgenme yöntemleri arasında UV/Ozon ve UV/H₂O₂ işlemleri atıksulardaki karbon ve rengi tamamen uzaklaştırmakta en iyileridir [10, 11, 12].

Boyarmaddelerin atıksulardan uzaklaştırılmasında adsorpsiyonun etkili bir işlem olduğu tespit edilmiştir [12]. Aktif karbon ve muz, portakal, elma kabuğu, buğday sapı, atık çamur ve ahşap atıklar gibi doğal adsorbanlar ve çeşitli polimer reçineleri adsorban olarak kullanıma uygundur [13, 14, 15, 16, 17]. Aktif karbonun atıksu işlemede çok etkili bir adsorban olmasına rağmen olduğu yüksek maliyetli olması, yerine geçecek düşük maliyetli adsorbanların araştırılmasına yol açmıştır. Kil minerallerinden, ülkemizde zengin yataklara sahip doğal bir zeolit olan ve reolojik, katalitik ve sorpsiyon özellikleriyle çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olan klinoptilolit, alternatif bir adsorban olarak düşünülmektedir [18].

Doğal zeolit, aluminosilikat bileşiklerinin büyük kısmını oluşturan ve dünya genelinde bolca bulunan bir malzemedir. Doğal zeolit yüksek bir katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Doğal zeolitlerin en belirgin uygulama alanlarından biri atıksulardan ağır metal uzaklaştırılmasıdır [19 - 23]. Ek olarak doğal zeolitler sulu çözeltilerdeki amonyum ve organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır [24 - 28]. Doğal zeolit ile boyarmadde uzaklaştırılması çalışmalarının yapılması ile birlikte [29, 30], organik zeolit kompozitlerinin boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanıldığı da bildirilmektedir [29, 31, 32]. Matbaa atıksularından mürekkep uzaklaştırılmasında çeşitli yapay zeolitlerin kullanılması incelendiğinde, adsorpsiyonun gözenek yapısından bağımsız olduğu belirlenmiştir [30]. Türkiye sınırları dahilinde, çoğunluğu klinoptilolit olmak üzere 4.5 milyon ton

yüksek kalitede doğal zeolit rezervinin varlığı, ülkemizde klinoptilolit atıksuların işlenmesinde kullanılması yönündeki çalışmaları hızlandırmaktadır [31].

Reaktif-azo boyarmaddeler sulu çözeltilerde anyonlar halinde çözünmektedir. Kalıcı negatif yüzey yüküne sahip klinoptilolit tanecikleri boyarmadde anyonlarını itmektedir. Kalıcı negatif yükün sebepleri aşağıdaki şekilde listelenebilir

- Si^{4+} iyonlarının Al^{3+} iyonlarıyla yerdeğiştirerek yapıdaki toplam pozitif yükü azaltması
- Öğütme işlemi sırasında Si-O-Si bağlarının kırılması
- Kristal yapısındaki hatalar
- Kristal yapısındaki serbest OH^- iyonları

Katyonik yüzeyaktif maddeler, yüzey özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla zeolit yüzeyine adsorplanmaktadır [32]. İyonik yüzeyaktif maddelerin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun genel bir modeli, katı - sıvı arayüzünde kuvvetli elektrostatik çekim sonucu bir tek tabakanın oluşması şeklinde tanımlanır [33]. Zeolit yüzeyinde tek tabaka, yüzeyaktif madde derişiminin kritik misel derişimine eşit veya düşük olduğu durumlarda oluşur [34]. Yüzeyaktif madde derişiminin kritik misel derişiminden yüksek olduğu durumda ise moleküllerin hidrofobik uçları bir çift tabaka oluşturacak şekilde birleşir veya hemimisel oluşturarak topaklanır. Bu durumda yüzey topaklarının oluşması çözeltideki miselleşme durumunun bir benzeridir. Bununla birlikte çözeltideki misellere benzer bir şekilde hemimisel topakları, parçalı çift tabaka, çift tabaka, küçük küresel misel ve çok tabaka gibi farklı şekil ve boyutlarda olabilirler [35].

Mineraller düşük organik karbon içeriğine sahip olduklarından düşük maliyetli olmalarına rağmen adsorban olarak kullanılmaya uygun değildirler. Bununla birlikte kil ve zeolit gibi bazı mineraller kalıcı bir negatif yüzey yüküne sahiptirler. Katyonik yüzeyaktif maddeler ile işlenerek mineralin toplam organik karbon içeriği artırılabilir. Bu işlem mineralin organik bileşenler için adsorpsiyon kapasitesini önemli bir şekilde arttıracaktır [36]. Yüzeyleri işlenmiş kil mineralleri (organokiller) kullanılarak atıksuların su arıtılmasına başlanmasından [37] bu yana, kuaterner

aminlerin zincir uzunluklarının killer tarafından adsorplanma kapasiteleri üzerine etkisi, işlenmiş organokillerin kirlilik adsorplama kapasitesi üzerindeki etkileri [38] ve yüzeyaktif madde yapısının (katyonik, anyonik veya iyonik olmayan) değişik organik kirliliklerin adsorplanması üzerindeki etkileri [39] araştırılmıştır.

Bu çalışmada klinoptilolit, bir kuaterner amin bileşiği olan dodesil dimetil etil benzil amonyum klorür ile işlenerek yüzey yükü değiştirilmiş ve reaktif azo boyarmaddeler olan Chemazol Black B (C. I. Reactive Black 5), Chemazol Blue KNR (C. I. Reactive Blue 19), Chemazol Turquoise G (C. I. Reactive Turquoise Blue 21), Chemazol Yellow 4GL (C. I. Reactive Yellow 186) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu incelenmiştir.

BÖLÜM 2. ADSORPSİYON

Akışkan bir faz aktifleşmiş katı ile temasa getirildiğinde akışkan fazın (veya belli bir bileşenin) bir kısmının katı tarafından tutulduğu görülür. Katının yüzeyinde gerçekleşen tutunma adsorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorpsiyon olayında katı faz adsorplayıcı, akışkan faz da adsorplanan olarak adlandırılır [40].

Adsorpsiyonun ilk kullanımı antik çağlara dayanır. Suyun kömürleşmiş odun ile işlenmesi sonucu lezzetinin değişmesi gözlemine dayandığı düşünülmektedir. Belirli maddelerin çözeltilerden renk uzaklaştırma özelliği 15. yy.'dan bu yana bilinmektedir. 18. yy.'ın sonlarında şeker çözeltilerinin renksizleştirilmesi için kömürleşmiş kemik, 19. yy.'ın ortalarında hastanelerde hava saflaştırılması amacıyla odun kömürü kullanılmaktaydı. İlk iki büyük ölçekli gaz adsorpsiyon işlemi 1920'lerin başlarında neredeyse aynı anda ticarileştirilmiştir; gaz karışımlarından alkol ve benzen ayrılması (Bayer AG, Almanya) ve etan ve daha yüksek hidrokarbonların doğalgazdan geri kazanımı (Union Carbide Corporation, ABD). Adsorpsiyon günümüzde petrol, doğalgaz ve kimya endüstrilerinde moleküler ölçekte ayırma için en yaygın ölçüde kullanılan yöntemdir. Adsorpsiyon ile gerçekleştirilen ayırma işlemleri Tablo 2.1'de listelenmiştir [41].

Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için malzemenin yüzey özelliklerinin irdelenmesi gerekmektedir. En mükemmel şekilde parlatılmış yüzeyler dahi mikroskopik ölçüde tepe ve çukurlardan oluşmuş düzensiz bir yapıya sahiptir. Malzeme yüzeyindeki atomlar, kuvvet alanlarını dengeleyen komşu atomlardan yoksun oldukları için yüzeyde dengelenmemiş bir kuvvet alanı oluşur. Bu kuvvet alanı düzensizliği, yüzey atomlarını çevreleyen akışkan atomlarının belli bölgelere çekmesine sebep olur. Benzer bir şekilde saf kristal yüzeyleri, kristal içindeki atomik yapının sebep olduğu değişken kuvvet alanlarına sahiptir. Bu tip yüzeylerde,

adsorplanan moleküllerin yoğunlaştığı etkin merkezler bulunmaktadır [42].

Tablo 2.1: Ticari olarak uygulanan adsorpsiyon işlemleri

Ayırma işlemi	Adsorplayıcı
<i>Gaz faz ayırma işlemleri</i>	
Normal parafinler, izo parafinler, aromatikler	Zeolit
N ₂ / O ₂	Zeolit
O ₂ / N ₂	Moleküler elek karbon
CO, CH ₄ , CO ₂ , N ₂ , A, NH ₃ / H ₂	Zeolit, aktif karbon
Aseton / baca gazı	Aktif karbon
C ₂ H ₄ / baca gazı	Aktif karbon
H ₂ O / etanol	Zeolit
<i>Gaz saflaştırma işlemleri</i>	
H ₂ O / olefin içeren doğal gaz, hava, sentez gazı, vb.	Silika, alumina, zeolit
CO ₂ / C ₂ H ₄ , doğal gaz, vb.	Zeolit
Organik maddeler / baca gazı	Aktif karbon, diğerleri
Kükürt bileşikleri / doğal gaz, hidrojen, LPG, vb.	Zeolit
Çözücüler / hava	Aktif karbon
Koku / hava	Aktif karbon
NO _x / N ₂	Zeolit
SO ₂ / baca gazı	Zeolit
Hg / klor-alkali hücre gazı	Zeolit
<i>Sıvı faz ayırma işlemleri</i>	
Normal parafinler, izo parafinler, aromatikler	Zeolit
p-Ksilen / o-ksilen, m-ksilen	Zeolit
Deterjanlarda kullanılan olefinler / parafinler	Zeolit
p-Dietilbenzen / izomer karışımı	Zeolit
Fruktoz / glukoz	Zeolit
<i>Sıvı saflaştırma işlemleri</i>	
H ₂ O / organik maddeler, oksijenlenmiş organik maddeler, klorlanmış organik maddeler, vb.	Silika, alumina, zeolit
Organik maddeler, oksijenlenmiş organik maddeler, klorlanmış organik maddeler, vb. / H ₂ O	Aktif karbon
Koku, tat / içme suyu	Aktif karbon
Kükürt bileşikleri / organik maddeler	Zeolit, diğerleri
Fermentasyon ürünleri / fermentasyon atıkları	Aktif karbon
Petrol bileşenlerinin, şeker çözeltilerinin, bitki yağlarının ağartılması	Aktif karbon

2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Faz arayüzeyinde yoğunlaşma benzeri zayıf bir etkileşim şeklindedir. Yükselen sıcaklıkla birlikte fiziksel adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyon ısısı düşüktür. Tersinirdir, desorplanma kolay gerçekleşir [40].

Fiziksel adsorpsiyon yoğunlaşma işlemi ile özdeşleştirilebilir. Akışkan moleküllerini katı yüzeye çeken kuvvetler görece zayıftır ve ekzotermik adsorpsiyon işlemi esnasında açığa çıkan ısı yaklaşık 0.5 ve 5 kcal / g mol aralığında olup yoğunlaşma ısısına denktir. Katı yüzey ve gaz molekülleri arasında denge çok hızlı oluşur ve enerji gereksinimi düşük olduğundan kolaylıkla tersinir yöne dönebilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde etkin olan kuvvetler zayıf olduğundan aktivasyon enerjisi genellikle 1 kcal / g mol'den daha düşüktür. Fiziksel adsorpsiyon, aktivasyon enerjilerini yeteri kadar düşürmesi mümkün olmadığından, görece kararlı moleküller arasındaki reaksiyonlarda katıların katalitik etkinliklerini açıklayamamaktadır. Atom ve serbest radikallerin katı yüzeyindeki reaksiyonlarında, aktivasyon enerjisinin seviyesi düşük olduğunda, fiziksel adsorpsiyon söz konusudur. Belli bir maddeye ait moleküllerin derişiminin katı yüzeyinde artması fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla gerçekleşir. Kemisorplanan bir reaktan ve fiziksel adsorpsiyona uğrayan ikinci bir reaktan arasında gerçekleşen katalitik bir reaksiyon söz konusu olduğunda bu mekanizma önem kazanmaktadır.

Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon miktarı hızla düşer, adsorplanan bileşenin kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ise oldukça düşüktür. Fiziksel adsorpsiyon yüzeyin doğal düzensizliklerine çok bağlı olmamakla birlikte genellikle yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Özellikle yoğunlaşma sıcaklığına yakın sıcaklıklarda, tek tabaka halinde katı yüzeyine tutunmuş moleküllerden ibaret değildir. Adsorplanan molekül tabakaları üst üste biriktikçe adsorpsiyon işlemi daha çok yoğunlaşma işlemine benzer. Fiziksel adsorpsiyon, çalışmaları katı katalizörün fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için gereken önemli verileri sağlar. Gözenekli katılardaki yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı fiziksel adsorpsiyon ölçümleri ile belirlenebilir [42].

2.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. İki faz arasında kimyasal bir bağ meydana gelir. Artan sıcaklıkla birlikte kimyasal adsorpsiyon da artar. Desorpsiyonu zordur [40].

Kemisorpsiyon sözkonusu olduğunda fiziksel adsorpsiyondan çok daha şiddetli kuvvetler rol oynamaktadır. Langmuir öncü çalışmasında adsorplanan moleküllerin katı yüzeyine, molekül içi atomlar arasında rastlanan valens kuvvetleri ile tutunduklarını göstermiştir. Bu teoriyi, 5 ile 100 kcal / g mol aralığında, kimyasal reaksiyon ısılarına yakın yüksek adsorpsiyon ısıları desteklemektedir [43]. Taylor, gaz moleküllerinin katı yüzeylerle bu şekilde tutunmalarını tanımlamak için kemisorpsiyon ismini önermiştir [44]. Yüksek adsorpsiyon ısısı kemisorplanmış moleküllerin fiziksel adsorpsiyona uğramış moleküllerden oldukça yüksek bir enerjiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu sebepten dolayı kemisorplanmış moleküller içeren reaksiyonlar için gereken aktivasyon enerjileri, gaz fazdaki moleküllerin reaksiyonları için gereken enerjilerden oldukça düşük olabilir. Kemisorpsiyon teorisi bu şekilde katı yüzeylerin katalitik etkilerinin açıklanması için bir temel oluşturmaktadır [42].

Kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla, Arrhenius denklemi ile hesaplanan sonlu aktivasyon enerjisine göre değişebilir. Bu durum aktiflenmiş kemisorpsiyon şeklinde tanımlanır. Aktivasyon enerjisi sıfıra yakın hesaplanacak şekilde çok hızlı gerçekleşen bir kemisorpsiyon durumu ise aktiflenmemiş kemisorpsiyon şeklinde tanımlanır ve bu duruma daha sık rastlanmaktadır. Genel mekanizma şu şekildedir: belirli katı – gaz çiftleri için başlangıç aktiflenmemiş kemisorpsiyon şeklindedir, takip eden aşama ise yavaş ve sıcaklığa bağlıdır (aktifleşmiş adsorpsiyon) [42].

Kemisorpsiyonun bir özelliği kemisorplanan madde miktarının yüzeyi tek molekül katmanı halinde kaplayacak miktarı aşmamasıdır. Molekülleri yüzeyde tutan valens kuvvetlerinin mesafe ile hızla sönümlenmesi kemisorpsiyonla ilgili böyle bir sınırlamaya sebep olmaktadır. Mesafe, bilinen kimyasal bağ uzunluklarını birkaç katına çıktığında valens kuvvetleri molekülleri yüzeyde tutamayacak kadar zayıflar. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon işlemleri Tablo 2.2'de karşılaştırılmaktadır [42].

Tablo 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [42]

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorplayan madde	Katıların tümü	Katıların bir kısmı
Adsorplanan madde	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar	Kimyasal olarak aktif olan gazların bir kısmı
Sıcaklık aralığı	Düşük sıcaklıklar	Genellikle yüksek sıcaklıklar
Adsorpsiyon ısı	Düşük	Yüksek, reaksiyon ısı mertebesinde
Hız, aktivasyon enerjisi	Çok hızlı, düşük enerjili	Aktiflenmemiş düşük, aktiflenmiş yüksek enerjili
Yüzeyi kaplama özelliği	Mümkün olduğu durumlarda çok katmanlı	Tek katmanlı
Tersinirlik	Yüksek oranda tersinir	Çoğu zaman tersinmez
Önemli kullanım alanı	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tespiti	Etkin merkez alanı ve yüzey reaksiyon kinetiğinin incelenmesi

2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Gözenekli bir katı kapalı bir kap içinde belirli bir derişime sahip bir çözelti veya belirli bir kısmi basınca sahip bir gaz halinde olan adsorplanacak akışkan ile temas haline getirildiğinde adsorplanan bileşen katı yüzeyinde toplanmaya başlar. Katı adsorbanın kütlede bir artış, akışkan derişiminde ise bir azalma olur. Bir süre sonra akışkan derişimi sabit bir değer alır ve buna bağlı olarak katı fazdaki kütle artışı da durur. Adsorplanan akışkan miktarı uygun bir hal denklemi yardımı ile hesaplanabilir. Katı üzerine adsorplanan akışkan miktarı; katı kütlesi m , sıcaklık T , akışkan derişimi c , kısmi basıncı p ve akışkan ve katının özelliklerine bağlıdır. Adsorplanan akışkan miktarı, n , mol akışkan / g katı cinsinden

$$n = f(p, T, \text{akışkan, katı}) \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Belirli bir akışkan ve katı için, sabit bir sıcaklıkta

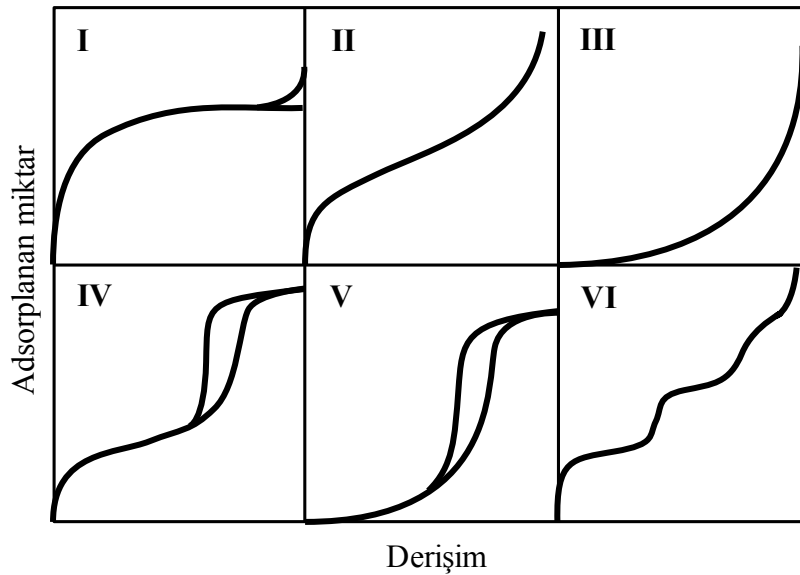
$$n = f(p)_{T, \text{akışkan, katı}} \quad (2.2)$$

şekline indirgenir. Eğer sıcaklık adsorplanan gazın kritik sıcaklığının altında ise

$$n = f(p/p^\circ)_{T, \text{akışkan, katı}} \quad (2.3)$$

ifadesi daha kullanışlı bir denklemdir. Burada p° , adsorplanan bileşenin yoğuşma buhar basıncıdır. (2.2) ve (2.3) ifadelerine adsorpsiyon izotermi adı verilir: sabit sıcaklıkta adsorplanan akışkan miktarı ve gaz fazdaki akışkan derişimi veya kısmi basınç arasındaki ilişkidir.

Literatürde çok çeşitli katılar üzerinde ölçülmüş onbinlerce kayıtlı adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Bununla birlikte fiziksel adsorpsiyon sonucu oluşan izotermelerin büyük bir çoğunluğu beş grupta incelenebilir. Brunauer, Deming, Deming ve Teller tarafından önerilmiş olan bu beş gruplu sınıflandırma BDDT şeklinde isimlendirilmekle birlikte BET (Brunauer, Emmet, Teller) ismi ile de anılmaktadır. Beş ana izoterm grubu Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Adsorpsiyon izotermi

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi Tip IV ve V izotermi histeresis döngüsüne sahiptir. Eğrinin alt kolu sisteme sürekli adsorpsiyon eklenerek, üst kolu ise sistemden sürekli adsorpsiyon çekerek elde edilmiştir. Tip VI izotermi kademeli izoterm olarak adlandırılır ve diğerlerine göre az rastlanmaktadır [45].

2.3.1. Tip I

Mikrogözenekli bir katıda (gözenek çapı birkaç molekül çapı genişliğinden fazla değil) komşu gözenek çeperlerinin potansiyel alanları çakışacak ve gaz molekülleriyle aralarındaki etkileşim enerjisi büyük ölçüde katlanacaktır. Bu durum, özellikle düşük bağıl basınç değerlerinde, izotermde adsorpsiyonun artması yönünde bir bozulmaya sebep olacaktır. Etkileşimin, oldukça düşük basınçlarda dahi, gözenekleri tamamen dolduracak miktarda adsorpsiyona sebep olacak kadar güçlü olduğuna dair hatırı sayılır deliller mevcuttur. Mikrogözenekli bir katıda adsorpsiyon Tip I izotermi oluşturacaktır.

Tip I izotermi bir neredeyse tamamen yatay ve $p/p^\circ = 1$ eksenini dik olarak kesen veya yoğuşma basıncına yaklaştıkça yukarı doğru kıvrılan bir düzlük ile karakterize edilir.

$$\frac{p/p^\circ}{n} = \frac{1}{cn_m} + \frac{p/p^\circ}{n_m} \quad (2.4)$$

Burada n mol cinsinden adsorplanan madde miktarı, n_m tek molekül katmanı kapasitesi, p adsorbatın buhar basıncı, p° adsorbatın yoğuşma buhar basıncıdır.

2.3.2. Tip II

Gazların gözeneksiz katılar üzerine fiziksel olarak adsorplanması sonucu oluşur. Belirli bir gaz molekülünün belirli bir katı üzerindeki Tip II izotermi kullanılarak katının tek molekül katmanı kapasitesi hesaplanabilir. Bu da katının özgül yüzeyinin hesaplanmasında kullanılır. BET denklemi,

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(p/p^\circ)}{(1-p/p^\circ)(1+c-1 p/p^\circ)} \quad (2.5)$$

(p/p°) 'a karşı (n/n_m) grafiği çizildiğinde c 'nin 2'den büyük değerleri için Tip II

izotermini verir. Burada n mol cinsinden adsorplanan madde miktarı, n_m tek molekül katmanı kapasitesi, p adsorbatın buhar basıncı, p° adsorbatın yoğuşma buhar basıncıdır ve c parametresi en yaygın şekilde

$$c = e^{(q_1 - q_2)/RT} \quad (2.6)$$

denklemleri ile ifade edilir.

2.3.3. Tip III

Gözeneksiz veya makrogözenekli katı ile zayıf etkileşimde olan bir gaz Tip III izoterminde sebep olur. Düşük bağıl basınçlardaki adsorban adsorbat arası zayıf etkileşim alımın az olmasına sebep olur. Ancak bir katman adsorplanmasının ardından adsorbat katmanı ile akışkan fazdaki adsorbat molekülleri arasındaki daha kuvvetli etkileşim alımın aniden yükselmesine sebep olur.

Tip III izotermi, BET denkleminin $c < 2$ değerleri için elde edilir. $c = 1$ için aşağıdaki basitleştirilmiş denklem elde edilir:

$$\frac{p/p^\circ}{n(1 - p/p^\circ)} = \frac{1}{n_m} \quad (2.7)$$

2.3.4. Tip IV

Gazların mezo-gözenekli katılar üzerinde fiziksel olarak adsorplanması sonucu oluşur. Mezo-gözenekli katıların gözenek yapıları üzerinde yapılan çalışmalar Tip IV izoterminin yorumlanmasıyla yakından ilgilidir. Önemli bir özelliği histeresis döngüsü içermesidir. Döngünün şeklinin adsorpsiyon sistemine göre değişmesine rağmen desorpsiyon kolundaki adsorplanan miktar, adsorpsiyon kolundaki mikardan her zaman daha yüksektir. Detaylı olarak incelenen ilk izoterm tipi olan Tip IV izotermi adsorpsiyon teorisine ve uygulamalarının geliştirilmesinde büyük rol oynamıştır. Kapiler yoğuşma teorisi yardımı ile türetilen denklem aşağıdaki gibidir.

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (2.8)$$

Burada p/p° , r_m eğriliğindeki sıvı yüzeyi ile denge halindeki buharın bağıl basıncı, γ yüzey gerilimi ve V_L molar hacimdir.

2.3.5. Tip V

Mezogözenekli veya mikrogözenekli katı ile zayıf etkileşimde olan bir gaz sonucu Tip V izoterm oluşur. Diğer özellikleri Tip III izotermi ile aynıdır.

2.3.6. Langmuir yaklaşımı

İzoterm denklemleri, adsorban yüzeyinin kaplanan oranının miktarı veya, kinetik incelemeler için daha kullanışlı olacak şekilde, yüzeyde adsorplanan gaz derişimi temel alınarak hesaplanabilir. Aşağıdaki varsayımlar çerçevesinde türetilmiştir.

- Tüm yüzey eşit ve tekdüze bir adsorpsiyon etkinliğine sahiptir, yüzey enerjisi tekdüzedir. Etkin adsorpsiyon merkezlerine sahip tekdüze olmayan bir adsorban yüzeyi durumunda, merkezlerin eşit etkinliğe sahip olduğu ve merkez dışında kalan alanın etkin olmadığı varsayılabilir veya tüm yüzey için ortalama bir etkinlik hesaplanıp kullanılabilir.
- Adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim ve adsorplanan miktarın adsorplanma hızına etkisi yoktur.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir ve her bir adsorplanan kompleks aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon kapasitesi yüzeyi tamamen kaplayacak tek molekül kalınlığında bir katman miktarından daha azdır.
- Katı yüzey ve gazdan oluşan bir sistemde gaz molekülleri sürekli olarak yüzeye çarpacak ve belli bir oranı yüzeye tutunacaktır. Ancak daha yüksek kinetik, dönme ve/veya titreşim enerjisine sahip moleküller sürekli olarak yüzeyi terkeder. Yüzeye çarpıp bir süre tutunan molekül miktarı ile yüzeyi terkeden molekül miktarı belli bir denge durumu oluşturacaktır.

Adsorpsiyon hızı r_a moleküllerin yüzeye çarpışma hızının r_c tutunan moleküllerinin kesrini temsil eden bir çarpan F ile çarpımına eşittir. Sabit bir sıcaklıkta çarpışma sayısı gazın basıncı p (veya derişimi) ile orantılı ve F kesri sabit olacaktır. Sonuç olarak çıplak yüzey birimi başına düşen adsorpsiyon hızı $r_c F$ olacaktır. Bu da, k , F kesrini ve r_c ile p arasındaki oranı içeren bir sabit olmak üzere kp' 'ye eşittir.

Adsorpsiyon yüzeyi tamamen kaplayacak tek moleköl kalınlığında bir katman miktarı ile sınırlanmış olduğundan yüzey iki parçaya bölünebilir. Adsorplanan moleküllerle kaplanmış yüzeyin toplam yüzeye olan oranını gösteren θ kesri ve kaplanmamış yüzeyin toplam yüzeye olan oranını gösteren $1-\theta$ kesri. Yalnızca kaplanmamış yüzeye çarpan moleküller adsorplanacağından, birim toplam yüzey başına düşen adsorplanma hızı, $1-\theta$ ile orantılı olacaktır.

$$r_a = kp(1-\theta) \quad (2.9)$$

Desorpsiyon hızı kaplanmış yüzey kesri ile orantılı olacaktır.

$$r_d = k' \theta \quad (2.10)$$

Denge halindeki adsorplanmış madde miktarı r_a ve r_d ifadelerinin eşitlenip θ için çözülmesiyle elde edilir. Langmuir izotermi olarak adlandırılan sonuç aşağıdaki gibidir.

$$\theta = \frac{kp}{k' + kp} = \frac{Kp}{1 + Kp} = \frac{v}{v_m} \quad (2.11)$$

Burada $K=k/k'$ adsorpsiyon denge sabitidir ve (basıncı)⁻¹ birimine sahiptir. Adsorplanan madde miktarı yüzeyi tamamen kaplayacak tek moleköl kalınlığında bir katman miktarından az olduğundan θ kesri adsorplanan gaz hacmi v ile orantılıdır. Dolayısıyla (2.11) denklemini adsorplanan hacim ile gaz basıncı arasındaki ilişkiyi $\theta = v/v_m$ şeklinde göstermektedir. v_m , yüzeyi tamamen kaplayacak tek moleköl kalınlığında bir katman şeklinde ifade edilen tüm etkin bölgelerin kaplanması

durumdaki adsorplanan gaz hacmini göstermektedir.

(2.11) denklemi, derişim cinsinden yazıldığı hali ile gram adsorban başına adsorplanan gaz molü olarak ifade edilen adsorplanan derişim kavramı \hat{C} 'nin kullanılmasıyla elde edilir. Eğer \hat{C}_m adsorban üzerindeki yüzeyi tamamen kaplayacak tek moleköl kalınlığında bir katman miktarına karşı gelen derişimi ifade ediyorsa, mol/(s)(g adsorban) birimine sahip adsorpsiyon hızı (2.9) denklemine benzeyen

$$r_a = k_c C_g (\hat{C}_m - \hat{C}) \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir. Burada k_c adsorbanın hız sabiti, C_g gaz karışımındaki adsorplanan bileşenin derişimidir. Benzer bir şekilde (2.10) denklemi

$$r_a = k'_c \hat{C} \quad (2.13)$$

şekline dönüşür. Denge halinde (2.12) ve (2.13)'te verilen hızlar birbirine eşittir.

$$\hat{C} = \frac{K_c \hat{C}_m C_g}{1 + K_c C_g} \quad (2.14)$$

Burada denge sabiti K_c , k_c/k'_c 'ye eşittir ve (derişim)⁻¹, mol gram başına santimetre birimine sahiptir. $\hat{C}/\hat{C}_m = \theta$ ve $C_g p$ ile orantılı olduğundan (2.14), (2.11)'e benzeyen aşağıdaki şekilde de yazılabilir.

$$\theta = \frac{K_c C_g}{1 + K_c C_g} \quad (2.15)$$

2.4. Adsorpsiyon Isıları

(2.14) denkleminin aşağıda verilen doğrusal biçimde ifadesi çok düşük akışkan derişimlerinde tüm izotermlere uymaktadır.

$$\hat{C} = (K_c \hat{C}_m) C_g \quad (2.16)$$

Ancak yalnızca I numaralı eğri tüm derişimlerde Langmuir izotermine uymaktadır. Langmuir izoterminden sapmalar büyük bir oranda eşit etkinliğe sahip olmayan adsorpsiyon merkezleri merkezler arası etkileşimlerin var olmasından kaynaklanmaktadır. Langmuir izotermi ile ilgili varsayımların sabit adsorpsiyon ısı sonucunu getireceği sanılabilir. Langmuir izoterminin, adsorpsiyon ısı ΔH_a değeri θ 'dan bağımsız olduğu varsayılarak türetilmesi olasıdır. Adsorpsiyon ısı adsorpsiyon denge verisinden türetilir. Öncelikle Clusius-Clapeyron denklemi, gaz fazdaki karışım ve adsorplanan bileşenden oluşan çift fazlı sisteme uygulandığında

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\theta} = \frac{\Delta H_a}{T(V - V_a)} \quad (2.17)$$

denklemi elde edilir. Burada V ve V_a adsorplanan bileşenin sırasıyla gaz fazdaki ve adsorplanmış haldeki molar hacmidir. Adsorplanan hacim ihmal edilip V için ideal gaz varsayımı yapıldığında

$$\left[\frac{d(\ln p)}{dT} \right]_{\theta} = \frac{\Delta H_a}{R_g T^2} \quad (2.18)$$

denklemi elde edilir. Bu denklem yalnızca adsorplanan bileşenin yüzeydeki derişiminin sabit olduğu durumlarda kullanılabilir, aksi takdirde Clausius-Clapeyron eşitliği geçerli olmayacaktır. Değişik sıcaklıklar için adsorpsiyon denge verilerine erişilebildiği durumlarda sabit θ için p - T eğrilerinin eğimleri (2.18) denkleminde ΔH_a 'nın hesaplanması için kullanılabilir.

Temkin izotermi Langmuir izoterminden adsorpsiyon ısısının artan θ ile doğrusal olarak düştüğü varsayımı kullanılarak türetilir.

$$\theta = k_1 \ln k_2 p \quad (2.19)$$

Burada k_1 ve k_2 sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

Freundlich izotermi, ΔH_a 'nın θ ile logaritmik bir azalma gösterdiği varsayımı ile türetilir.

$$\Delta H_a = - \Delta H_0 \ln \theta \quad (2.20)$$

İzoterm denklemleri aşağıdaki şekildedir:

$$\theta = c(p)^{1/n} \quad (2.21)$$

Burada n 1'den büyük bir değere sahiptir. Bu esnekliği sonucunda Freundlich izotermi daha geniş bir derişim aralığındaki deneysel verilerle uyum göstermektedir.

Bu bilgilerin ışığında iki önemli sonuca ulaşılmaktadır. Freundlich izotermi, diğer izoterm tiplerinden farklı olarak genel ampirik bir izoterm olarak düşünülebilir ve uygun sadeleştirmelerle Langmuir veya Temkin izotermine indirgenebilir. Langmuir veya Temkin izotermilerinin tüm θ aralığındaki veriye uyum göstermesi beklenemez.

2.5. Adsorpsiyon Hızları

Gaz moleküllerinin bir katı yüzeyine çarpma hızları birim zamanda birim alana çarpan molekül sayısı cinsinden aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$r_{col} = \frac{p}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (2.22)$$

Adsorpsiyon ile sonuçlanan çarpmaların oranı, bir başka deyişle yapışma oranı s ile ifade edilirse adsorpsiyon hızı aşağıdaki şekilde bulunur:

$$r_a = \frac{sp}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (2.23)$$

BÖLÜM 3. KLİNOPTİLOLİT

Klinoptilolit doğal bir zeolit türüdür. Zeolit terimi ilk olarak 1756'da İsveçli mineralojist Cronstedt tarafından, stilbit mineralinin ısıtıldığında buhar açığa çıkarması üzerine kullanılmıştır. Zeolit kelimesi Yunanca'da kaynayan taş anlamına gelmektedir. Zeolitler TO_4 düzgündörtüyüzlüsünden oluşan bir kristal yapısına sahiptir. Burada T, Si veya Al olabilir. Zeolit kafes yapısının genel formülü xM_2/nO xAl_2O_3 $ySiO_2$ zH_2O şeklindedir. Kafes yapısı, düzgündörtüyüzlü Al iyonlarının sayısına eşit net bir negatif yüke sahiptir. Negatif yük, uygun sayıda M ile gösterilen katyonla dengelenir. Bu katyonlar yapıdaki gözeneklerde konumlanırlar ve uygun bir tuz çözeltisi kullanılarak değiştirilebilirler. Zeolit yapısındaki su, aluminosilikat kafes yapısına zarar vermeyecek şekilde ısıtılarak uzaklaştırılabilir.

3.1. Klinoptilolit Yapısı

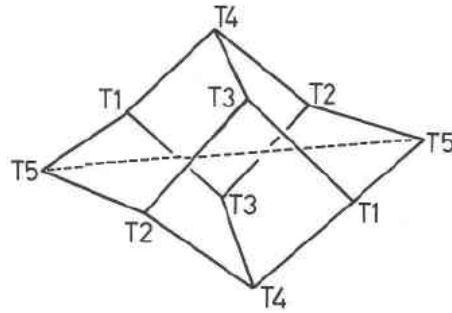
Kolloidal boyuttaki bir klinoptilolit tanesinin yüzey yükü negatif olmasının sebepleri:

- Kristal yapıdaki Si^{4+} iyonları yerine Al^{3+} iyonlarının girmesi
- Boyut küçültme işlemi sırasında tanecik yüzeyindeki Si-O-Si bağlarının kırılması
- Kristal yapı hataları (dislokasyon v.b.)
- Kristal yapıda açıkta bulunan OH^- iyonları

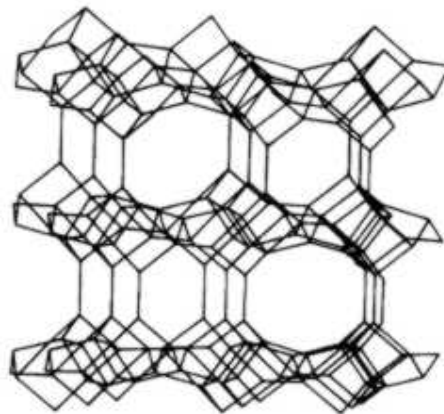
şeklinde sıralanabilir [46, 47].

Klinoptilolit minerali höylandit minerali ile fiziksel ve kimyasal açıdan çok yakın benzerliğe sahiptir. Dolayısıyla bir doğal zeolit mineralinin klinoptilolit veya höylandit olduğu aşağıdaki şartlarla belirlenir:

- Klinoptilolit mineralinin birim hücresindeki sodyum ve potasyum iyonlarının toplamı kalsiyum iyonlarının sayısından fazladır [48].
- $(Na+K) / (Na+K+Mg+Ca)$ oranı 0.5'ten büyükse höylandit, küçük ise klinoptilolittir [49].
- $(Na+K) / (Mg+Ca)$ oranı 0.69'dan büyük ise klinoptilolit küçük ise höylandittir [50].
- Birim hücredeki Si/Al oranı 4'den büyük ise klinoptilolit küçük ise höylandittir [51].
- Si/Al oranı 4.59'den büyük ise klinoptilolit küçük ise höylandittir [50, 52].
- Klinoptilolit 800 °C'ye kadar kararlılığını korurken, höylandit 350 °C civarında faz dönüşümüne uğramaktadır [53, 54].



Şekil 3.1. Klinoptilolit kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkaları



Şekil 3.2. Klinoptilolit kristal yapısı

3.2. Kristal Yapısı ve Katyonların Yerleşimi

Klinoptilolit birim hücre formülü bir görüşe göre $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ [46], bir diğer görüşe göre ise $(\text{Na,K})_6[\text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72}].20\text{H}_2\text{O}$ 'dur [55]. İki formül arasındaki fark yapıdaki su molekülü miktarıdır. Klinoptilolit 7 gruba ayrılan zeolit türleri içinde yedincisi olan höylendit (kompleks 4-4-1) grubuna dahil bir doğal zeolit mineralidir. Yapıda sodyumdan başka en çok bulunan katyonlar Ca, K ve Mg'dur. Kristal yapıda temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 düzgündörtüyüzlüleri birleşerek ikincil yapı birimi (SBU) olarak ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturur (Şekil 3.1). Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesi ile sekizli (8 adet TO_4 düzgündörtüyüzlü içeren) ve onlu (10 adet TO_4 düzgündörtüyüzlü içeren) halkalardan oluşan iki boyutlu gözenek sistemleri meydana gelir ve böylece klinoptilolit kristal yapısı Şekil 3.2'de görüldüğü şekilde tamamlanmış olur. Merkle ve Slaughter [56] ile Alberti [57] Şekil 3.2'de model görüntüsü verilen klinoptilolit kanal yapılarının yön ve boyutlarını tanımlamışlardır. Buna göre onlu halkalı A kanalı ve sekizli halkalı B kanalı birbirlerine ve c eksenine paraleldir, sekizli halkalı C kanalı ise a eksenine paralel ve A ve B kanalları ile kesişmektedir. Kristal yapıdaki toplam boşluk hacmi %34, Si/Al oranı ise 2.7-5.3 arasındadır [46, 58]. Yapıda yer alan her bir AlO_4 düzgündörtüyüzlüsü bünyeye negatif bir yük kazandırır ve bu negatiflik kanallara yerleşen bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenir [59, 60]. Şekilde görüldüğü üzere klinoptilolit yapısında M1, M2, M3 ve M4 olarak ifade edilen farklı katyon konumları bulunmaktadır. Burada c eksenine paralel A kanalında M1 pozisyonunda yer alan katyon 5 su molekülü ve 2 T oksijeni ile çevrilidir. Yine c eksenine paralel B kanalında M2 pozisyonundaki katyon ise yine 5 su molekülü ve 2 T oksijeni ile koordine olmuştur. A ve B kanalları ile C kanalının kesişiminde bulunan M1 ve M2 pozisyonları K iyonundan daha küçük çaplı olan Na^+ ve Ca^{++} iyonları tarafından işgal edilirler. M3 pozisyonu ise K^+ tarafından işgal edilmekte ve a eksenine paralel olan C kanalının merkezinde olup 6 oksijen atomu ve 3 su molekülü ile çevrilidir. A kanalının simetri merkezinde bulunan M4 konumu ise diğer konumlara göre işgal edilme olasılığı daha düşük olmakla birlikte Mg iyonu tarafından işgal edilmektedir ve 6 su molekülü ile çevrilidir.

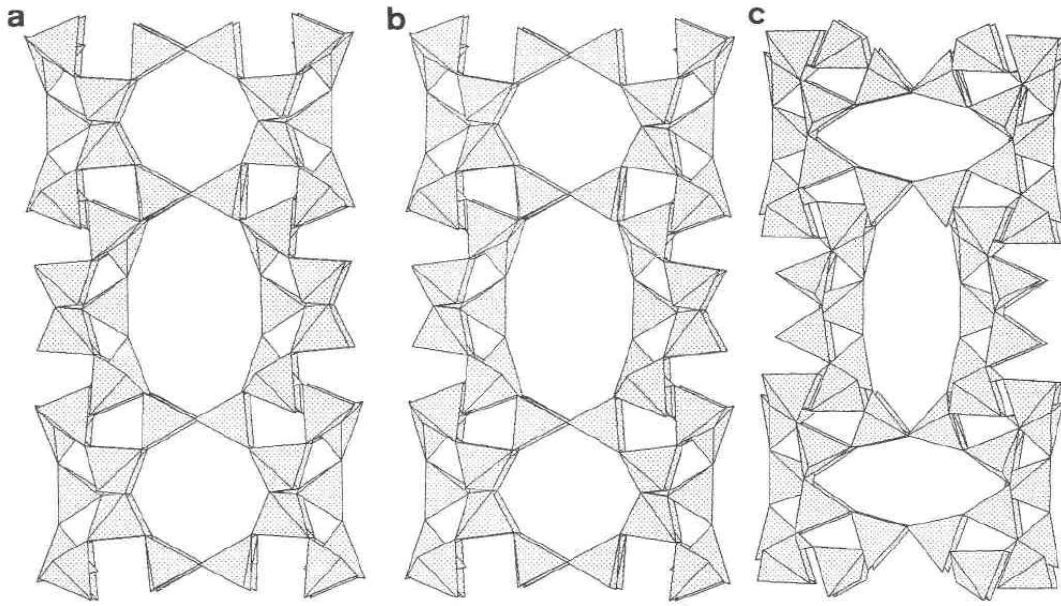
3.3. Kristalografik ve Optik Özellikleri

Klinoptilolit birim hücre parametreleri $(\text{Na,K})_6[\text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ formülü için $a=17.62 \text{ \AA}$, $b=17.91 \text{ \AA}$, $c=7.39 \text{ \AA}$ ve $\beta=116.267^\circ$ olup monoklinik sistemde kristallenir. 010 düzleminde mükemmel dilimlenme özelliğine sahiptir. Mohs sertliği 3.5-4 civarında olup renksiz veya biriket kırmızısı rengindedir [55].

3.4. Termal Özellikleri

Klinoptilolit bünyesinde bulunabilen su oranı en fazla %27'ye kadar çıkmaktadır [61]. Bu su molekülleri yapıda üç tipte bulunabilir. Birinci tip su molekülleri tane yüzeylerindeki yüzey sularıdır ki bunlar $75 \text{ }^\circ\text{C}$ civarında ortamdan uzaklaşmaktadır. Diğerleri ise zayıf bağlı zeolitik su ve sıkı bağlı zeolitik su molekülleri [62, 63]. Zayıf bağlı zeolitik su molekülleri onlu halkalı A kanalındaki M1 konumunda yer alan Na^+ iyonuna bağlı su molekülleri ve $175 \text{ }^\circ\text{C}$ civarında yapıdan uzaklaşır. Kuvvetli bağlı olanlar ise sekizli halkalı B kanalındaki M2 konumunda yer alan Ca iyonuna bağlı su molekülleri ile yine sekizli halkalı C kanalındaki M3 konumunda yer alan K iyonuna bağlı su molekülleri. Kuvvetli bağlı bu su moleküllerinin büyük bir kısmı $300 \text{ }^\circ\text{C}$ civarında yapıdan uzaldaqmaktadır [64].

Klinoptilolit bünyesinden suyun uzaklaştırılması ile birim hücredeki hacim azalması katyon tipine bağlı olarak %1.6-8.4 arasında değişmektedir [65]. En küçük hacim azalması ise potasyumlu klinoptilolitte meydana gelmektedir. Isıl işlem sonucu klinoptilolitte meydana gelen hacimsel değişim Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere doğal halde daha geniş olan kanal açıklıkları su moleküllerinin yapıdan uzaklaşmasıyla yassılaşımaktadır. Klinoptilolit kristal yapısı bu küçük değişimlerin haricinde $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir.



Şekil 3.3. Farklı dehidrasyon derecelerindeki klinoptilolitin düzgün dörtyüzlü yapısında oluşan bozulmalar (a) doğal numune, (b) susuz numune (c) ısıl bozulmaya uğramış numune

3.5. Kimyasal Sentezi

Klinoptilolitin sentezlenmesi konusundaki ilk çalışmada LiOH, Al(OH)₃ ve Silika jel 7.9 pH değerinde, 250 - 300 °C ve 625 - 1350 psi basınçta 2 - 5 gün boyunca karıştırılarak yüksek saflıkta klinoptilolit elde edilmiştir [66, 67, 68].

3.6. Asit ve Isıl İşlem İle Aktivasyonu

Asitle aktivasyon işlemi iki farklı amaçla gerçekleştirilmektedir. Birincisi klinoptilolit bünyesinde bulunan ve iyon değiştirme kapasitesine etkisi olmayan asitle uzaklaştırılabilecek safsızlıkları uzaklaştırılarak adsorplama kabiliyetini artırmak, ikincisi yüksek normalitede asit çözeltileriyle muamele ederek dealüminasyonu sağlayıp yüksek silikalı moleküler elek özelliğine sahip zeolitler elde etmektir. Isıl aktivasyon işleminin amacı ise klinoptilolitin adsorban özelliğini artırmaktır.

Asitle muamele işleminde asit çözeltisinin normalitesinin değişimi yapıdaki Si/Al oranını doğrudan etkilemekte ve her bir normalite değerine göre yapıda az veya çok bir dealüminasyon olayı gerçekleşmektedir [54]. Dealüminasyon nedeniyle de

yapıdaki değişebilir katyon miktarı azalmakta ve dolayısıyla iyon değiştirme kapasitesi azalmaktadır. Bu sebeple klinoptilolit iyon değiştirme alanındaki uygulamalarında asitle ön muamelede seçilecek normalite değerinin dealüminasyona yol açmaması istenir.

Isıl aktivasyon işlemi ise genellikle 100 - 350 °C arasında gerçekleştirilmektedir [64, 69]. 300 °C civarında klinoptilolit kanallarında yer alan su moleküllerinin büyük bir kısmı yapıdan uzaklaşmaktadır. Isıl işlem ile bir taraftan kanallardaki etkin gözenek çapını küçülten su molekülleri yapıdan uzaklaştırılarak klinoptilolit adsorban özelliği artırılırken diğer taraftan da kanallardaki katyonların yerlerinin değişmesine neden olmakta ve bu nedenle de özellikle kanalların kesiştiği yerlerde etkin gözenek çapı azaltılarak molekül geçişleri engellenebilmektedir [70].

3.7. Uygulama Alanları

Klinoptilolit mineralinin kullanım alanları mineralin kendisinde varolan üç temel özelliğine dayanmaktadır. Bunlar önem sırasına göre; iyon değiştirme özelliği, adsorptif özelliği, moleküler elek özelliği ve katalitik özelliğidir. Bu özelliklere göre değişik uygulama alanları Tablo 3.1'de özetlenmiştir [71].

Tablo 3.1. Klinoptilolitin kullanım alanları

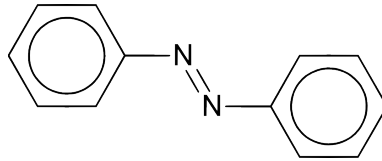
İŞLEM	MEKANİZMA
<i>Çevre kirliliğinin kontrolünde:</i>	
Nükleer atıkdaki Cs, Sr ve Rb gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılmasında	İyon değiştirme
Sanayi atıksularından Pb, Cu, Zn, Cd ve Hg gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında	İyon değiştirme
Şehir atıksularından ve içme sularından, toksik etkiye sahip amonyumun (NH ₄ ⁺) uzaklaştırılmasında	İyon değiştirme
Hava kirliliğine yol açan SO ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ S, NH ₃ ve NO vb. gazların tutulmasında	Adsorpsiyon
Çevreye boşaltılan petrol ve yağ ürünlerinin temizlenmesinde	Adsorpsiyon
Kapalı mekanlarda kötü kokuların giderilmesinde	Adsorpsiyon
Su sertliğinin düşürülmesi ve içme suyu kalitesinin yükseltilmesinde	İyon değiştirme
<i>Enerji sektöründe:</i>	
Doğal gazların saflaştırılmasında ve kurutulmasında	Adsorpsiyon
Isı deposu olarak	Adsorpsiyon
Oksijen üretiminde	Adsorpsiyon
Kömür gazlaştırma işleminde	Adsorpsiyon
CH ₄ / N ₂ ve N ₂ / H ₂ gibi endüstriyel gaz karışımlarının ayrılmasında	Adsorpsiyon
<i>Tarım ve hayvancılıkta:</i>	
Gübre katkı maddesi olarak	
Hayvan yemi katkı maddesi olarak	
Balık üretim çiftliklerinde havuzların temizlenerek yeterli oksijen sağlanmasında	Adsorpsiyon
Hayvan ağıllarındaki kötü kokuların giderilmesinde	Adsorpsiyon
Tarım topraklarındaki fazla suların alınarak toprağın ıslah edilmesinde	Adsorpsiyon
Tarım topraklarının pH dengesinin sağlanmasında	
Tarım ilaçları için taşıyıcı madde olarak	
Kedi toprağı olarak	Adsorpsiyon
<i>Diğer:</i>	
Kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak	
Hidrometalurji tesislerinde atık sularındaki ağır metallerin geri kazanılmasında	
Madencilikte uranyum yataklarının araştırılmasında	
İnşaat sektöründe hafif yapı elemanı olarak	
Tıp alanında diyaliz sıvılarının rejenerasyonunda	Adsorpsiyon
Florid içerikli diş macunlarında parlaticı madde olarak	

BÖLÜM 4. BOYARMADDELER

Herhangi bir boyama yöntemiyle tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanılan organik kimyasal bileşiklere boyarmadde adı verilir. Boyarmaddeler renkli olma ve elyaf ile birleşebilme özelliğine sahiptirler [72]. Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar:

4.1. Azo Boyarmaddeler

Azo boyarmaddelerin kromofor grup olarak azo grubunu (-N=N-) içerirler. Sayıları diğer bütün boyarmadde çeşitlerindeki toplam boyarmadde sayısına yakın olmakla birlikte birlikte hepsi sentetik olarak elde edilebilir.. Azo boyarmaddelerin bir çoğu yün, pamuk, ipek, keteni boyamaktadır. Bu tip boyarmaddeler en basit azo bileşiği olan azobenzen türemektedirler. Boyarmadde özelliğine sahip olabilmesi için azobenzende bulunan kromofor grubunun yanısıra amino, oksi, substitue amino veya substitue oksi gibi oksokrom grupları da konjuge bir konumda barındırması gerekmektedir.

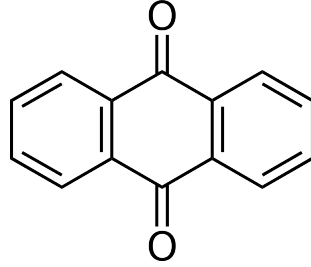


Şekil 5.1. Azobenzen

4.2. Antrakinon Boyarmaddeleri

Bu sınıftaki boyarmaddeler antrakinondan türemişlerdir. Basit yapıda olanları oksokrom grup olarak -OH grupları ihtiva ederler. Başlıca mordan boyarmaddeleri olmakla birlikte, sulfon asiti grubu içeren asitli antrakinon boyarmaddeleri ile

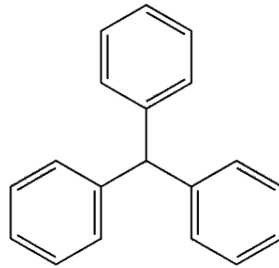
indantren, benzatron gibi yüksek moleküllü antrakinin boyarmaddeleri bulunmaktadır.



Şekil 5.2. Antrakinin

4.3. Di- tri- Arilmetan Boyarmaddeleri

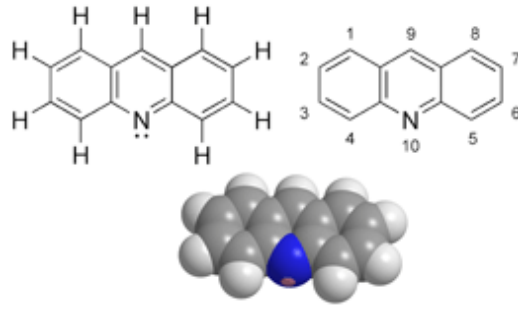
En önemli kısmı trifenilmetandan türemekle birlikte trifenilmetan türevi olmayanlar da bulunmaktadır. Trifenilmetan boyarmaddeleri oksokrom olarak $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHC_6H_5$, $-OH$, $-OCH_3$ gruplarını içerirler.



Şekil 5.3: Trifenilmetan

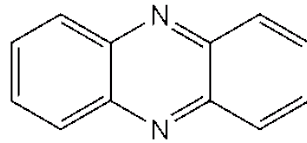
4.4. Akridin Fenazin Boyarmaddeler

Ksanten boyarmaddelerinde bulunan oksijen köprüsüne benzer bir şekilde akridin boyarmaddelerinde azot köprüsü bulunmaktadır. Bazik karakterlidirler. Tanninle mordanlanmış pamuk ve diğer bitkisel elyafi sarı, portakal, kırmızı ve kahverengine boyarlar. Bir kısmı ise sağlık bilimlerinde antiseptik olarak kullanılan bileşiklerdir.



Şekil 5.4. Akridin

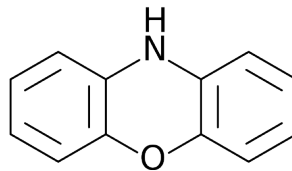
Fenazin boyarmaddeleri indaminlerle yakından ilgilidirler, indaminlerin aminlerle reaksiyonları sonucu elde edilirler. Bununla birlikte anilinlerin yükseltgenmesi ile de elde edilirler. Başlıca tanninlenmiş pamuk boyacılığında kullanılan bazik özellikte boyarmaddelerdir. Yapısına sülfon asiti eklenerek elde edilen ve yünlü mensucatin boyanmasında kullanılan asit özellikli fenazin boyarmaddeleri de bulunmaktadır.



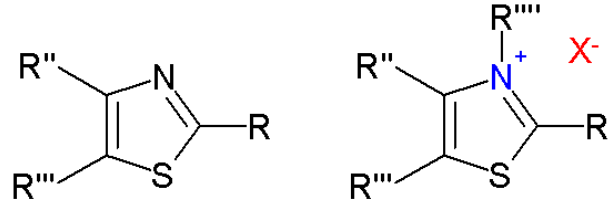
Şekil 5.5: Fenazin

4.5. Oksazin Tiazin Tiazol Boyarmaddeleri

Oksazin boyarmaddeleri iki aril halkasının orto konumundan bir azot ve bir oksijen köprüsüyle bağlanmasından oluşan fenoksazin molekülünden türerler. Tiazin boyarmaddelerinde iki aril halkası orto konumlarından bir azot ve bir de kükürt köprüsüyle birbirine bağlanmıştır.



Şekil 5.6: Fenoksazin



Şekil 5.7. Tiazol

4.6. İndigoid Boyarmaddeler

İndigoid boyarmaddeler, indoksil grubu içeren bileşiklerdir ve bu sınıfın en eski ve önemli üyesi olan indigodan türerler.

BÖLÜM 5. LİTERATÜR ÖZETİ

Boyarmadde uzaklaştırılması için adsorban hammaddesi olarak alunit kullanılmıştır. Alunit kalsine edilerek Acid Blue 40 ve Acid Yellow 17 boyarmaddelerinin uzaklaştırılmasında granül aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, parçacık boyutu, pH, çalkalama süresi ve başlangıç derişimi parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin Langmuir ve Freundlich izotermine ve birinci mertebe adsorpsiyon hızı ifadesine uymaktadır. Hız sabiti; Acid Blue 40 ve Acid Yellow 17 için kalsine alunit kullanıldığında sırasıyla 7.65×10^{-2} ve 5.74×10^{-2} min^{-1} olarak, granül aktif karbon kullanıldığında ise 8.41×10^{-2} ve 10.04×10^{-2} min^{-1} olarak hesaplanmıştır. Denge adsorpsiyon kapasiteleri ise Acid Blue 40 için 212.8 mg boyarmadde / g kalsine alunit ve 57.47 mg boyarmadde / g granül aktif karbon, Acid Yellow 17 için ise 151.5 mg boyarmadde / g kalsine alunit ve 133.3 mg boyarmadde / g granül aktif karbon olarak belirlenmiştir. Sonuçlar kalsine alunitin asit boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında en etkili adsorban olduğunu göstermektedir.

Boyarmadde çözeltileri, destile deiyonize su kullanılarak 75 mg/L derişiminde hazırlanmıştır. Uygun kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için 100 mL boyarmadde çözeltisi, 1 g değişik sıcaklıklarda kalsine edilmiş alunit katıldıktan sonra 60 dakika süreyle 200 devir/dakika çalkalama hızında çalkalanmıştır. Uygun sıcaklığın belirlenmesinin ardından aynı işlem uygun kalsinasyon süresinin belirlenmesi için tekrarlanmıştır. Renk ölçümlerinin öncesinde boyarmadde çözeltileri 1.25 μm fiber glass filtreden geçirilmiştir. N_2 adsorpsiyon izotermine dayanarak BET yüzey alanları belirlenmiştir. pH denemeleri 100 mL boyarmadde çözeltisine 1 g adsorban katıldıktan sonra 30 dakika süreyle çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. pH değerleri 0.5 ile 10 arasında, 1 N HCl ve 1 N NaOH kullanılarak ayarlanmış ve her bir pH değeri için ölçüm yapılmıştır. Adsorban katılmaksızın pH değişiminin boyarmadde çözeltisi

üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı, süresi, parçacık boyu ve pH parametrelerinin en uygun değerleri belirlendikten sonra temas süresi çalışmaları, 100 mL boyarmadde çözeltisi içine 1 g adsorban katıldıktan sonra boyarmadde uzaklaştırması durup denge haline ulaşılan kadar yürütülmüştür. İzoterm çalışmaları derişimleri 25 ile 200 mg/L aralığında değişen 100 mL hacmindeki çözeltilere eklenen adsorbanlar için denge süresine kadar yürütülmüştür [73].

Malaşit yeşilinin bentonit üzerinde adsorplanması, temas süresi, başlangıç pH değeri ve başlangıç boyarmadde derişimi parametreleri ile incelenmiştir. Denge derişimine kadar olan aralıkta, uzaklaştırılan malaşit yeşili miktarı, temas süresi ve başlangıç boyarmadde derişiminin artması ile artmaktadır. pH'ın 3 ile 11 arasındaki değerlerinde, adsorpsiyon kapasitesi değişen pH'dan bağımsızdır. Hız sabiti, denge adsorpsiyon kapasitesi ve belirleme katsayıları hesaplanmış ve işlemin sözde ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu gösterilmiştir. Deneysel izoterm verileri analiz edilmiş, işlemin Langmuir izotermine uyduğu gösterilmiştir. ΔH° , ΔS° ve ΔG° termodinamik parametreleri hesaplanmış ve Langmuir izoterminden faydalanılarak, işlenen çözelti hacmine düşen farklı adsorban kütlesi oranları için tek kademeli kesikli bir adsorplayıcı tasarlanmıştır [74].

Tekstil endüstrisinde kullanılan metal kompleks boyarmaddelerin tekstil banyosu atıksularından adsorplanması için çam talaşı kullanılmıştır. Adsorban parçacık boyutu, pH, adsorban miktarı temas süresi ve başlangıç boyarmadde derişimi parametreleri incelenmiştir. pH'ın asidik bölgede olmasının adsorpsiyonu olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Denge haline 120 dakikada ulaşılmıştır. Denge verileri Langmuir izotermine uygundur. Tek katman adsorpsiyon kapasiteleri Metal Complex Blue ve Metal Complex Yellow için sırasıyla 280.3 ve 398.8 mg boyarmadde / g adsorban olarak belirlenmiştir. Sonuçlar çam talaşının sulu çözeltilerden metal kompleks boyarmaddeleri uzaklaştırmak için aktif karbona kıyasla düşük maliyetli bir alternatif oluşturduğunu göstermektedir [75].

Tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyarmaddelerin tekstil banyosu atıksularından adsorplanması için alunit kullanılmıştır. Reactive Blue 114, Reactive Yellow 64 ve Reactive Red 124 boyarmaddelerinin kalsine edilmiş alunit ile

adsorpsiyonunun kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, parçacık boyutu, pH, çalkalama süresi, boyarmadde derişimi parametreleri incelenmiştir. Reactive Blue 114 adsorpsiyonu asidik pH değerlerinde, diğer iki boyarmaddenin adsorpsiyonu ise bazik pH değerlerine artmaktadır. Denge verileri Langmuir izotermine uymaktadır. Adsorpsiyon kapasiteleri, Reactive Blue 114, Reactive Yellow 64 ve Reactive Red 124 boyarmaddeleri için sırasıyla 170.7, 236 ve 153 mg boyarmadde / g kalsine edilmiş alunit olarak belirlenmiştir. Hız sabitleri hesaplanmış ve deneysel verilerin ikinci mertebe kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Hız belirleyen adımın kütle taşınımı değil kemisorpsiyon olduğunu göstermektedir [76].

Tek bileşen sorpsiyon sistemlerinde, Metal Complex Blue ve Metal Complex Yellow metal kompleks boyarmaddeleri çam talaşı kullanılarak sulu çözeltilerden uzaklaştırılması çalışılmıştır. Sorpsiyon mekanizması ve hız belirleyici adımın tespiti için deneysel verilere sözde birinci ve ikinci mertebe denklemleri, parçacık içi difüzyon denklemi ve Elovich denklemi uygulanmıştır. Dört modelin kinetik analizi parçacık boyutu ve talaş kütlesi pH ve başlangıç boyarmadde derişimi değişkenleri kullanılarak incelenmiştir. Dört modele ait sabitler hesaplanmış ve deneysel verileri en iyi temsil eden modelin belirlenmesi için belirleme katsayıları da hesaplanmıştır. Deneysel verilere en iyi uyan modelin sözde ikinci mertebe denklem ve Elovich denklemi olduğu tespit edilmiştir [77].

Disperse Blue 56, Disperse Red 74 ve Disperse Yellow 119 dispers boyalarının alunit üzerinde sorpsiyonu, kimyasal sorpsiyon ve difüzyon sorpsiyon işlemlerini karşılaştırmak amacıyla sözde birinci ve ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon modelleri uygulanarak incelenmiştir. Sözde ikinci mertebe modeli deneysel verilerle yüksek bir ilintiye ulaşmıştır. Deneylerin başlangıcındaki uyumsuzluktan parçacık içi difüzyonun deneylerin ilk 30 dakikası boyunca sürdüğü görülmektedir. Sonuçlar dispers boyarmaddelerin alunit üzerine adsorplanmasının sözde ikinci mertebe kinetik modele uyduğunu ve parçacık içi difüzyonun hız belirleyen adım olduğunu göstermektedir. Hız sabiti, Denge sorpsiyon kapasitesi ve başlangıç sorpsiyon hızı, alunit parçacık boyutu, alunit miktarı, başlangıç boyarmadde derişimi ve çözelti pH'sının işlevi olarak hesaplanmıştır [78].

Bentonit üzerine metilen mavisinin kesikli sistemde adsorplanması çalışılmıştır. Deneysel veriler parçacıklar arası difüzyon, sözde birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerine göre incelenmiştir. Her bir model için kinetik parametreler, hız sabitleri denge adsorpsiyon kapasiteleri ve ilgili belirleme katsayıları hesaplanmış ve tartışılmıştır. Metilen mavisinin bentonit üzerindeki adsorpsiyon işleminin sözde ikinci mertebe kinetik modeline ve Langmuir izotermine uyduğu gösterilmiştir. Sözde ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği modeli temel alınarak iki kademeli bir kesikli adsorplayıcı tasarlanmıştır. Model, sabit bir adsorban kütlesi başına uzaklaştırılan metilen mavisi miktarı belirli bir değerin üzerine çıkacak şekilde toplam temas süresi en az olacak şekilde iyileştirilmiştir. İki kademeli adsorplayıcı tasarımı sonuçları, belirli bir miktar metilen mavisinin adsorplanması için gereken zamanın belirgin bir şekilde azaldığını göstermiştir. Yapılan tasarım özellikle düşük maliyetli adsorban ve adsorpsiyon sistemleri için, temas süresinin en aza indirilmesi öncelikli bir işletme ve tasarım kriteri olduğunda ve belirgin bir banyo atıksuyu miktarının mümkün olan en kısa sürede işlenmesi gerektiğinde uygulanabilir [79].

Kongo kırmızısının bentonit üzerine kesikli bir adsorplayıcıda adsorplanması incelenmiştir. Sözde birinci ve ikinci mertebe, Elovich ve parçacıklar arası difüzyon kinetik modelleri adsorpsiyon sistemine uygulanmıştır. Kinetik parametreler, hız sabitleri, denge adsorplama kapasiteleri ve belirleme katsayıları her bir model için ayrı ayrı hesaplanmış ve tartışılmıştır. Deneysel izoterm verileri Langmuir Freundlich ve Temkin denklemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Kongo kırmızısının bentonit üzerine adsorpsiyonunun sözde ikinci mertebe kinetik modeli ve Langmuir izotermi ile ifade edilebileceği gösterilmiştir. Langmuir izotermi kullanılarak değişik bentonit kütlesi başına işlenen banyo atıksuları için tek kademeli bir kesikli adsorplayıcı tasarlanmıştır [80].

Dispers boyarmaddelerin sulu çözeltilerden kalsine alunit üzerine adsorplanması incelenmiştir. Parçacık boyutu, adsorban kütlesi, başlangıç pH'sı ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. İncelenen Disperse Blue 56, Disperse Red 74 ve Disperse Yellow 119 boyarmaddeleri için asidik pH adsorpsiyonu artmaktadır. Deneysel veriler Langmuir izotermine uymaktadır. İzoterm parametreleri hesaplanmış ve adsorpsiyon kapasiteleri 498, 525

ve 500 mg boyarmadde / g kalsine alunit olacak şekilde belirlenmiştir. Langmuir izoterm denklemi temel alınarak tek kademeli bir adsorplayıcı tasarlanmıştır [81].

Doğal bir zeolit olan klinoptilolit, toluidin mavisi (TBO)'nin sulu çözeltiden adsorplanmasında kullanılmıştır. Başlangıç TBO derişimi, çözelti pH'ı, temas süresi ve parçacık boyutunun değişiminin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon verisi birinci ve ikinci merteye kinetik model denklemlerine göre analiz edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir Freundlich modellerine uydurulmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır [82].

Bazik boyarmaddeler olan metilen mavisi, kristal moru ve rodamin b, adsorban olarak MCM-22 kullanılarak sulu çözeltiden ayrılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi incelenmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır [83].

Klinoptilolit, kuartz ve mordenitten oluşan bir Avustralya doğal zeoliti sulu çözeltiden metilen mavisi ve rodamin b uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmış, adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve adsorpsiyon izoterm parametreleri tespit edilmiştir [84].

Bazik boyarmaddelerin granül aktif karbon ve doğal zeolit kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri kullanılarak izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Kinetik incelemelerde difüzyon modeli kullanılmıştır [85].

Sepiolitin, sık rastlanan kuarternen aminlerden dodecyl trimethyl ammonium bromide, hexadecyl trimethyl ammonium bromide ve primer bir amin olan dodecyl amine hydrochloride alım kapasitesinin belirlenmesi için sistematik bir dizi adsorpsiyon denemesi gerçekleştirilmiştir. İşlenmemiş, asitle aktiflenmiş ve ısıyla aktiflenmiş sepiolit ile gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon denemeleri sonucu belirgin iki bölge tespit edilmiştir. İlk aşamanın belirgin özelliği düşük bir hıza sahip olması ve amonyum ve magnezyum iyonları arasında bir iyon değiştirme işlemi ile gerçekleşiyor olmasıdır. İkinci aşama, Van der Waals kuvvetleri ve iyon değiştirme

işlemi ile açıklanan zincirler arası etkileşimlerle açıklanmaktadır. Aktivasyon sonrası yüzey alanındaki artışa rağmen adsorpsiyon miktarında bir artış gözlenmemektedir. Gözlenen farklılıklar sepiolit kristal yapısının kısmi olarak çökmesi, zeolit yapısındaki suyun uzaklaştırılması ve gözenek boyutu dağılımının işlemler sonucunda değişmesi ile açıklanmaktadır [86].

Tipik katyonik kuaterner amin yüzeyaktif maddeler olan dodesil trimetil amonyum bromür ve hekzadesil trimetil amonyum bromür, bir kil minerali olan sepiolit ile sudan adsorplanması bir seri deney ile incelenmiştir. Farklı şartlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon denemeleri sonucunda sepiolit katyonik yüzeyaktif madde alımının oldukça yüksek olduğu anlaşılmıştır. Katyonik yüzeyaktif maddelerin sepiolit üzerine adsorpsiyon işlemi iki ayrı bölgede incelenebilir. Birinci aşama, düzgün sekizyüzlü tabaka içindeki magnezyum iyonları ve amonyum iyonları arasında iyon değiştirme mekanizması ile düşük hızda gerçekleşmektedir. İkinci aşama Yüzeyaktif maddelerin karbon zincirleri arasındaki van der Waals etkileşimleri ve iyon değiştirme mekanizmasının birlikte işlemesi ile gerçekleşmektedir. Yüzeyaktif madde iyonlarının adsorban üzerindeki varlığı deney verileri ve termodinamik denklemlerin sonuçları ile belirlenmektedir [87].

Co(II) iyonlarının sulu sepiolit süspansiyonlarında adsorpsiyonu, aktifleme şartları, katı / sıvı oranı, pH ve sıcaklık parametreleri ile sistematik olarak incelenmiştir. Sonuçlar sepiolit kobalt alım mekanizmasını tanımlamak için analiz edilmiştir. Kobaltın çökmesinin gerçek adsorpsiyondan ayırt edilmesi için soyutlanma ve gerçek adsorpsiyon izotermi hesaplanmıştır. Ayrıca ilk kez sepiolit yapısında bulunan Mg(II)'nin salınması ile adsorplanan Co(II) arasında makul bir ilinti kurulmuştur. Sonuçların iyon değişimi mekanizmasıyla açıklandığı belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verileri değişik adsorpsiyon izoterm modellerine uydurularak adsorpsiyon serbest enerjisi, ısı ve entropisi gibi termodinamik değerler hesaplanmıştır. Termodinamik veriler Co(II) sepiolit üzerine adsorpsiyonunun entropik olarak sürüldüğü ve fiziksel adsorpsiyon ile açıklandığı belirlenmiştir [88].

Tekstil endüstrisi atıksuları büyük hacimlerde su kirlenmesine sebep olun

boyarmadde kimyasal maddeleri içermektedir. Çevreye salınmadan önce atıksudaki boyarmadde derişiminin düşürülmesi gerekmektedir. Everzol Black B, Everzol Yellow 3RS H/C, ve Everzol Red 3BS reaktif boyarmaddelerin sepiolit tarafından tutulma yeteneği araştırılmıştır. Sepiolitin adsorpsiyon deseninin oluşturulması için bir grup adsorpsiyon değişkeni incelenmiştir. İşlenme süresi, katı / sıvı oranı, pH, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri incelenmiştir. İşlenmiş ve işlenmemiş sepiolit örnekleri için farklı boyarmaddelerin adsorpsiyon izotermeleri hesaplanmıştır. Doğal sepiolit reaktif boyarmaddeleri adsorplama kapasitesi 0.1 ile 1 mg / g arası gibi düşük bir değerde olduğu belirlenmiştir. İşlenmiş ve işlenmemiş sepiolit değişik pH değerlerine karşı zeta potansiyeli dağılımları belirlenmiştir. İşlenmiş sepiolit kapasitesi işlenmemiş sepiolit kapasitesinin on katı olduğu tespit edilmiştir [89].

Reaktif boyarmaddelerin Gördes yöresi klinoptiloliti üzerine adsorpsiyonu bir dizi kesikli ve kolon deneyi yapılarak incelenmiştir. Laboratuar çalışmalarında Everzol Black, Everzol Red, Everzol Yellow boyarmaddeleri kullanılmıştır. İşlenmiş ve işlenmemiş zeolitin adsorpsiyon özellikleri sentetik atıksular hazırlanarak incelenmiştir. Kesikli ve kolon adsorpsiyon deneyleri sonucunda, işlenmemiş klinoptilolitin oldukça sınırlı olan adsorpsiyon kapasitesinin kuaterner aminler (HTAB) ile işlenmesi sonrasında önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Hidrofil olma özelliği reaktif boyarmadde alımı üzerinde büyük bir rol oynamaktadır [90].

Tekstil atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılması amacıyla Reactive Black 5, Red 239 ve Yellow 176 reaktif boyarmaddelerinin iki doğal mezoporöz mineral olan sepiolit ve zeolit üzerine adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir. İşlenmiş ve işlenmemiş sepiolit ve zeolit kullanılarak katı derişimi, temas süresi, boyarmadde derişimi değişkenlerini inceleyen bir dizi kesikli adsorpsiyon deneyi yürütülmüştür. İşlenmemiş sepiolit ve zeolit oldukça sınırlı olan adsorpsiyon kapasitelerinin kuaterner aminler ile işlenmelerinin ardından oldukça yükseldiği gözlenmiştir. Deneysel verilerin ışığında adsorpsiyon işleminin mekanizması aydınlatılmıştır [91].

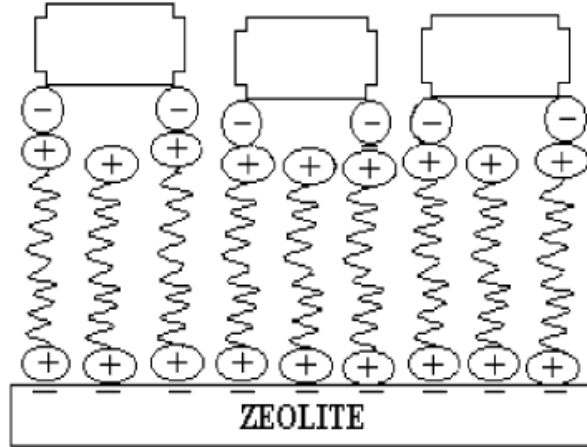
Asit ile aktiflenmiş sepiolit kolza yağından β -karoten uzaklaştırılmasındaki adsorpsiyon davranımı farklı sepiolit miktarı ve ağartma sıcaklıkları ile incelenmiştir.

Yağdaki β -karoten miktarı, 100 °C sıcaklık ve %1.5 sepiolit miktarı kullanılarak 42.3 mg / kg'dan 1.60 mg / kg'a kadar düşürülmüştür. β -karoten adsorpsiyonunun tanımlanması için Langmuir ve Freundlich modellerini içeren bir termodinamik analiz uygulanmıştır. Adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG°_{ads} 'nin negatif değerleri adsorpsiyonunun anındalığını gösterirken standart entropi ΔS°_{ads} 'deki değişimin daha yüksek değerlerinin adsorpsiyon entalpisi ΔH°_{ads} ile kıyaslanması tüm işlemin entropi farkı ile sürüldüğünü ve fiziksel bir işlem olduğunu ortaya çıkarmıştır. Asit ile aktiflenmiş sepiolit, yüzeyinde Lewis asidi özelliği gösteren aktif merkezler bulunduğunu belirtecek şekilde düşük asitlik ve düşük zeta potansiyeli değerleri göstermektedir. β -karoten moleküllerinin yapıya dahil olma mekanizması moleküler paketleme alanının hesaplanması ile incelenmiştir [92].

Türkiye Gördes bölgesinden elde edilen zeolit (klinoptilolit) tekstil atıksularının renksizlendirilmesi için düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılmıştır. Everzol Black, Everzol Red, Everzol Yellow reaktif boyarmaddelerinin zeolit üzerinde adsorpsiyonu bir dizi kesikli deney ile incelenmiştir. Deneyler katı madde derişimi, işleme süresi, ve başlangıç boyarmadde derişimi değerlerinin işlevi olarak yürütülmüştür. Reaktif boyarmaddelerin alınmasında hidrofob özelliğinin derecesi büyük önem taşımaktadır. Deney sonuçları doğal zeolititn çok sınırlı olan adsorplama kapasitesinin yüzeyin kuaterner aminlerle işlenmesi sonucunda büyük oranda arttığı gözlenmiştir. İşlenmiş zeolititn adsorpsiyon yoğunluğunun 2.9 ile 7.6 mg/g değerine kadar çıktığı gözlenmiştir [93].

Reaktif azo boyarmaddelerin uzaklaştırılması amacıyla zeolit yüzeyinin bir kuaterner amin olan hexadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) ile işlenmesi araştırılmıştır. CI Reactive Black 5, Red 239 ve Yellow 176 boyarmaddelerinin zeolit tarafından alınımının belirlenmesi için bir dizi adsorpsiyon deneyi yürütülmüştür. Deneyler sabit yataklı bir kolon içinde zeolititn HTAB ile işlenmesinin ardından aynı kolonda boyarmaddenin uzaklaştırılması şeklinde gerçekleşmiştir. Zeolit yüzeyinin işlenmesi, farklı şartlarda boyutsuz atıksu derişimine (C/C_0) karşı zaman veya yatak hacmi eğrileri oluşturularak iyileştirilmiştir. İyileştirme işlemlerinin sonucunda en iyi sonuç, 3 g/L HTAB çözeltisinin 0.025 L/min debi ile beslenmesi ile elde edilmiştir. Boyarmaddeler arasında siyah boyarmaddenin en iyi tutulma oranına sahip olduğu

belirlenmiştir. Bu, zeolit yüzeyinin HTAB ile işleme yöntemine bağlı olan boyarmadde molekülü ile hidrofob / hidrofil eşleşmesi ile açıklanmaktadır. HTAB kaplanması ile ilgili hesaplar sonucunda, Şekil 5.1'de gösterilen çift katman kaplanmanın boyarmadde uzaklaştırılması bakımından en etkili sonucu verdiği belirlenmiştir [94].



Şekil 5.1. Klinoptilolit, HTAB ve boyarmadde etkileşimi [91]

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kullanılan Malzeme ve Hammaddeler

6.1.1. Adsorban

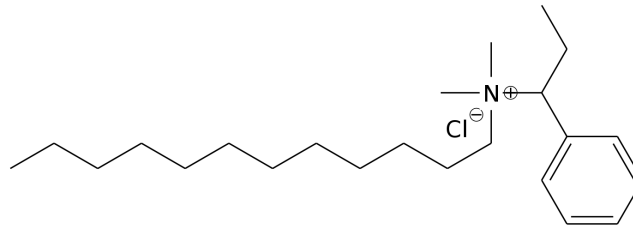
Adsorban olarak Manisa Gördes yöresinden elde edilen klinoptilolit minerali kullanılmıştır. XRF analizi sonucu elde edilen kimyasal bileşimi Tablo 6.1'de verilmiştir. Micromeritics FlowSorb II-2300 cihazı ile yapılmış olan BET yüzey alanı ölçümü sonucunda yüzey alanı 48.75 m²/g olarak belirlenmiştir. Yüzey alanı ölçümleri klinoptilolit'in gözeneklerindeki su moleküllerinin klinoptilolit'in 450 °C'de 4.5 saat ısıtılması sonucu uçurulduktan sonra gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.1. Klinoptilolit numunesinin kimyasal analiz verileri

Bileşen	İçerik(%)
SiO ₂	75.84
Al ₂ O ₃	11.32
Na ₂ O	0.18
MgO	0.71
P ₂ O ₅	0.01
K ₂ O	3.76
CaO	2.12
TiO ₂	0.08
MnO	0.01
Fe ₂ O ₃	0.93
kayıp	5.04

6.1.2. Yüzeyaktif madde

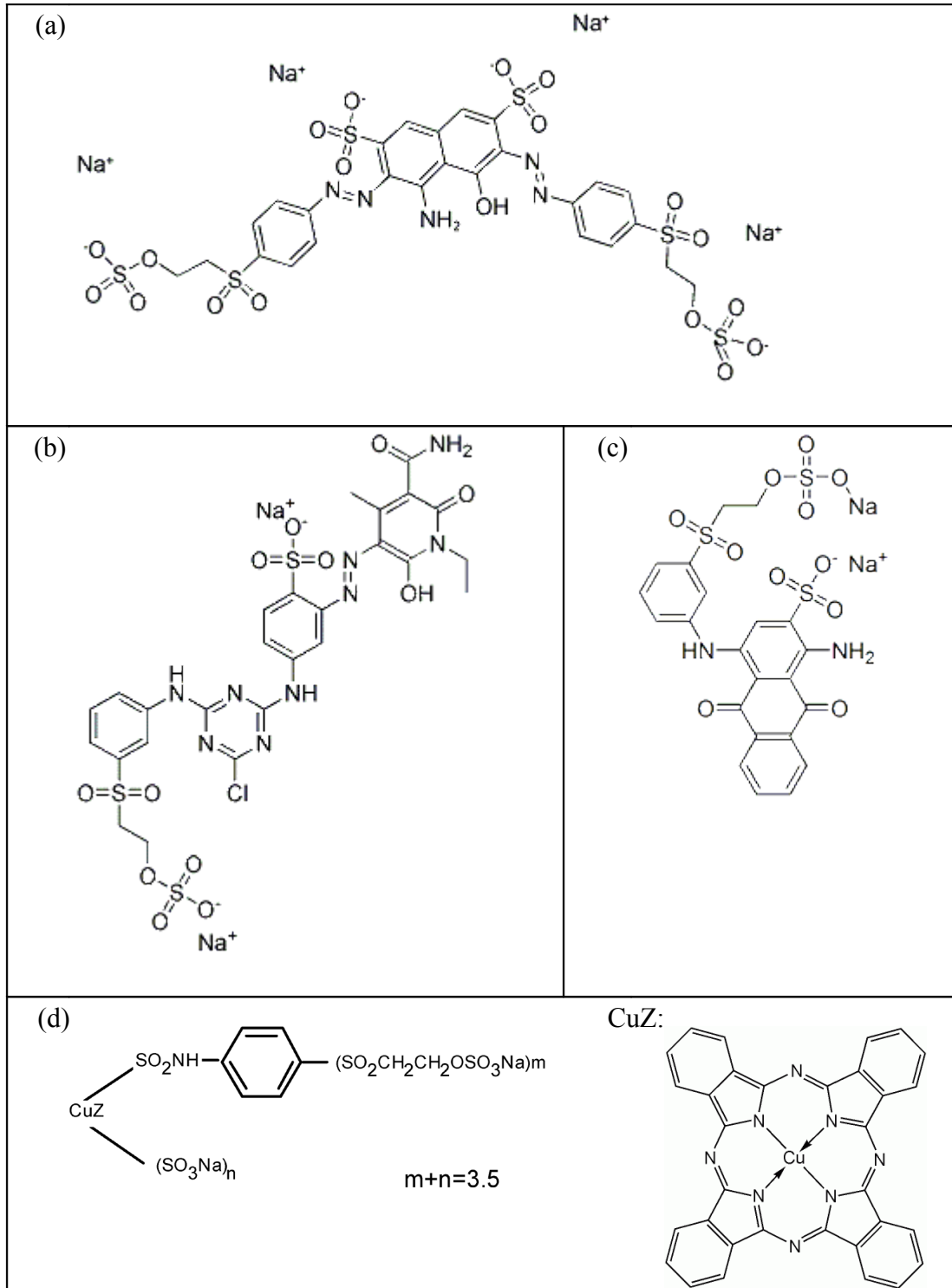
Klinoptilolit bir kuaterner amonyum yüzeyaktif madde ile işlenerek negatif yüzey yükünün adsorpsiyon üzerindeki olumsuz etkileri giderilmiştir. Klinoptilolit yüzey yükünün değiştirilmesi amacıyla, 12 karbon uzunluğunda alifatik bir zincir içeren dodesil dimetil etil benzil amonyum klorür kullanılmıştır. Molekül kütlesi: 368.046 g/mol olan yüzeyaktif madde ticari olarak dezenfektan karışımlarında kullanılmaktadır. Kısaca YAM12 olarak anılacak olan yüzeyaktif maddenin kimyasal formülü Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Dodesil dimetil etil benzil amonyum klorür

6.1.3. Boyarmaddeler

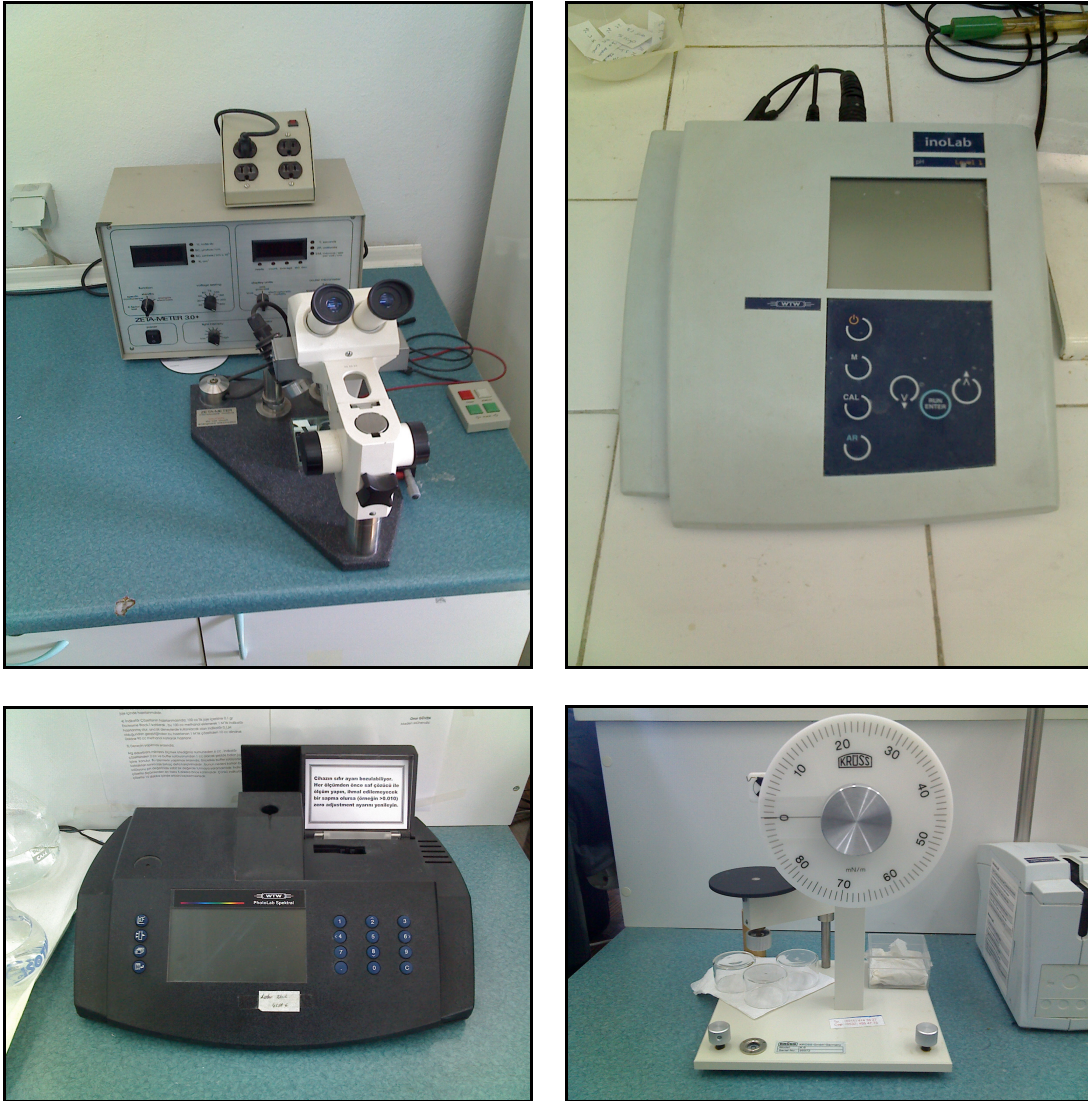
Boyarmadde olarak ticari isimleri Chemazol Black B (C. I. Reactive Black 5), Chemazol Blue KNR (C. I. Reactive Blue 19), Chemazol Turquoise G (C. I. Reactive Turquoise Blue 21), Chemazol Yellow 4GL (C. I. Reactive Yellow 186) olan reaktif azo boyarmaddeler kullanılacaktır. Yukarıda belirtilen boyarmaddeler metin boyunca sırasıyla RB5, RB19, RTB21 ve RY186 olarak anılacaktır. Kullanılan boyarmaddelerin kimyasal formülleri Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Deneylerde adsorbat olarak kullanılan boyarmaddeler; (a) Chemazol Black B, (b) Chemazol Yellow 4GL, (c) Chemazol Blue KNR, (d) Chemazol Turquoise G

6.1.4. Laboratuarda kullanılan cihazlar

Deneysel çalışmalar esnasında yapılan analizlerde UV-VIS ölçümleri WTW PhotoLab Spectral, pH ölçümleri WTW inoLab pH Level 1, Zeta potansiyeli ölçümleri Zeta-Meter 3.0+, Yüzey gerilimi ölçümleri Krüss K. G. 95572, UV ölçümleri Shimadzu UV-1208 UV-VIS Spectrophotometer cihazları ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3. Analizlerde kullanılan cihazlar (Sol üst: Zeta-Meter 3.0+, sağ üst: WTW inoLab pH Level 1, sol alt: WTW PhotoLab Spectral, sağ alt: Krüss K. G. 95572)

Deneysel çalışmalar sırasında mekanik çalkalayıcı olarak Edmund Bühler 7400 Tübingen KL 2, sıcaklık kontrollü mekanik çalkalayıcı olarak Lab-Line Shak-R-Bath, santrifüj ayırıcı olarak Hettich Zentrifügen Universal 16 A cihazları kullanılmıştır (Şekil 6.4).

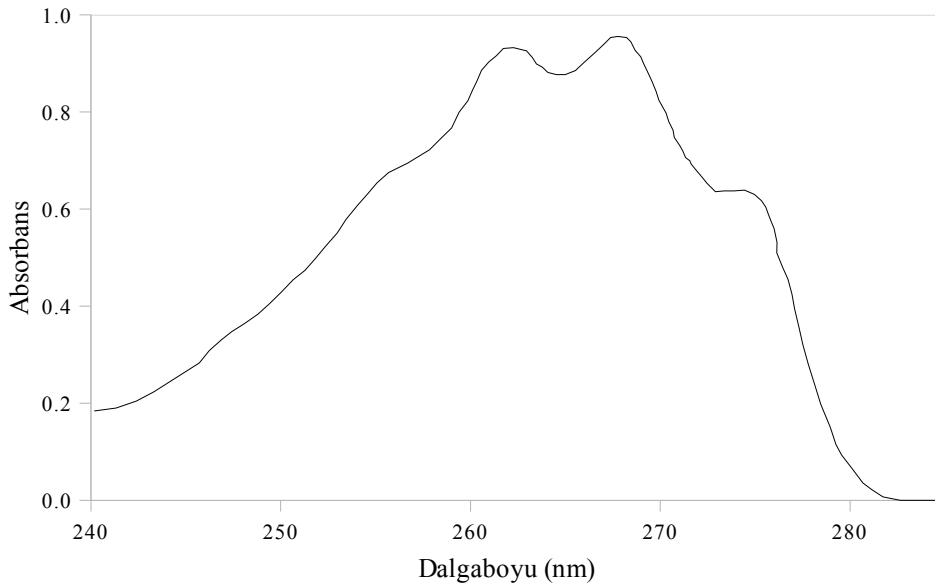


Şekil 6.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar. (Sol üst: Edmund Bühler 7400 Tübingen KL 2, sağ üst: Shak-R-Bath, alt: Hettich Zentrifügen Universal 16 A)

6.2. Adsorbannın Yüzeyaktif Madde İle İşlenmesi

6.2.1. YAM12 derişiminin belirlenmesi

Kullanılan yüzeyaktif maddenin açık yapısal formülü incelendiğinde bir adet benzen halkası içerdiği görülmektedir. Bu özellik sulu çözeltideki derişimin nicel olarak UV ölçümü ile belirlenebileceğini göstermektedir. Shimadzu UV-1208 UV-VIS Spectrophotometer kullanılarak yapılan taramalı UV ölçüm sonuçları Şekil 6.3'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, UV absorbansın 267 nm dalgaboyunda en yüksek tepe noktasına ulaştığı belirlenmiştir. Çözeltideki yüzeyaktif madde derişiminin belirlenmesi için bu dalgaboyundaki tepe noktasına ait genliğin sayısal değeri kullanılacaktır. Her bir derişim aralığı için kalibrasyon doğrusu yeniden oluşturulmuştur. Kalibrasyon verisi kümeleri ve kalibrasyon grafikleri Tablo 6.2 ve Şekil 6.4'de verilmiştir.



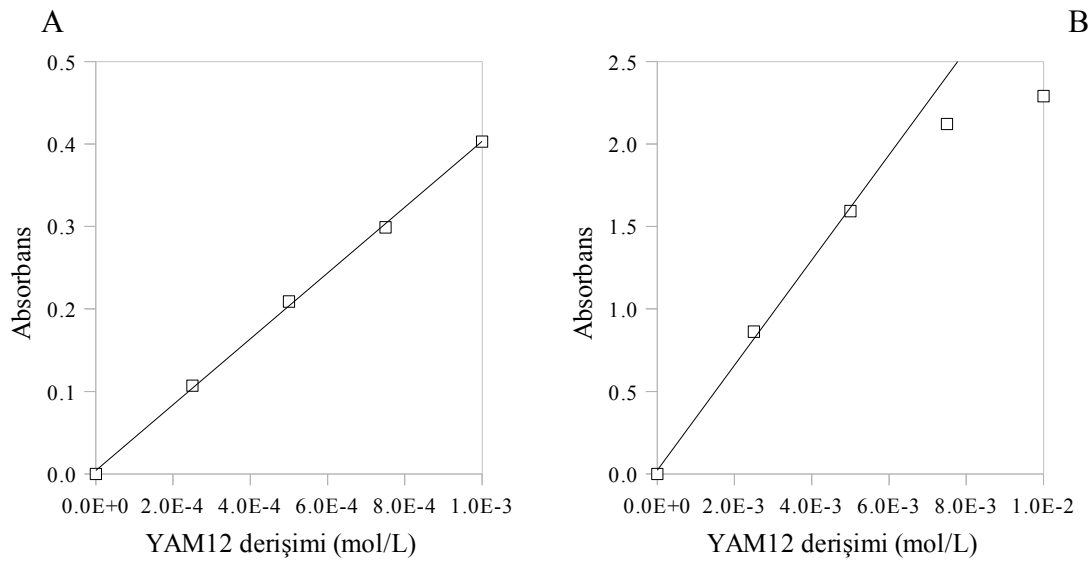
Şekil 6.5. Yüzeyaktif maddenin UV spektrum grafiği

UV ölçümlerinden derişim değerleri hesaplanırken uygun derişim aralığına ait grafiğin kullanılması önemlidir. Absorbansın 0.4'den düşük değerleri için Şekil 6.6 A'da verilen kalibrasyon grafiği; absorbansın 0.4 ve 1.5 arasındaki değerleri için ise Şekil 6.6 B'de verilen kalibrasyon grafiği kullanılmıştır. Absorbans değeri 1.5'dan

yüksek olduğunda ise kalibrasyon grafiği doğrusallıktan sapmaktadır. Bu durumda çözelti, absorbans değerinin 1.0'den düşük olduğu değerlere seyreltilerek derişim hesaplanmıştır.

Tablo 6.2. YAM12 derişiminin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon verileri

Derişim (mol/L)	UV Absorbans (267 nm)
1.0×10^{-2}	2.29
7.5×10^{-3}	2.12
5.0×10^{-3}	1.59
2.5×10^{-3}	0.86
1.0×10^{-3}	0.40
7.5×10^{-4}	0.30
5.0×10^{-4}	0.20
2.5×10^{-4}	0.11
0	0.00



Şekil 6.6. YAM12 derişimi UV kalibrasyon grafikleri: A. 0 ~ 10⁻³ M aralığı, B. 10⁻³ ~ 5x10⁻³ M aralığı

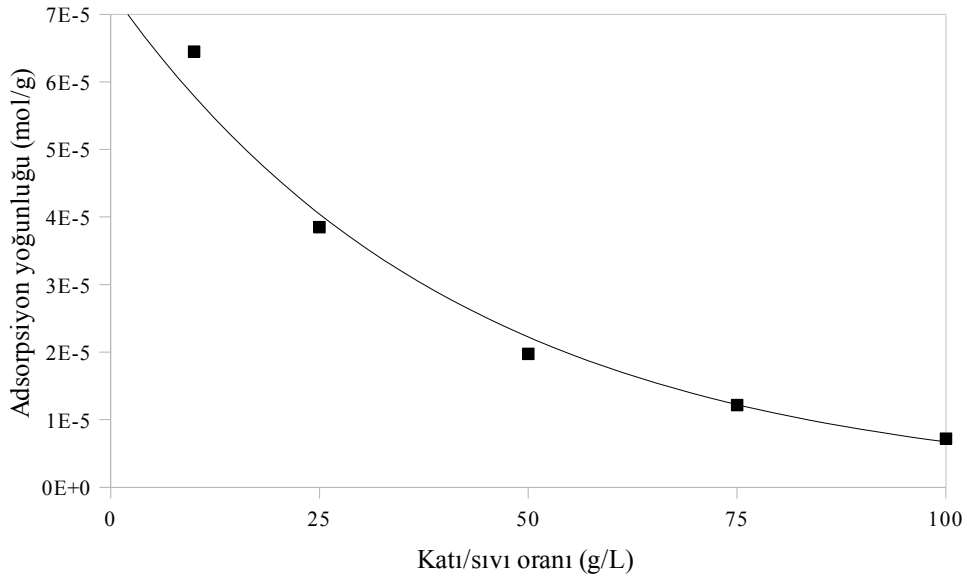
6.2.2. En uygun katı sıvı oranının belirlenmesi

En uygun katı-sıvı oranının belirlenmesi için başlangıç YAM12 derişimi 10⁻³ M, katı/sıvı oranı sırasıyla 10, 25, 50, 75, 100 g / L YAM12 çözeltisi olan 10'ar mL'lik 5 adet karışım hazırlanmış; 420 devir/dakika hızında 3 saat süreyle çalkalanmıştır. 3. saat sonundaki adsorpsiyon yoğunluğu değerleri sırasıyla Şekil 6.7'de verilmiştir.

Adsorpsiyon yoğunluğu kavramı birim klinoptilolit kütlesi başına adsorplanan YAM12 mol miktarı belirtmek için kullanılmaktadır ve

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_r)V}{1000m} \quad (6.1)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada Γ adsorpsiyon yoğunluğu, C_i başlangıç YAM derişimi, C_r ölçüm anında çözeltideki YAM12 derişimi, V çözelti hacmi, m adsorban kütlesidir.



Şekil 6.7. Değişik katı/sıvı oranları için 3 saat sonundaki adsorpsiyon yoğunlukları (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 10^{-3} mol/L, çözelti hacmi: 10 mL, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)

Şekil 6.7 incelendiğinde birim katı yüzeyi üzerinde adsorplanan YAM miktarı 50 g / L değerine kadar hızla azalmakta, bu değerden sonra ise doğrusala yakın bir bağıntı ile oldukça az bir düşme eğilimi sergilemektedir. Bu değerden sonra adsorpsiyon yoğunluğunda belirgin bir düşme olmadığı dikkate alınarak, en uygun katı/sıvı oranı 5 g / L çözelti olarak belirlenmiştir.

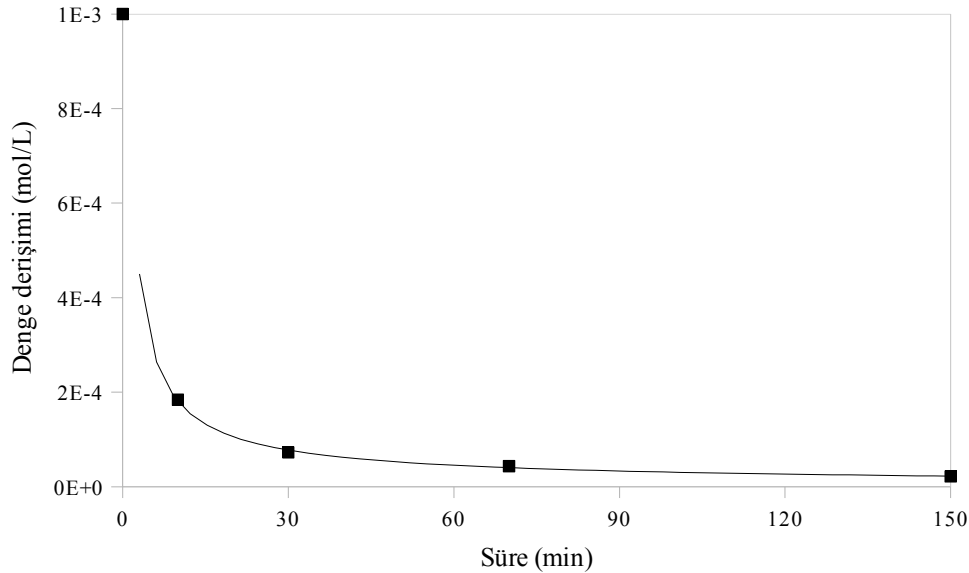
6.2.3. En uygun temas süresinin belirlenmesi

En uygun temas süresinin belirlenmesi için, yukarıda belirlenen en uygun katı sıvı

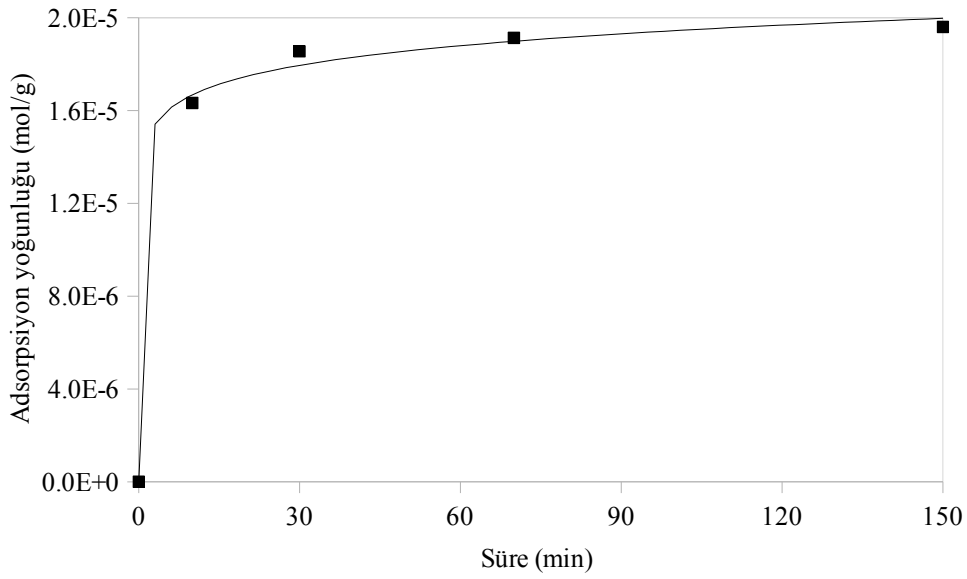
oranına uygun olarak, 0.5 g klinoptilolit 10^{-3} M'lık 10 mL YAM çözeltisi ile işlenmiş ve 10, 30, 70, 150'nci dakikalarda çözeltideki YAM12 derişimi ölçülerek adsorpsiyon yoğunluğu hesaplanmıştır. Zamana bağlı veriler Tablo 6.3'te görülmektedir. Çözeltideki YAM12 derişiminin zamanla değişimi Şekil 6.8'de, adsorpsiyon YAM 12 miktarının zamanla değişimi Şekil 6.9'da verilmiştir. Şekil 6.8 ve Şekil 6.9 incelendiğinde 30 dakikanın sonunda çözeltideki YAM'nin ortalama %92'sinden fazlası, 70 dakikanın sonunda ise ortalama %94'ünden fazlası klinoptilolit üzerine adsorplandığı görülmektedir. Dolayısıyla 1 saatlik bir işleme süresi uygun bir seçim olacaktır.

Tablo 6.3. Zamana karşı denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu verileri

Süre (min)	Denge derişimi (mol/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mol/g)
0	1.00×10^{-3}	0
10	1.84×10^{-4}	1.63×10^{-5}
30	7.26×10^{-5}	1.85×10^{-5}
70	4.36×10^{-5}	1.91×10^{-5}
150	2.18×10^{-5}	1.96×10^{-5}



Şekil 6.8. YAM12 adsorpsiyonu sırasında çözelti derişiminin zamanla değişimi (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 10^{-3} mol/L, çözelti hacmi: 10 mL, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, katı / sıvı oranı: 50 g/L)



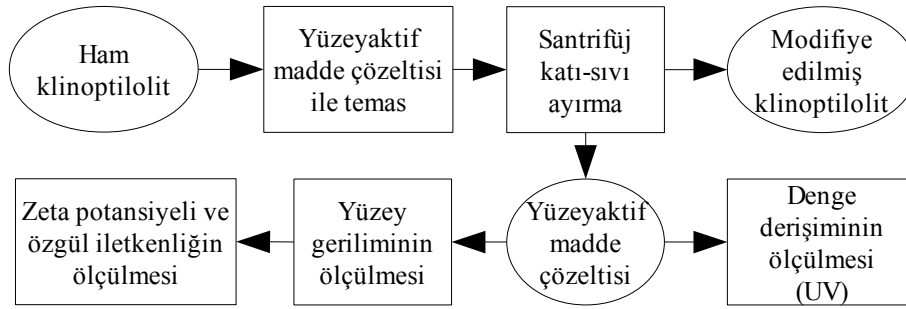
Şekil 6.9. YAM12 adsorpsiyonu sırasında adsorpsiyon yoğunluğunun zamanla değişimi (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 10^{-3} mol/L, çözelti hacmi: 10 mL, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, katı / sıvı oranı: 50 g/L)

6.2.4. En uygun başlangıç derişiminin belirlenmesi

En uygun başlangıç derişiminin belirlenmesi için adsorpsiyon izotermi hazırlanmış ve kritik misel derişimi hesaplanmıştır. 0.5 g klinoptilolit daha önce belirlenen en uygun katı sıvı oranında farklı YAM12 derişimlerine sahip çözeltiler ile daha önce belirlenen en uygun işleme süresinde işlenmiştir.

Derişimleri 10^{-1} ile 10^{-4} arasında değişen 50'şer mL'lik 15 adet çözelti hazırlanmış ve 50 g/L katı oranını sağlayacak şekilde üzerlerine 2.5 g klinoptilolit eklenmiştir. Klinoptilolit numunelerini içeren çözeltiler mekanik çalkalayıcıda 1 saat işlendikten sonra 15 dakika santrifüjlenerek katı parçacıkları sıvı fazdan ayrılmıştır. Daha sonra her bir numuneden 3.5 mL berrak çözelti UV ölçüm hücresine konulmuş ve UV absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon denklemleri kullanılarak çözelti derişimleri hesaplanmıştır. Absorbans değerleri kalibrasyon denklemlerinin doğrusal olmadığı bölgede ise doğrusal bölgeye gelene kadar çözelti saf suyla seyreltilmiştir. Ölçülen denge derişimi ve hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğu verileri Tablo 6.4'te, izoterm eğrisi Şekil 6.11'de görülmektedir.

Klinoptilolitın işlenmesi için en uygun YAM12 başlangıç derişimi, kritik misel derişiminden düşük ve zeta potansiyeli grafiğinin pozitif bölgesinde olmalıdır. Uygun YAM12 başlangıç derişimi aralığının belirlenmesinin ardından, belirlenen aralıkta bir dizi YAM12 başlangıç derişimi değerleri ile işlenerek gerçek boyarmadde adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Ham klinoptilolitın işlenmesinin akım şeması Şekil 6.10'da görülmektedir.

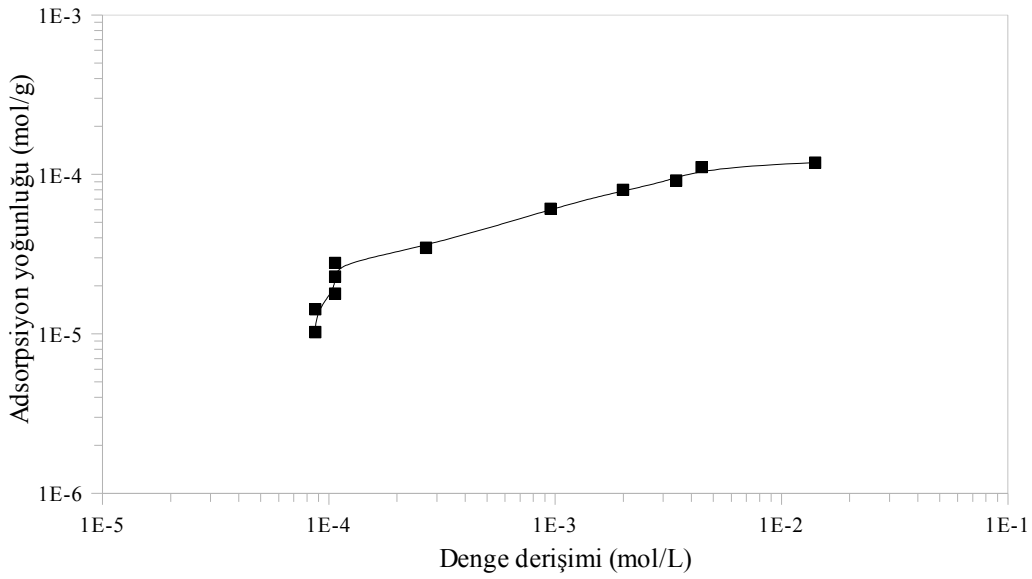


Şekil 6.10. Ham klinoptilolitın işlenmesinin akım şeması

Tablo 6.4. YAM12'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunun izoterm verileri

Başlangıç derişimi (mol/L)	Denge derişimi (mol/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mol/g)
6×10^{-4}	8.62×10^{-5}	1.03×10^{-5}
8×10^{-4}	8.62×10^{-5}	1.43×10^{-5}
1×10^{-3}	1.05×10^{-4}	1.79×10^{-5}
2×10^{-3}	2.66×10^{-4}	3.47×10^{-5}
4×10^{-3}	9.43×10^{-4}	6.11×10^{-5}
6×10^{-3}	1.98×10^{-3}	8.05×10^{-5}
8×10^{-3}	3.39×10^{-3}	9.21×10^{-5}
1×10^{-2}	4.40×10^{-3}	1.12×10^{-4}
2×10^{-2}	1.40×10^{-2}	1.21×10^{-4}

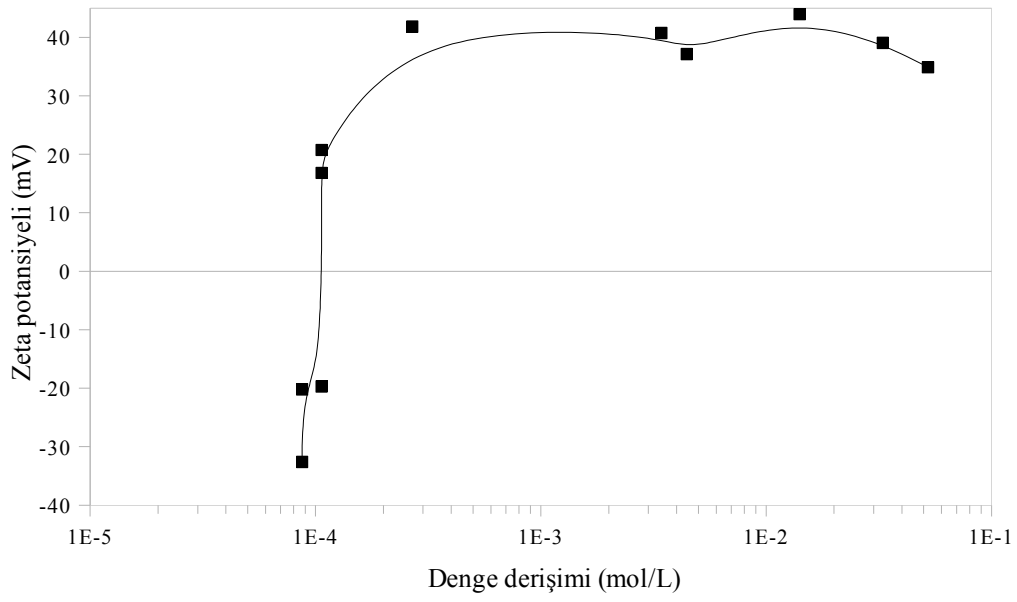
Kritik misel derişiminin hesaplanması için özgül iletkenlik ve yüzey gerilimi verilerinden yararlanılır. Özgül iletkenlik eğrisinin keskin bir şekilde yükseldiği ve yüzey gerilimi eğrisinin sabit bir şekilde devam ettiği nokta kritik misel derişimini ifade eden noktadır [71].



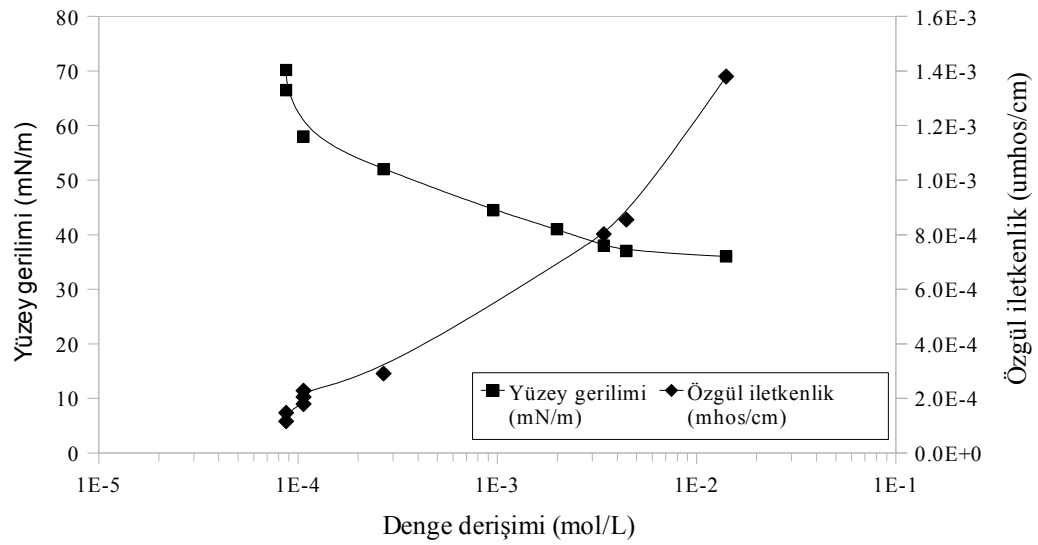
Şekil 6.11. YAM12'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunun izoterm eğrisi (sıcaklık: 298 K, çözelti hacmi: 10 mL, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, katı / sıvı oranı: 50 g/L, temas süresi: 1 saat)

Belirtilen analizler şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Her bir numuneden sırasıyla 25 mL berrak çözelti yüzey gerilimi ölçüm hücresine konulmuş ve yüzey gerilimi değerleri ölçülmüştür. Zeta potansiyeli ölçüm hücresine sırasıyla her bir numuneden yeteri kadar berrak çözelti konulmuş ve çöken katıdan bir miktar berrak çözelti üzerine eklenmiştir. Zeta potansiyeli ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Bu ölçümlerin sonucunda elde edilen grafikler Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'de verilmiştir.

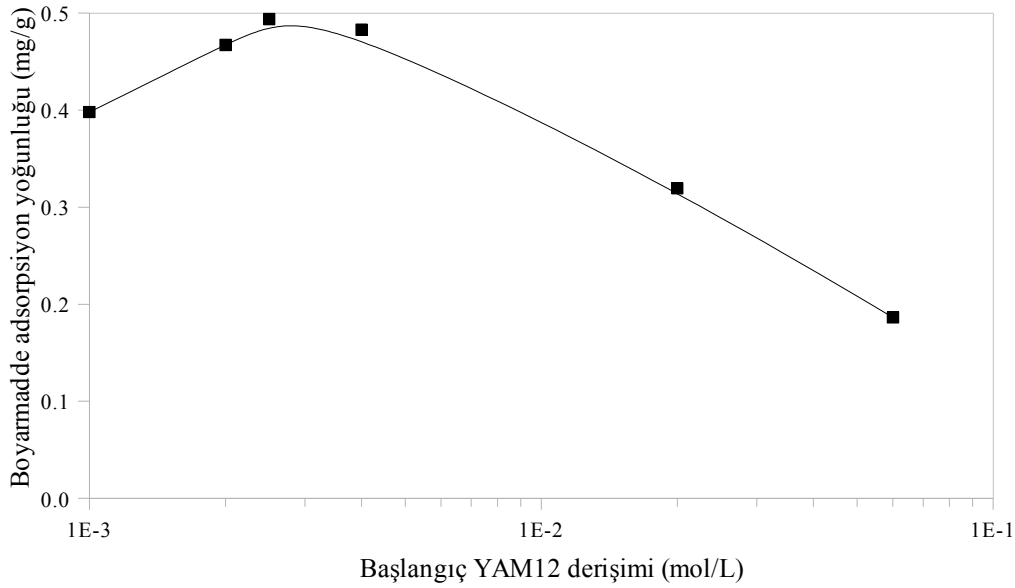
Şekil 6.12 incelendiğinde, YAM12 denge derişiminin 10^{-4} M'dan büyük değerleri için zeta potansiyeli değeri pozitif bölgeye geçmektedir. Kritik misel derişimi ise Şekil 6.13'de verilen eğriler irdelendiğinde 10^{-2} M'a yakın olarak tespit edilir. Dolayısıyla boyarmadde adsorpsiyonu için uygun çalışma aralığı klinoptilolit işlenmesi sonucundaki YAM12 çözeltisinin denge derişiminin 10^{-4} ve 10^{-2} M olduğu aralıktır. Denge derişimine karşılık gelen adsorpsiyon yoğunluğu verileri (bkz. Tablo 6.4) incelendiğinde YAM12 denge derişiminin bu aralığının başlangıç derişiminin 10^{-3} ile 10^{-1} M aralığına karşılık geldiği görülmektedir. Dolayısıyla adsorbanın işlenmesi sırasında en uygun başlangıç YAM12 derişiminin belirlenmesi için, 10^{-3} ve 10^{-1} M aralığındaki başlangıç derişimi ile işlenmiş klinoptilolit numuneleri kullanılarak bir dizi boyarmadde adsorpsiyonu denemesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.12. YAM12 ile işlenmiş klinptilolitin denge derişimine karşı Zeta potansiyeli eğrisi



Şekil 6.13. Ham klinoptilolitin işlenmesi sonrasında elde edilen YAM12 çözeltisinin denge derişimine karşı yüzey gerilimi ve özgül iletkenlik eğrileri



Şekil 6.14. Farklı başlangıç YAM12 derişimleri için boyarmadde adsorpsiyon yoğunluğu değerleri (sıcaklık: 298 K, çözelti hacmi: 10 mL, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, katı / sıvı oranı: 50 g/L, temas süresi: 1 saat)

Şekil 6.14'de farklı başlangıç YAM12 derişimleri için elde edilen boyarmadde adsorpsiyon yoğunluğu değerleri görülmektedir. Verilen eğri incelendiğinde, en yüksek boyarmadde adsorpsiyon yoğunluğuna ulaşılması için için klinoptilolitin işlenmesi sırasında kullanılacak en uygun başlangıç YAM12 derişiminin yaklaşık 3×10^{-3} M olduğu belirlenmiştir.

6.3. RB5 Boyarmaddesi İle İlgili Deney Sonuçları

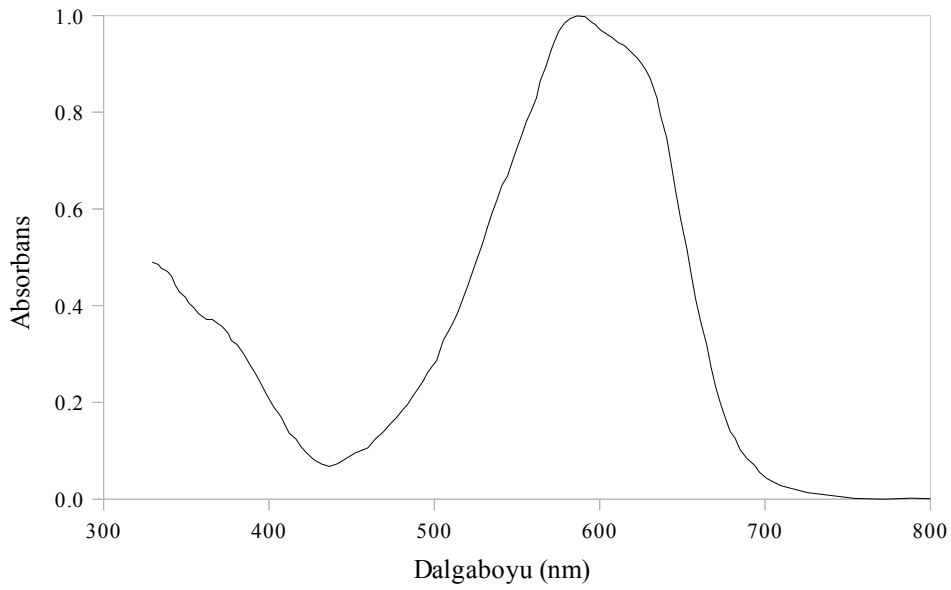
6.3.1. Boyarmadde derişiminin belirlenmesi

Boyarmaddeler sulu çözeltilerde gözle görülebilen bir renkliliğe sebep olduklarından UV-Vis aralığında yapılan ölçümler boyarmadde derişimi hakkında nicel bir sonuç verecektir. Yapılan taramalı UV ölçüm sonuçları Şekil 6.12'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, UV absorbands grafiğinin 592 nm değerinde karakteristik bir tepe noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Çözeltideki RB5 boyarmaddesinin derişiminin belirlenmesi için bu dalgaboyundaki tepe noktasına ait genliğin sayısal değeri kullanılacaktır. Kalibrasyon verileri ve kalibrasyon grafiği sırasıyla Tablo 6.5 ve Şekil 6.16'da verilmiştir. Şekil 6.13'de verilen grafik incelendiğinde boyarmadde

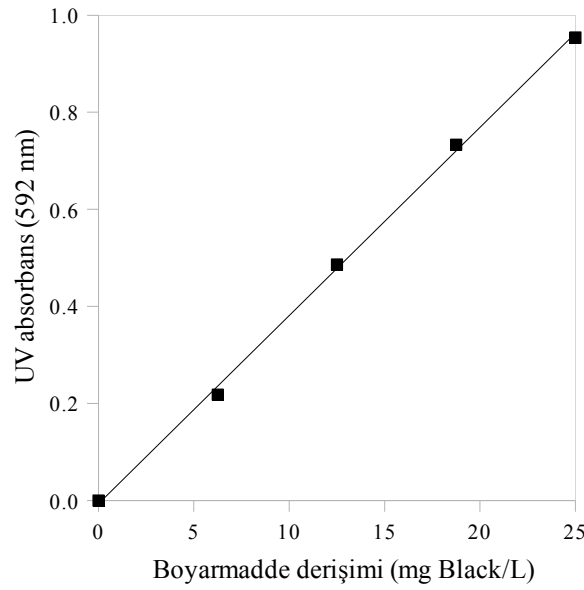
derişimine karşılık UV absorbans değerlerinin lineer bir bağıntıya sahip oldukları görülmektedir. Belirleme katsayısının (R^2) değeri oldukça yüksektir. Dolayısıyla elde edilen lineer bağıntı, UV absorbans değerleri kullanılarak boyarmadde derişiminin hesaplanması için uygundur.

Tablo 6.5. RB5 derişimine karşı UV absorbans verileri

Boyarmadde derişimi (mg RB5/L)	UV Absorbans (592 nm)
0.00	0.00
6.25	0.22
12.50	0.49
18.75	0.73
25.00	0.95



Şekil 6.15. RB5 ve RB19 boyarmaddelerinin taramalı UV-VIS grafiği



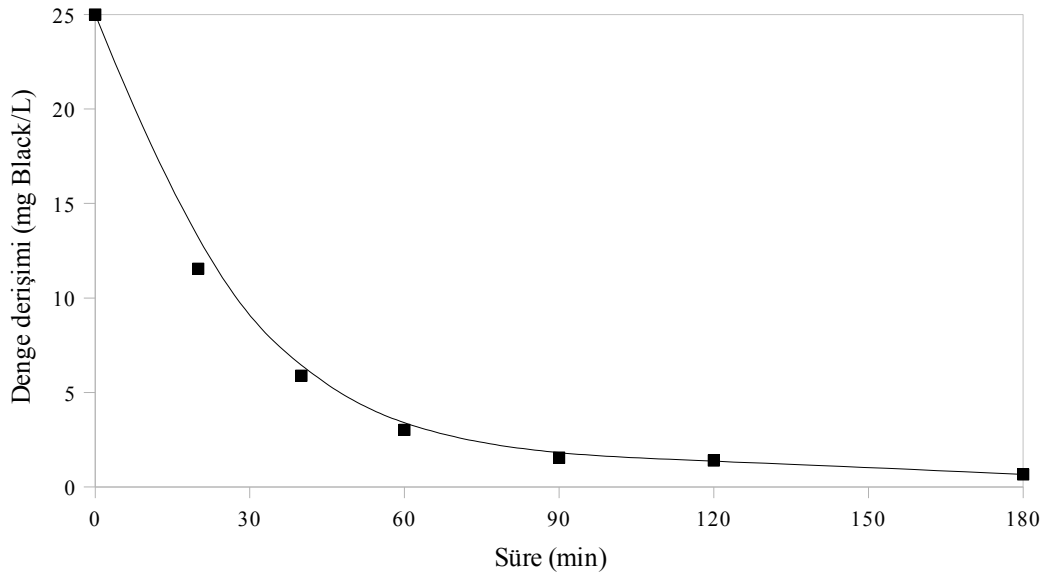
Şekil 6.16. RB5 derişimi UV kalibrasyon grafiği ($y=0.039x$, $R^2=0.999$)

6.3.2. Adsorpsiyonun zamana bağlı incelenmesi

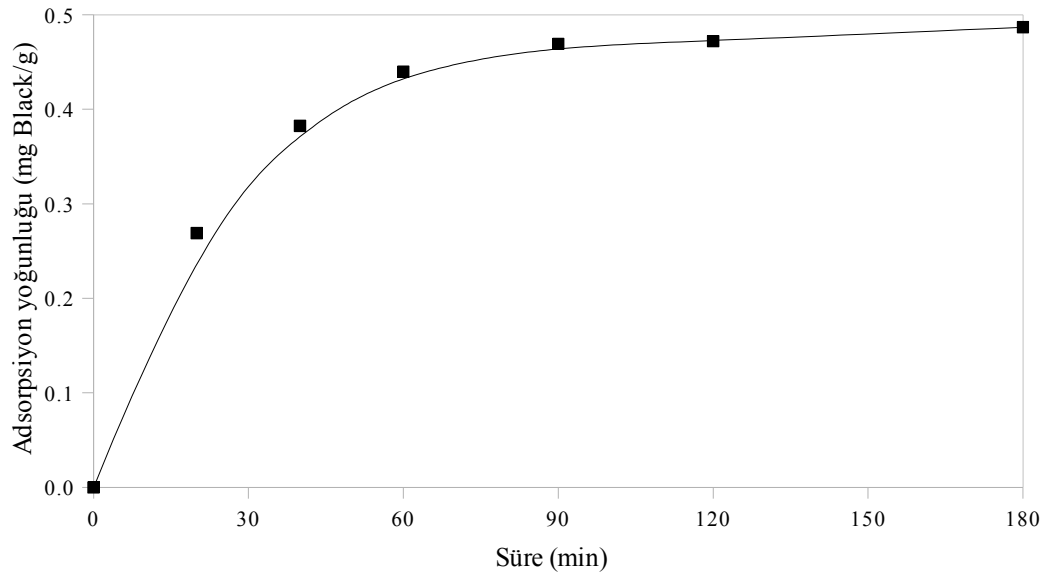
Daha önceki bölümlerde belirlendiği şekilde işlenen klinoptilolit numunesi, 25 mg/L başlangıç derişimine sahip boyarmadde çözeltisi ile %5 katı/sıvı oranında karıştırılarak mekanik karıştırıcıda çalkalanmış; 20, 40, 60, 90, 120 ve 180'nci dakikalarda boyarmadde derişimi belirlenmiştir. Çözeltideki boyarmaddenin %97'ye kadarının adsorplandığı görülmüştür. Zamana bağlı ölçülen denge derişimi ve hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğu değerleri sırasıyla Tablo 6.6, Şekil 6.17 ve 6.18'de verilmiştir.

Tablo 6.6. RB5 adsorpsiyonunun zamana bağlı verileri

Süre (dak)	Denge derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	% Adsorplanan boyarmadde
0	25.00	0.00	0.00
20	11.55	0.27	53.81
40	5.88	0.38	76.47
60	3.01	0.44	87.95
90	1.54	0.47	93.83
120	1.40	0.48	94.41
180	0.66	0.49	97.36



Şekil 6.17. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB5 adsorpsiyonu için zamana bağlı denge derişimi grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)



Şekil 6.18. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB5 adsorpsiyonu için zamana bağlı adsorpsiyon yoğunluğu grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)

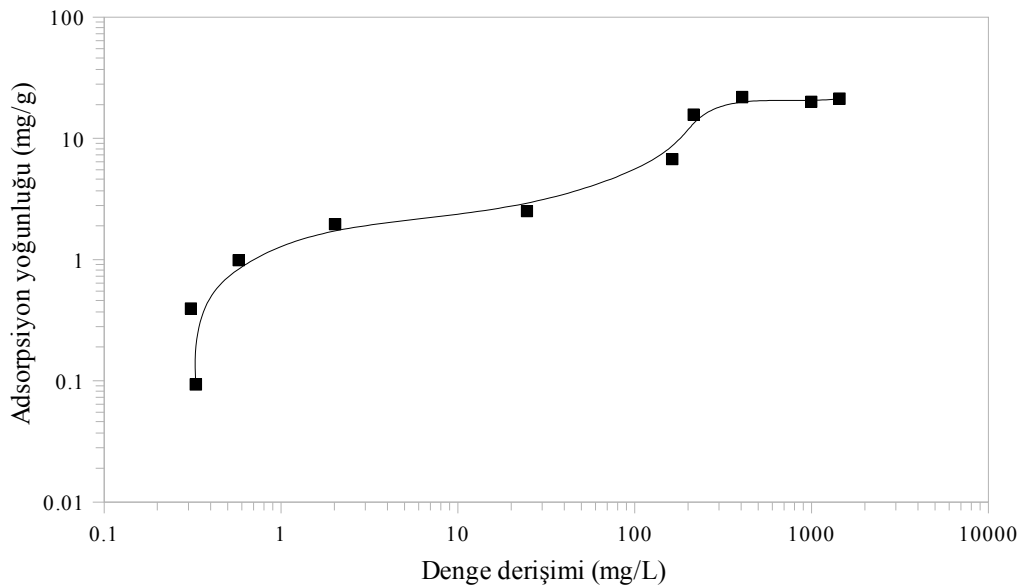
6.3.3. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri

5 mg/L ile 2.5 g/L boyarmadde başlangıç derişimleri arasında adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç derişimine karşı denge derişimi,

adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri Tablo 6.7'de verilmiştir. Denge derişimine karşı adsorpsiyon yoğunluğu eğrisi Şekil 6.19'da görülmektedir. Sulu çözeltideki boyarmaddenin başlangıç derişimine de bağı olarak en az %43, en fazla %99 oranında adsorplandığı görülmüştür.

Tablo 6.7. RB5 adsorpsiyonunun başlangıç derişimine karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri

Başlangıç derişimi (mg/L)	Denge derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	% Adsorpsiyon
5	0.330	0.093	93.40
20	0.309	0.394	98.45
50	0.577	0.988	98.85
100	2.021	1.960	97.98
150	24.57	2.508	83.62
500	162.8	6.744	67.44
1000	215.4	15.69	78.46
1500	405.7	21.88	72.95
2000	997.6	20.05	50.12
2500	1437	21.26	42.52



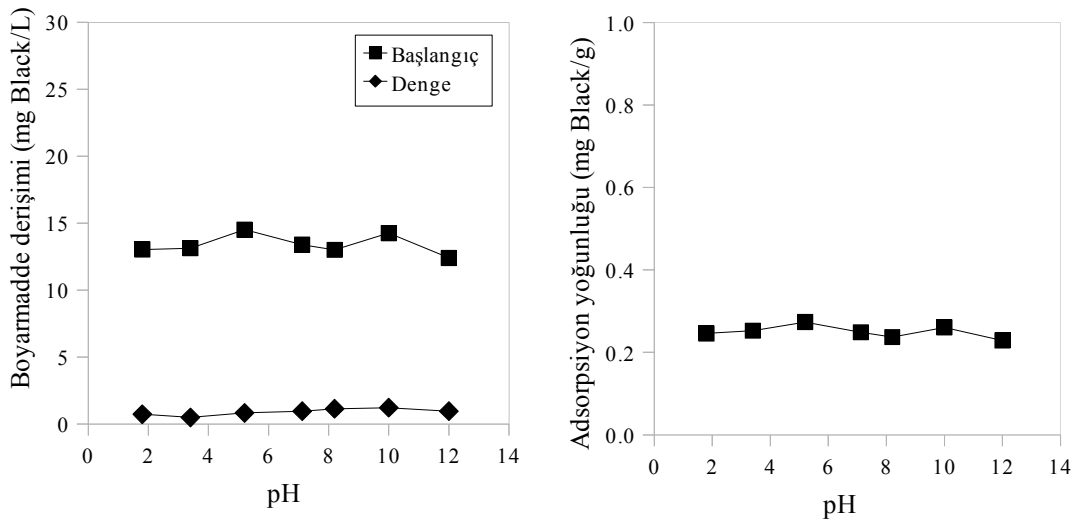
Şekil 6.19. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB5 adsorpsiyonunun izoterm eğrisi (sıcaklık: 298 K, temas süresi: 180 dak., çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)

6.3.4. Başlangıç pH derişiminin etkileri

1.8 ve 12 pH değerleri aralığında sabit başlangıç derişimi için 30 dakikalık adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç pH değerlerinin ölçülen başlangıç derişimini etkilediği görülmektedir. Başlangıçtaki pH değerinin adsorpsiyon işlemi süresince değişmediği gözlenmiştir. Farklı pH değerlerine karşı ölçülen başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri Tablo 6.8 ve Şekil 6.20'de verilmiştir. RB5 boyarmaddesi için farklı pH değerlerinin, adsorpsiyon üzerinde büyük bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

Tablo 6.8. RB5 adsorpsiyonunun pH değerlerine karşı başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri

pH	Ölçülen başlangıç derişimi (mg RB5/L)	Denge derişimi (mg RB5/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RB5/g)
1.8	13.03	0.73	0.25
3.4	13.14	0.49	0.25
5.2	14.51	0.83	0.27
7.1	13.40	0.96	0.25
8.2	13.00	1.14	0.24
10	14.25	1.22	0.26
12	12.41	0.96	0.23



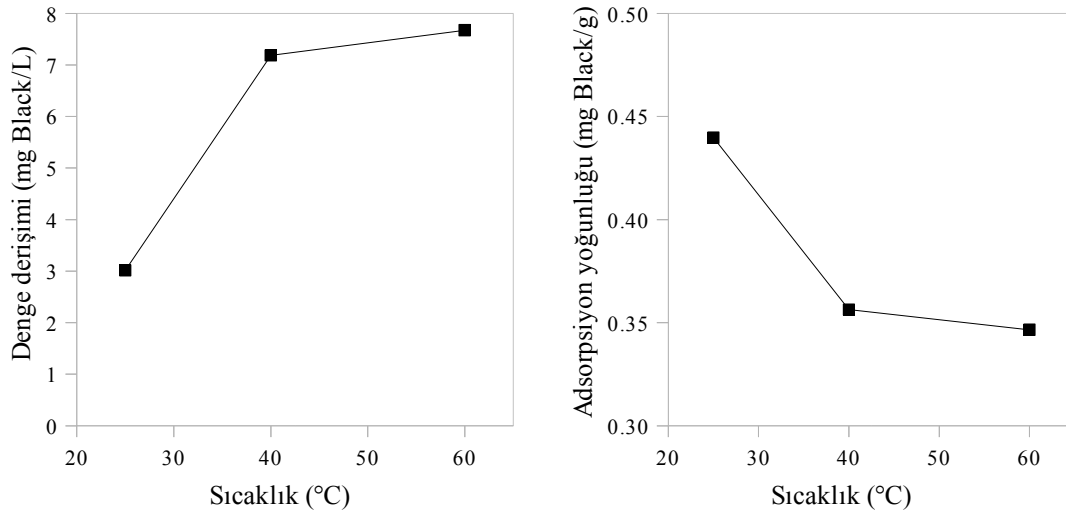
Şekil 6.20. Farklı pH değerlerinin RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerindeki etkileri (başlangıç derişimi: 25 mg/L, sıcaklık: 298 K, temas süresi: 180 dak., çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)

6.3.5. Sıcaklığın etkileri

RB5 boyarmaddesi için 25, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda 1 saatlik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Farklı sıcaklıklar için elde edilen denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorplanan boyarmadde yüzdesi değerleri Tablo 6.9 ve Şekil 6.21'de görülmektedir.

Tablo 6.9. RB5 adsorpsiyonunun sıcaklığa karşı denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri

Sıcaklık (°C)	Denge derişimi (mg RB5/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RB5/g)	% Adsorplanan boyarmadde
25	3.01	0.44	87.95
40	7.19	0.36	71.26
60	7.67	0.35	69.31



Şekil 6.21. RB5 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri (başlangıç derişimi: 25 mg/L, pH:nötr, temas süresi: 60 dak., çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)

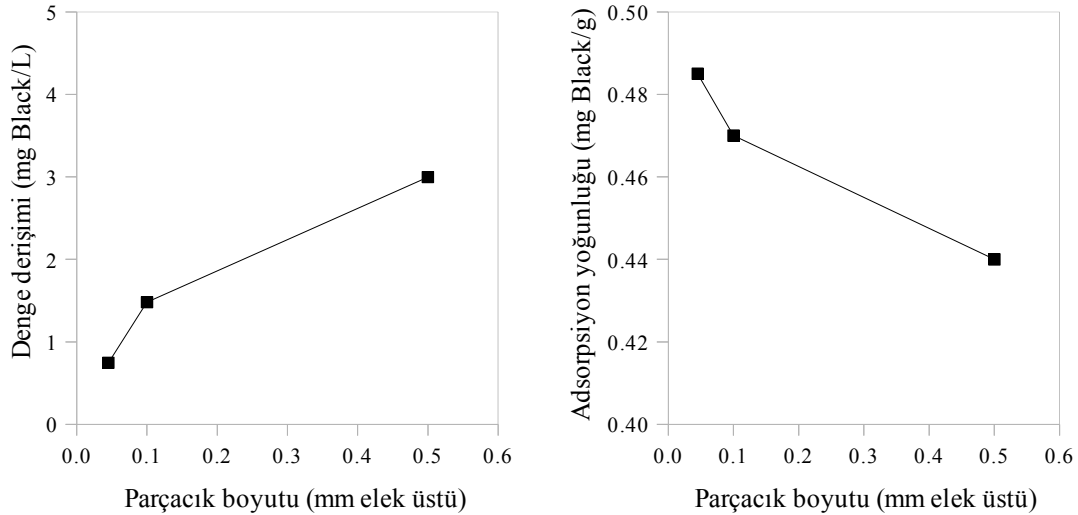
6.3.6. Adsorban tanecik boyutunun etkileri

Adsorban tanecikleri 0.045, 0.1 ve 0.5 mm eleküstü tanecik boyutlarında ayrılmış ve farklı adsorban tanecik boyutları için sabit başlangıç derişimlerine sahip çözeltilerle 1 saatlik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. RB5 boyarmaddesi için adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen denge derişimi 0.44 mg RB5/L (%98.24)

ile 2.76 mg RB5/L (%88.97) arasında değişmektedir. Farklı adsorban boyutu değerleri için denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorplanma yüzdesi değerleri Tablo 6.10 ve Şekil 6.22'de verilmektedir.

Tablo 6.10. RB5 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutlarına karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri

Parçacık boyutu (mm elek üstü)	Denge derişimi (mg RB5/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RB5/g)	% Adsorplanan boyarmadde
0.045	0.75	0.49	97.02
0.100	1.48	0.47	94.08
0.500	3.00	0.44	88.01



Şekil 6.22. RB5 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutu değerleri için denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu eğrileri (başlangıç derişimi: 25 mg/L, sıcaklık: 298 K, temas süresi: 60 dak., çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr)

6.4. RB19 Boyarmaddesi İle İlgili Deney Sonuçları

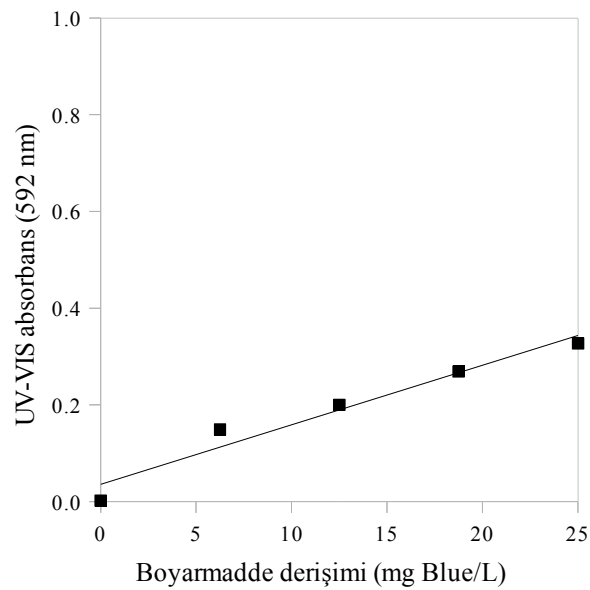
6.4.1. Boyarmadde derişiminin belirlenmesi

Yapılan taramalı UV ölçüm sonuçları RB5 boyarmaddesi ile aynıdır ve Şekil 6.15'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, UV absorbans grafiğinin 592 nm değerinde karakteristik bir tepe noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Çözeltideki RB19 boyarmaddesi derişiminin belirlenmesi için bu dalgaboyundaki tepe noktasına ait

genliğin sayısal değeri kullanılacaktır. Kalibrasyon verileri ve kalibrasyon grafiği sırasıyla Tablo 6.11 ve Şekil 6.23'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde boyarmadde derişimine karşılık UV absorbans değerlerinin lineer bir bağıntıya sahip oldukları görülmektedir. Belirleme katsayısının (R^2) değeri oldukça yüksektir. Dolayısıyla elde edilen lineer bağıntı, UV absorbans değerleri kullanılarak boyarmadde derişiminin hesaplanması için uygundur.

Tablo 6.11. RB19 derişimine karşı UV absorbans verileri

Boyarmadde derişimi (mg RB19/L)	UV Absorbans (592 nm)
0.00	0.00
6.25	0.15
12.50	0.20
18.75	0.27
25.00	0.33



Şekil 6.23. RB19 derişimi UV kalibrasyon grafiği ($y=0.0145x$, $R^2=0.95$)

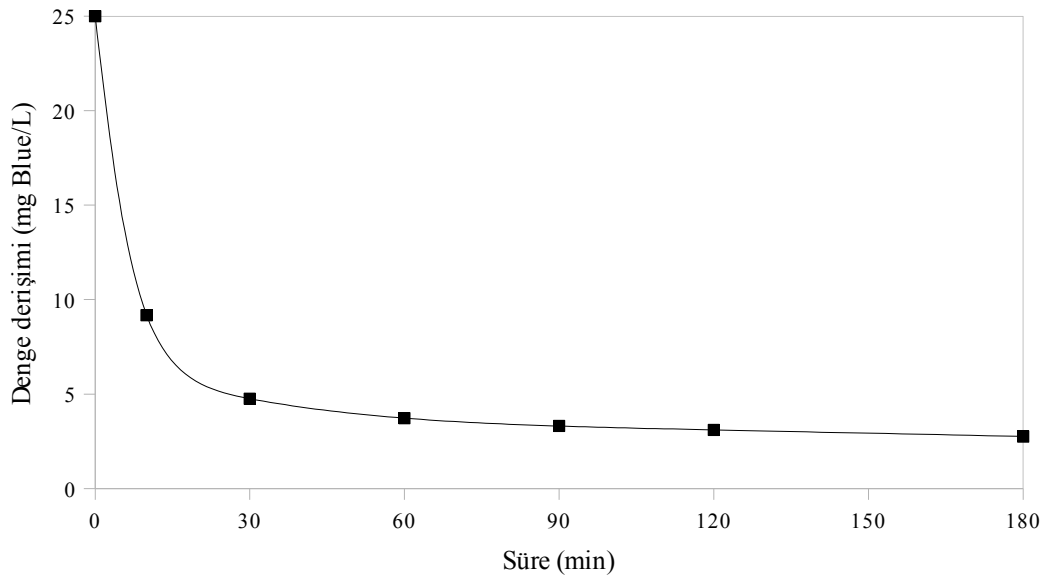
6.4.2. Adsorpsiyonun zamana bağlı incelenmesi

Daha önceki bölümlerde belirlendiği şekilde işlenen klinoptilolit numunesi, 25 mg/L başlangıç derişimine sahip boyarmadde çözeltisi ile %5 katı/sıvı oranında karıştırılarak mekanik karıştırıcıda çalkalanmış; 10, 30, 60, 90, 120 ve 180'nci

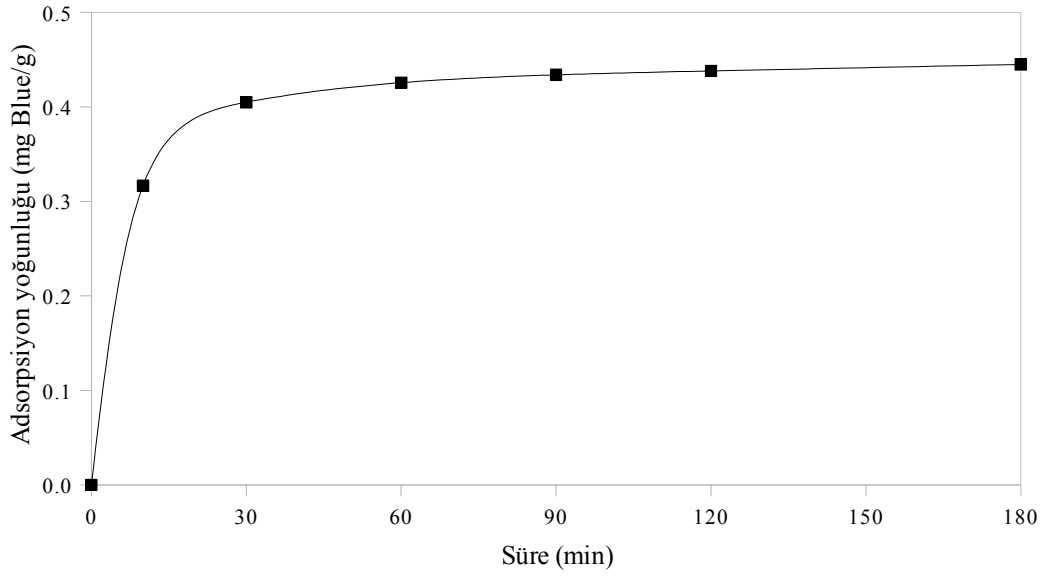
dakikalarda boyarmadde derişimi belirlenmiştir. Zamana bağlı ölçülen denge derişimi ve hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğu değerleri Tablo 6.12, Şekil 6.24 ve 6.25'te verilmiştir.

Tablo 6.12. RB19 adsorpsiyonu işleminin zamana bağlı verileri

Süre (dak)	Denge derişimi (mg RB19/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RB19/g)	% Adsorplanan boyarmadde
0	25.00	0.00	0.00
10	9.17	0.32	63.32
30	4.76	0.40	80.97
60	3.72	0.43	85.11
90	3.31	0.43	86.76
120	3.10	0.44	87.59
180	2.76	0.45	88.97



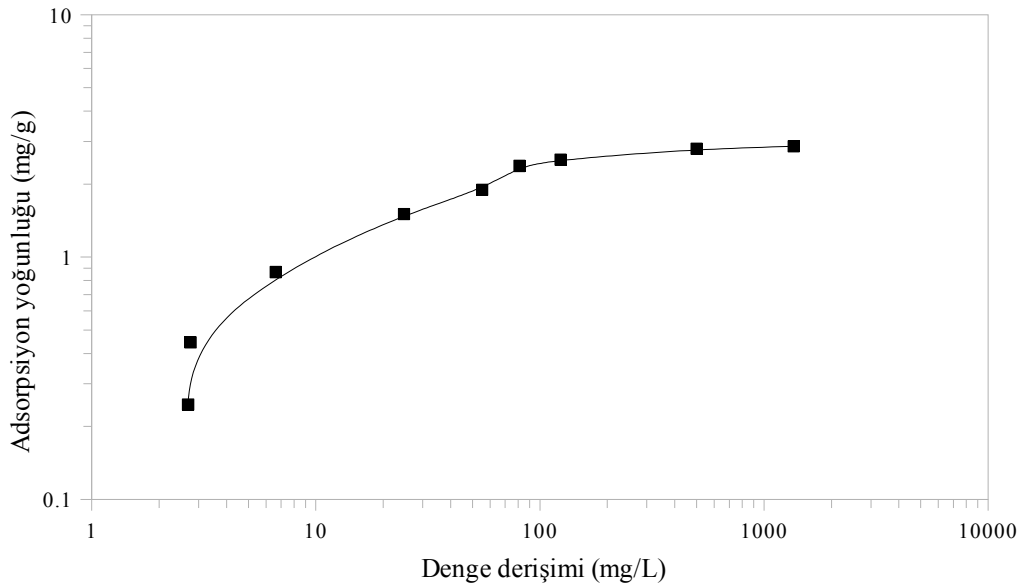
Şekil 6.24. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB19 adsorpsiyonu için zamana bağlı denge derişimi grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)



Şekil 6.25. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB19 adsorpsiyonu için zamana bağlı adsorpsiyon yoğunluğu grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)

6.4.3. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri

15 mg/L ile 1.5 g/L boyarmadde başlangıç derişimleri arasında adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç derişimine karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri Tablo 6.13'de verilmiştir. Denge derişimine karşı adsorpsiyon yoğunluğu eğrisi Şekil 6.26'da görülmektedir. Sulu çözeltideki boyarmaddenin başlangıç derişimine de bağlı olarak en az %10, en fazla %82 oranında adsorplandığı görülmüştür.



Şekil 6.26. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RB19 adsorpsiyonunun izoterm eğrisi (sıcaklık: 298 K, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 180 dak.)

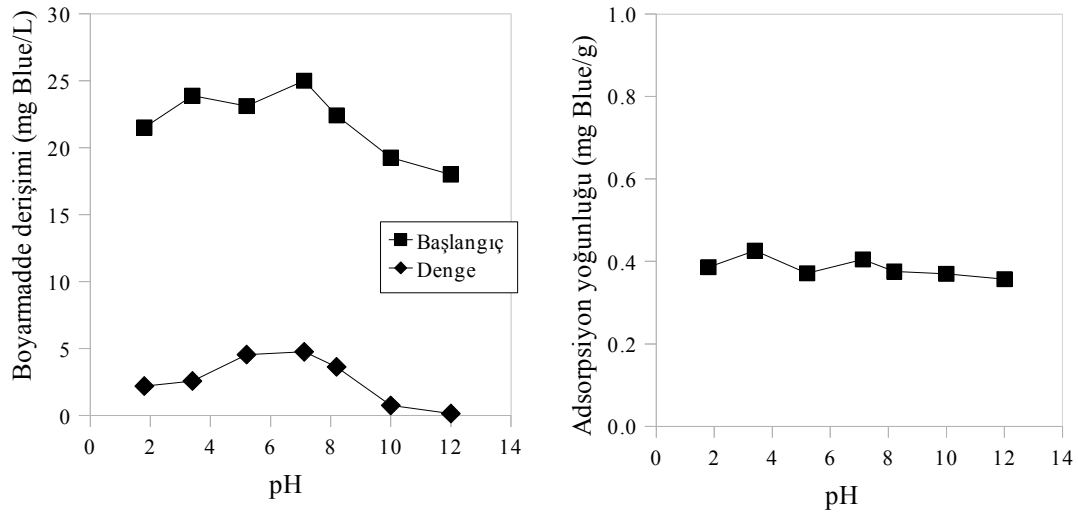
Tablo 6.13. RB19 adsorpsiyonunun izoterm verileri.

Başlangıç derişimi (mg/L)	Denge derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	% Adsorpsiyon
15	2.689	0.246	82.07
25	2.758	0.445	88.97
50	6.619	0.868	86.76
100	24.75	1.505	75.25
150	55.23	1.895	63.18
200	81.08	2.378	59.46
250	123.7	2.526	50.53
1500	1356	2.863	9.543

6.4.4. Başlangıç pH derişiminin etkileri

1.8 ve 12 pH değerleri aralığında sabit başlangıç derişimi için 30 dakikalık adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç pH değerlerinin ölçülen başlangıç derişimini etkilediği görülmektedir. Başlangıçtaki pH değerinin adsorpsiyon işlemi sonunda değişmediği gözlenmiştir. Farklı pH değerlerine karşı ölçülen başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri Tablo 6.14 ve Şekil 6.27'de verilmiştir. RB19 boyarmaddesi için farklı pH değerlerinin,

adsorpsiyon üzerinde büyük bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.



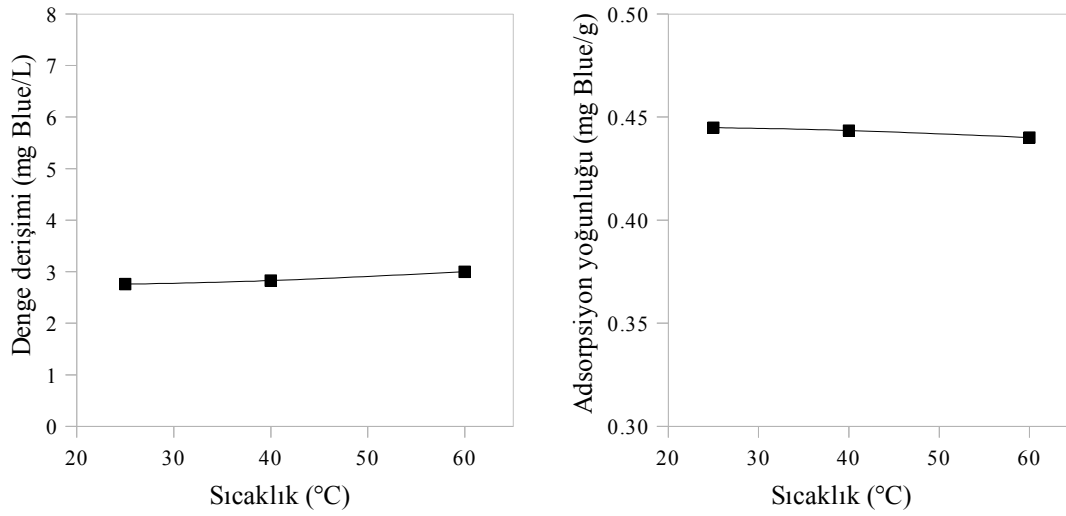
Şekil 6.27. Farklı pH değerlerinin RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerindeki etkileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 30 dak.)

Tablo 6.14. RB19 adsorpsiyonunun pH değerine karşı ölçülen başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri

pH	Ölçülen başlangıç derişimi (mg RB19/L)	Denge derişimi (mg RB19/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RB19/g)
1.8	21.50	2.20	0.39
3.4	23.88	2.58	0.43
5.2	23.11	4.55	0.37
7.1	25.00	4.76	0.41
8.2	22.41	3.64	0.38
10	19.26	0.76	0.37
12	18.00	0.15	0.36

6.4.5. Sıcaklığın etkileri

RB19 boyarmaddesi için 25, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda 1 saatlik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun sıcaklıkla azaldığı ancak sıcaklık değişiminin çok etkin olmadığı görülmektedir. Farklı sıcaklıklar için elde edilen denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorplanan boyarmadde yüzdesi değerleri Tablo 6.15 ve Şekil 6.28'de görülmektedir.



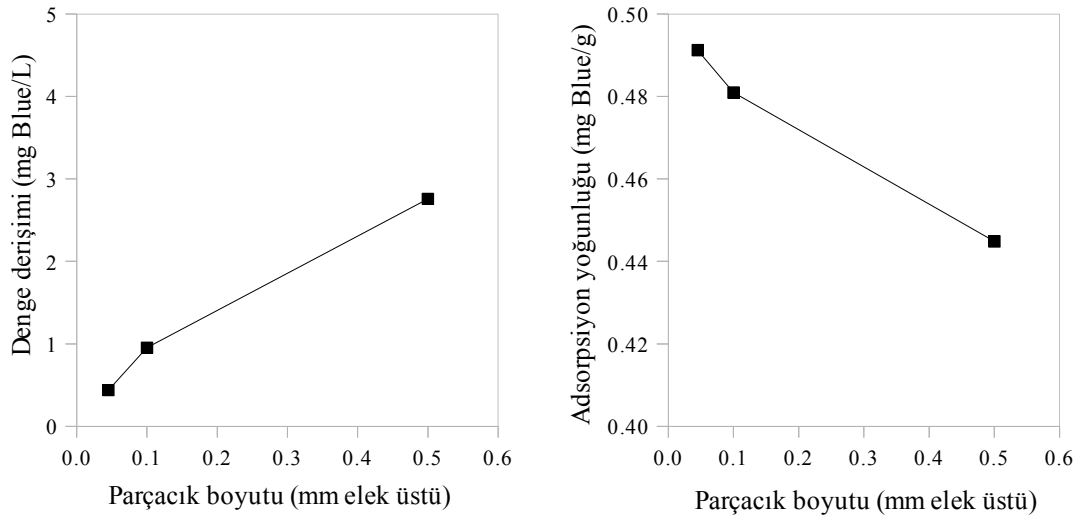
Şekil 6.28. RB19 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri (temas süresi: 60 dak., başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)

Tablo 6.15. RB19 adsorpsiyonunun sıcaklığa karşı denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri

Sıcaklık (°C)	Denge derişimi (mg RB19/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RB19/g)	% Adsorplanan boyarmadde
25	2.76	0.45	88.97
40	2.83	0.44	88.69
60	3.00	0.44	88.01

6.4.6. Adsorban tanecik boyutunun etkileri

Adsorban tanecikleri 0.045, 0.1 ve 0.5 mm eleküstü tanecik boyutlarında ayrılmış ve farklı adsorban tanecik boyutları için sabit başlangıç derişimlerine sahip çözeltilerle 1 saatlik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. RB19 boyarmaddesi için adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen denge derişimi 0.44 mg RB19/L (%98.24) ile 2.76 mg RB19/L (%88.97) arasında değişmektedir. Farklı adsorban boyutu değerleri için denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorplanma yüzdesi değerleri Tablo 6.16 ve Şekil 6.29'da verilmektedir.



Şekil 6.29. RB19 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutu değerleri için denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu eğrileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, temas süresi: 60 dak.)

Tablo 6.16. RB19 adsorpsiyonunun adsorban parçacık boyutuna karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri

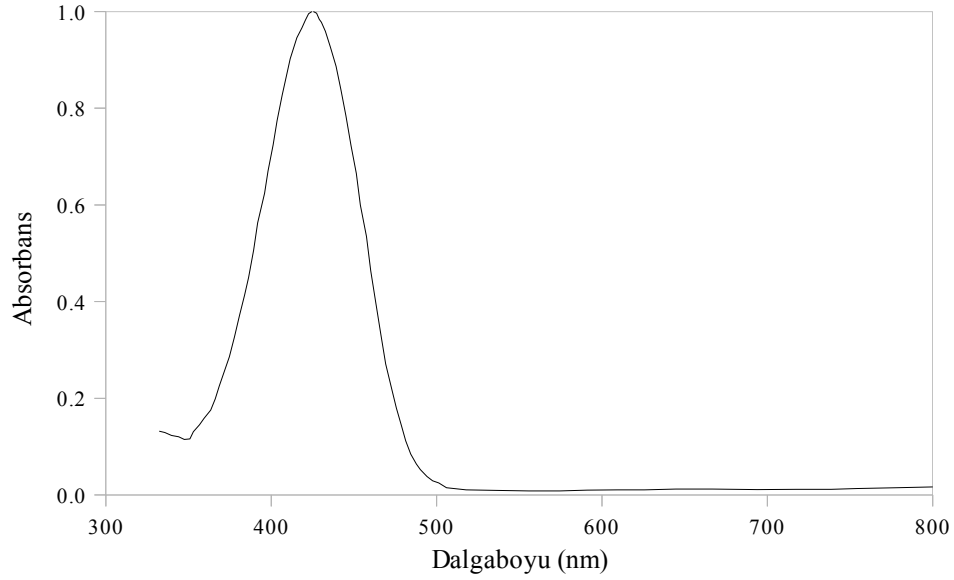
Parçacık boyutu (mm elek üstü)	Denge derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	% Adsorplanan boyarmadde
0.045	0.44	0.49	98.24
0.100	0.95	0.48	96.19
0.500	2.76	0.45	88.97

6.5. RY186 Boyarmaddesi İle İlgili Deney Sonuçları

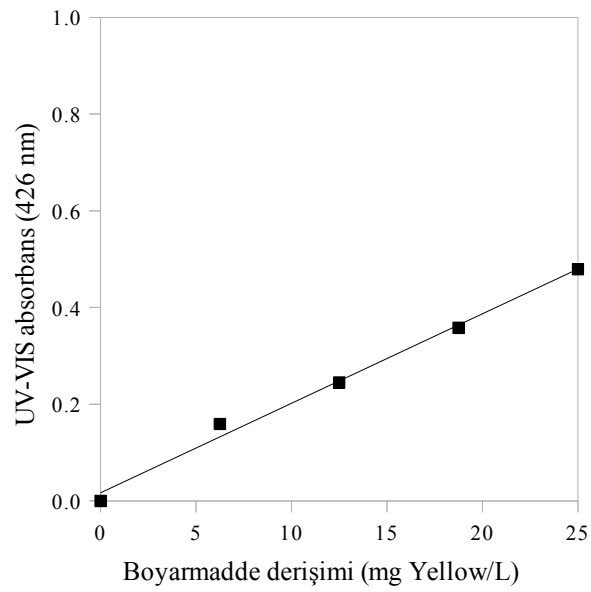
6.5.1. Boyarmadde derişiminin belirlenmesi

Yapılan taramalı UV ölçüm sonuçları Şekil 6.30'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde, UV absorbans grafiğinin 426 nm değerinde karakteristik bir tepe noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Çözeltideki RY186 boyarmaddesi derişiminin belirlenmesi için bu dalgaboyundaki tepe noktasına ait genliğin sayısal değeri kullanılacaktır. Kalibrasyon verileri ve kalibrasyon grafiği sırasıyla Tablo 6.17 ve Şekil 6.31'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde boyarmadde derişimine karşılık UV absorbans değerlerinin lineer bir bağıntıya sahip oldukları görülmektedir. Belirleme katsayısının (R^2) değeri oldukça yüksektir. Dolayısıyla elde edilen lineer bağıntı, UV

absorbans değerleri kullanılarak boyarmadde derişiminin hesaplanması için uygundur.



Şekil 6.30. RY186 boyarmaddesinin taramalı UV-VIS grafiği



Şekil 6.31. RY186 derişimi UV kalibrasyon grafiği ($y=0.0195x$, $R^2=0.99$)

Tablo 6.17. RY186 derişimine karşı UV absorbans verileri

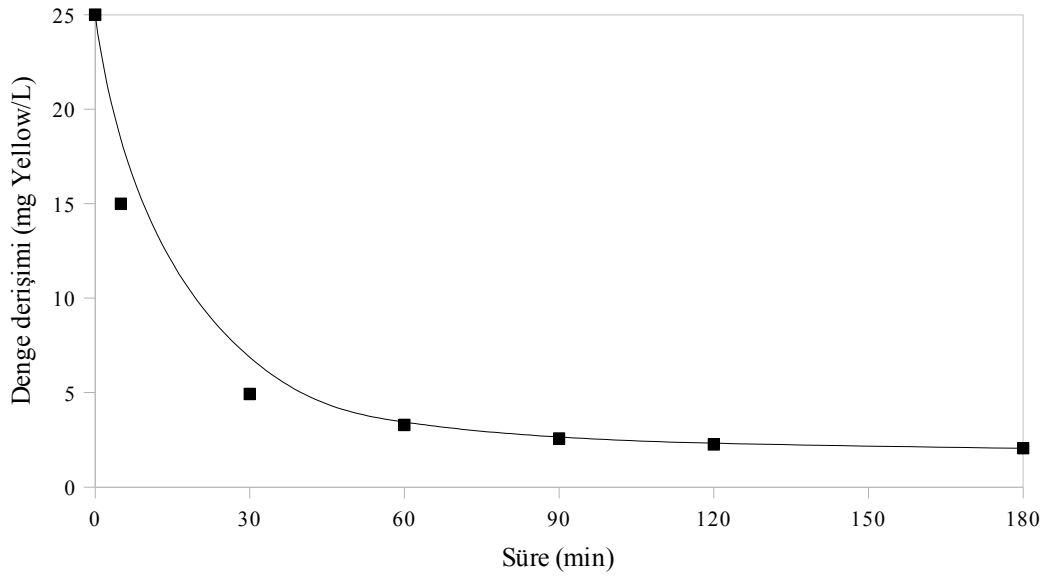
Boyarmadde derişimi (mg RY186/L)	UV Absorbans (426 nm)
0.00	0.00
6.25	0.16
12.50	0.25
18.75	0.36
25.00	0.48

6.5.2. Adsorpsiyonun zamana bağılı incelenmesi

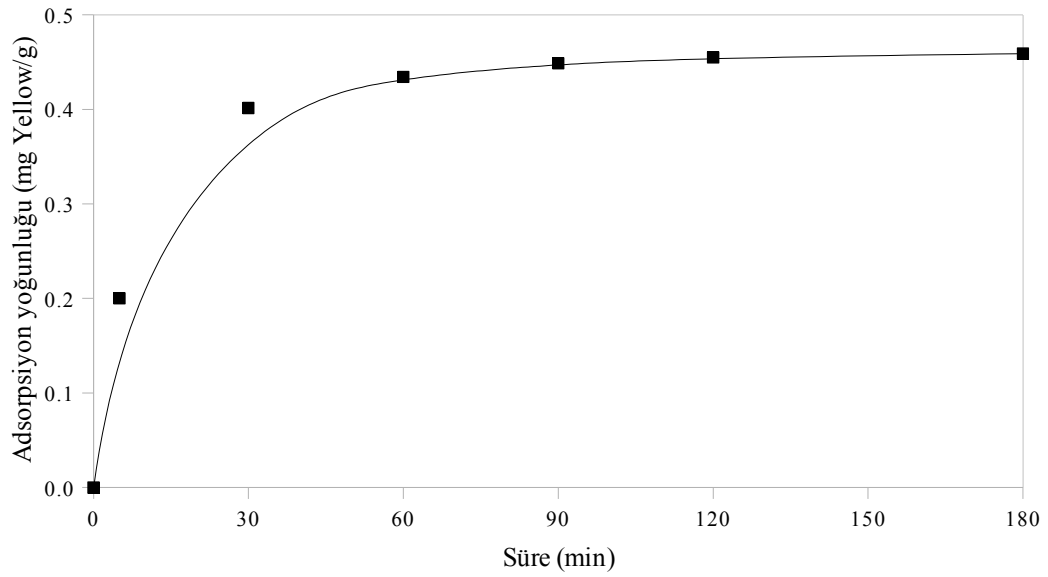
Daha önceki bölümlerde belirlendiğı şekilde işlenen klinoptilolit numunesi, 25 mg/L başlangıç derişimine sahip boyarmadde çözeltisi ile %5 katı/sıvı oranında karıştırılarak mekanik karıştırıcıda çalkalanmış; 5, 30, 60, 90, 120 ve 180'nci dakikalarda boyarmadde derişimi belirlenmiştir. Çözeltideki boyarmaddenin % 91.78'ine kadarının adsorplandığı görülmüştür. Zamana bağılı ölçülen denge derişimi ve hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğu değerleri Tablo 6.18, Şekil 6.32 ve 6.33'te verilmiştir.

Tablo 6.18. RY186 adsorpsiyonu işleminin zamana bağılı verileri

Süre (dak)	Denge derişimi (mg RY186/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RY186/g)	% Adsorplanan boyarmadde
0	25.00	0.00	0.00
5	14.99	0.20	40.02
30	4.93	0.40	80.28
60	3.29	0.43	86.85
90	2.57	0.45	89.73
120	2.26	0.46	90.96
180	2.05	0.46	91.78



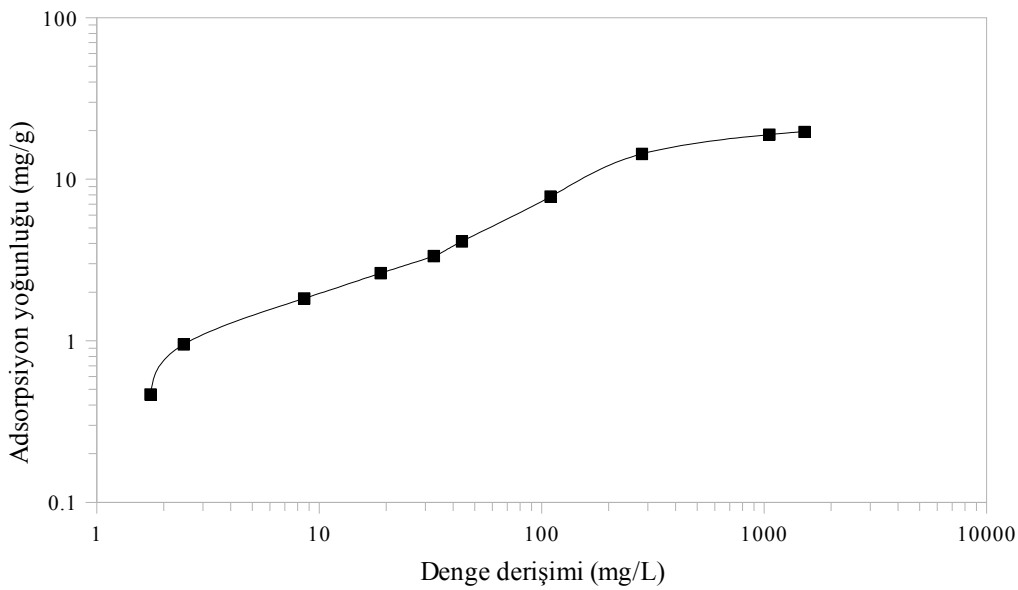
Şekil 6.32. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RY186 adsorpsiyonu için zamana bağlı denge derişimi grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)



Şekil 6.33. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RY186 adsorpsiyonu için zamana bağlı adsorpsiyon yoğunluğu grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)

6.5.3. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri

25 mg/L ile 1 g/L boyarmadde başlangıç derişimleri arasında adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç derişimine karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri Tablo 6.19'da verilmiştir. Denge derişimine karşı adsorpsiyon yoğunluğu eğrisi Şekil 6.34'te görülmektedir. Sulu çözeltideki boyarmaddenin başlangıç derişimine de bağlı olarak en az %62, en fazla %91 oranında adsorplandığı görülmüştür.



Şekil 6.34. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RY186 adsorpsiyonunun izoterm eğrisi (sıcaklık: 298 K, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 180 dak.)

Tablo 6.19. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RY186 adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerine karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri

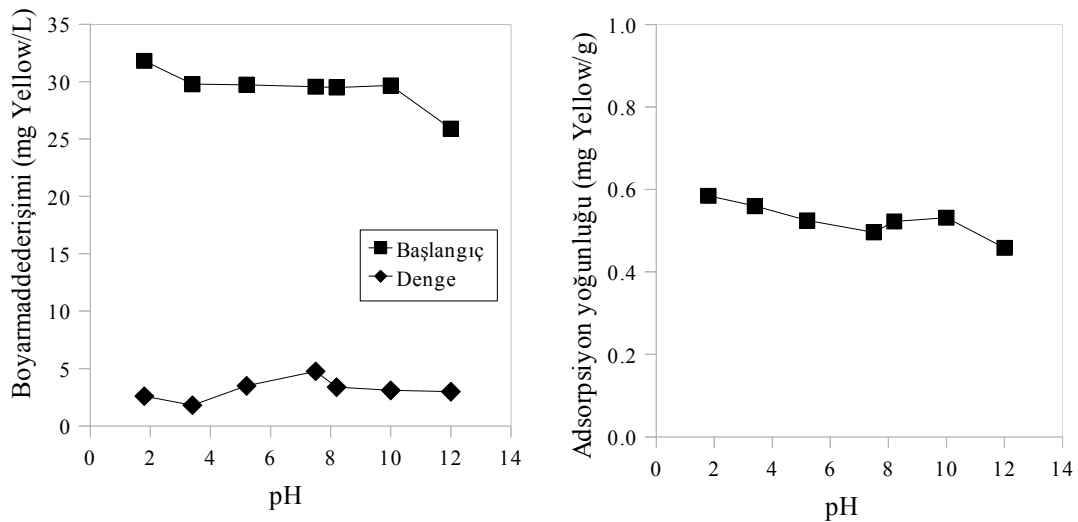
Başlangıç derişimi (mg/L)	Denge derişimi (mg/L)	Ads. yoğunluğu (mg/g)	% Adsorpsiyon
25	2.054	0.459	91.78
60	2.567	1.149	95.72
120	18.38	2.032	84.68
180	41.98	2.760	76.68
240	64.70	3.506	73.04
300	79.28	4.414	73.57
500	135.6	7.289	72.89
1000	377.1	12.46	62.29
2000	1242	15.16	37.89
2500	1789	14.21	28.43

6.5.4. Başlangıç pH derişiminin etkileri

1.8 ve 12 pH değerleri aralığında sabit başlangıç derişimi için 30 dakikalık adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç pH değerlerinin ölçülen başlangıç derişimini etkilediği görülmektedir. Başlangıçtaki pH değerinin adsorpsiyon işlemi sonunda değişmediği gözlenmiştir. Farklı pH değerlerine karşı ölçülen başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri Tablo 6.20 ve Şekil 6.35'te verilmiştir. RY186 boyarmaddesi için farklı pH değerlerinin, adsorpsiyon üzerinde büyük bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

Tablo 6.20. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RY186 adsorpsiyonu için farklı pH değerlerine karşı ölçülen başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri

pH	Ölçülen başlangıç derişimi (mg RY186/L)	Denge derişimi (mg RY186/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RY186/g)
1.8	31.81	2.59	0.58
3.4	29.79	1.80	0.56
5.2	29.73	3.49	0.53
7.5	29.56	4.76	0.50
8.2	29.50	3.38	0.52
10	29.67	3.10	0.53
12	25.90	2.98	0.46



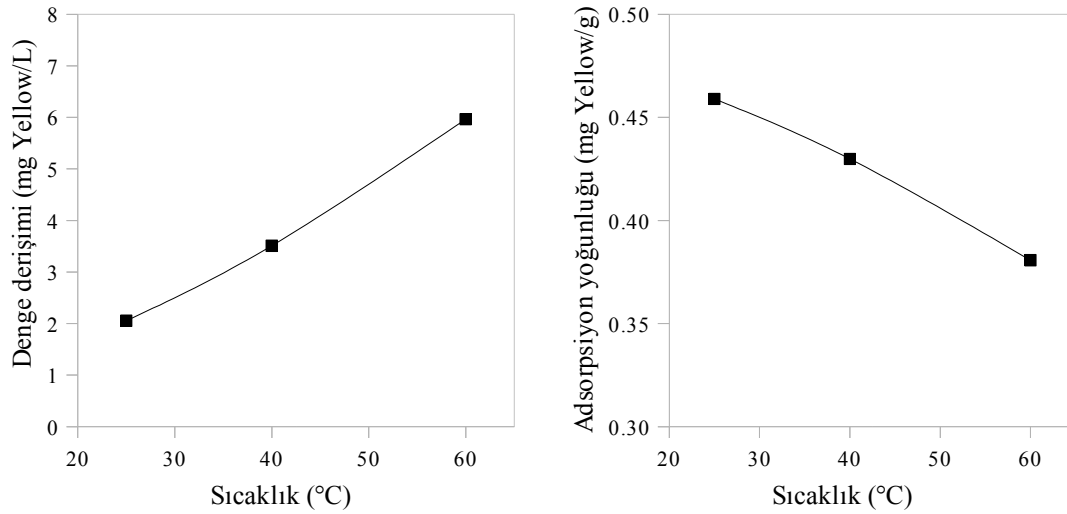
Şekil 6.35. Farklı pH değerlerinin RY186 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerindeki etkileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 30 dak.)

6.5.5. Sıcaklığın etkileri

RY186 boyarmaddesi için 25, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda 1 saatlik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Farklı sıcaklıklar için elde edilen denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorplanan boyarmadde yüzdesi değerleri Tablo 6.21 ve Şekil 6.36'da görülmektedir.

Tablo 6.21. RY186 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri

Sıcaklık (°C)	Denge derişimi (mg RY186/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RY186/g)	% Adsorplanan boyarmadde
25	2.05	0.46	91.78
40	3.51	0.43	85.96
60	5.97	0.38	76.14



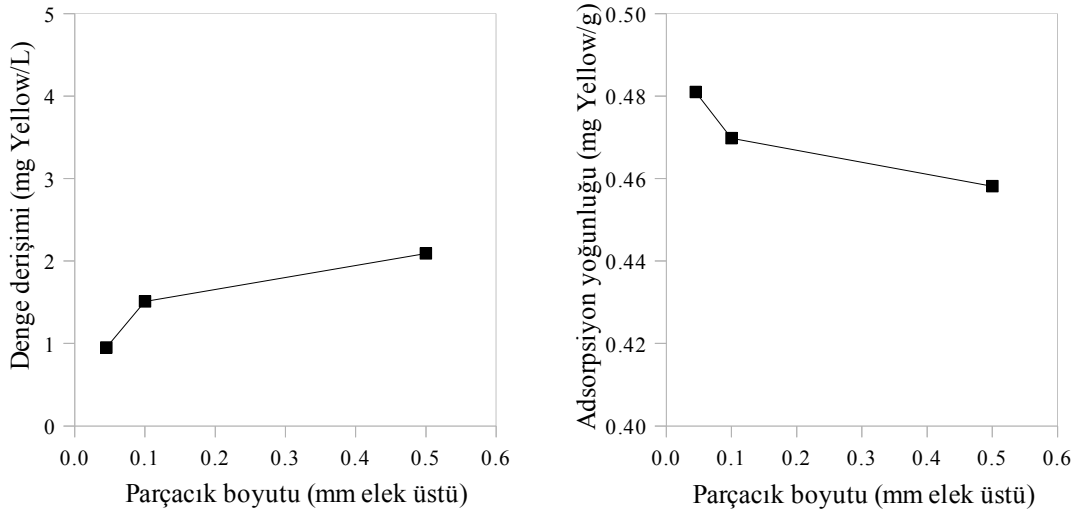
Şekil 6.36. RY186 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri (başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 60 dak.)

6.5.6. Adsorban tanecik boyutunun etkileri

Adsorban tanecikleri 0.045, 0.1 ve 0.5 mm eleküstü tanecik boyutlarında ayrılmış ve farklı adsorban tanecik boyutları için sabit başlangıç derişimlerine sahip çözeltilerle 1 saatlik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. RY186 boyarmaddesi için adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen denge derişimi 0.95 mg RY186/L (%96.2) ile 2.0 mg RY186/L (%91.62) arasında değişmektedir. Farklı adsorban boyutu değerleri için denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorplanma yüzdesi değerleri Tablo 6.22 ve Şekil 6.37'de verilmektedir.

Tablo 6.22. RY186 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutlarına karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri

Parçacık boyutu (mm elek üstü)	Denge derişimi (mg RY186/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RY186/g)	% Adsorplanan boyarmadde
0.045	0.95	0.48	96.20
0.100	1.51	0.47	93.96
0.500	2.09	0.46	91.63

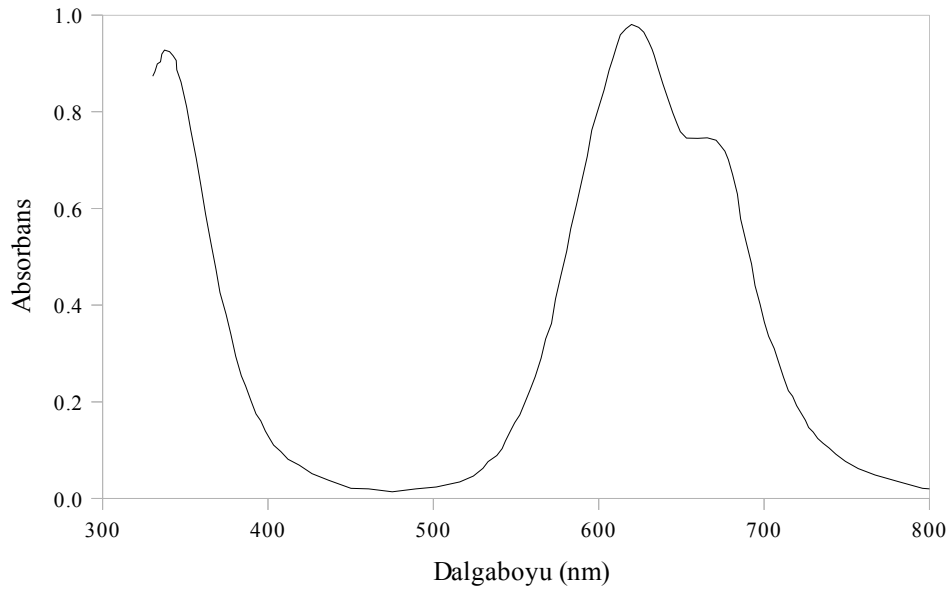


Şekil 6.37. RY186 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutu değerleri için denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu eğrileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözeltili hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, temas süresi:60 dak.)

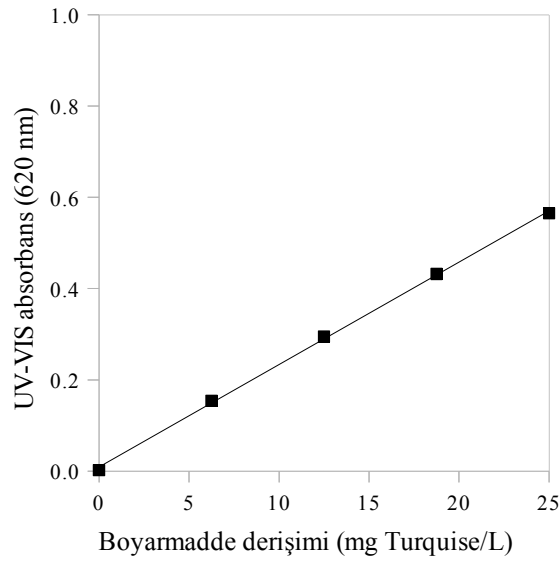
6.6. RTB21 Boyarmaddesi İle İlgili Deney Sonuçları

6.6.1. Boyarmadde derişiminin belirlenmesi

Yapılan taramalı UV ölçüm sonuçları Şekil 6.38'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, UV absorbans grafiğinin 620 nm değerinde karakteristik bir tepe noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Çözeltideki RTB21 boyarmaddesi derişiminin belirlenmesi için bu dalgaboyundaki tepe noktasına ait genliğin sayısal değeri kullanılacaktır. Kalibrasyon verileri ve kalibrasyon grafiği sırasıyla Tablo 6.23 ve Şekil 6.39'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde boyarmadde derişimine karşılık UV absorbans değerlerinin lineer bir bağıntıya sahip oldukları görülmektedir. Belirleme katsayısının (R^2) değeri oldukça yüksektir. Dolayısıyla elde edilen lineer bağıntı, UV absorbans değerleri kullanılarak boyarmadde derişiminin hesaplanması için uygundur.



Şekil 6.38. RTB21 boyarmaddesinin taramalı UV-VIS grafiği



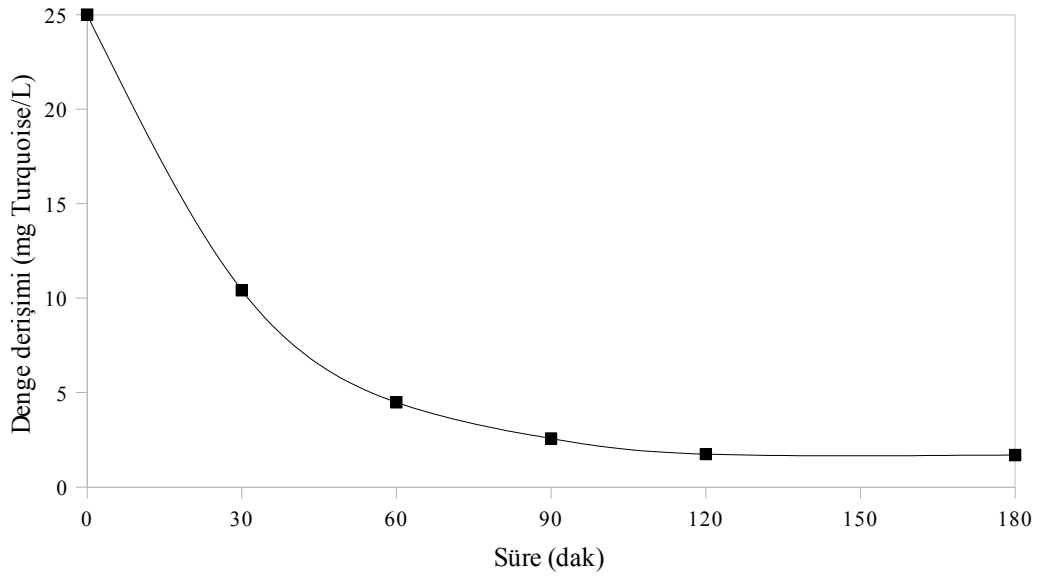
Şekil 6.39. RTB21 derişimi UV kalibrasyon grafiği ($y=0.0229x$, $R^2=0.99$)

Tablo 6.23. RTB21 derişimine karşı UV absorbans verileri

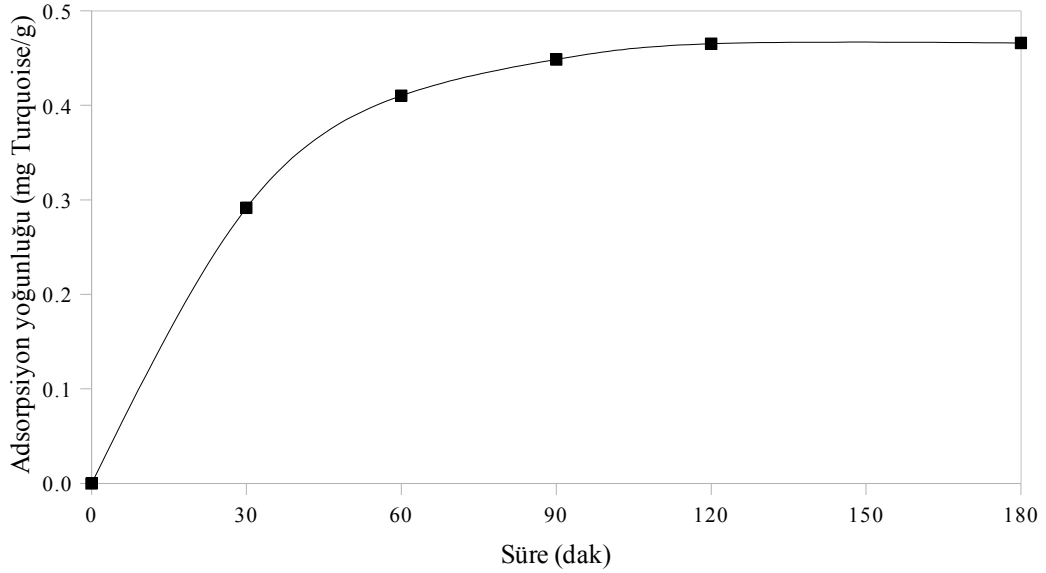
Boyarmadde derişimi (mg RTB21/L)	UV Absorbans (620 nm)
0.00	0.00
6.25	0.15
12.50	0.30
18.75	0.43
25.00	0.57

6.6.2. Adsorpsiyonun zamana bağlı incelenmesi

Daha önceki bölümlerde belirlendiği şekilde işlenen klinoptilolit numunesi, 25 mg/L başlangıç derişimine sahip boyarmadde çözeltisi ile %5 katı/sıvı oranında karıştırılarak mekanik karıştırıcıda çalkalanmış; 30, 60, 90, 120 ve 180'nci dakikalarda boyarmadde derişimi belirlenmiştir. Çözeltideki boyarmaddenin % 93.20'sine kadarının adsorplandığı görülmüştür. Zamana bağlı ölçülen denge derişimi ve hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğu değerleri Tablo 6.24, Şekil 6.40 ve 6.41'de verilmiştir.



Şekil 6.40. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RTB21 adsorpsiyonu için zamana bağlı denge derişimi grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)



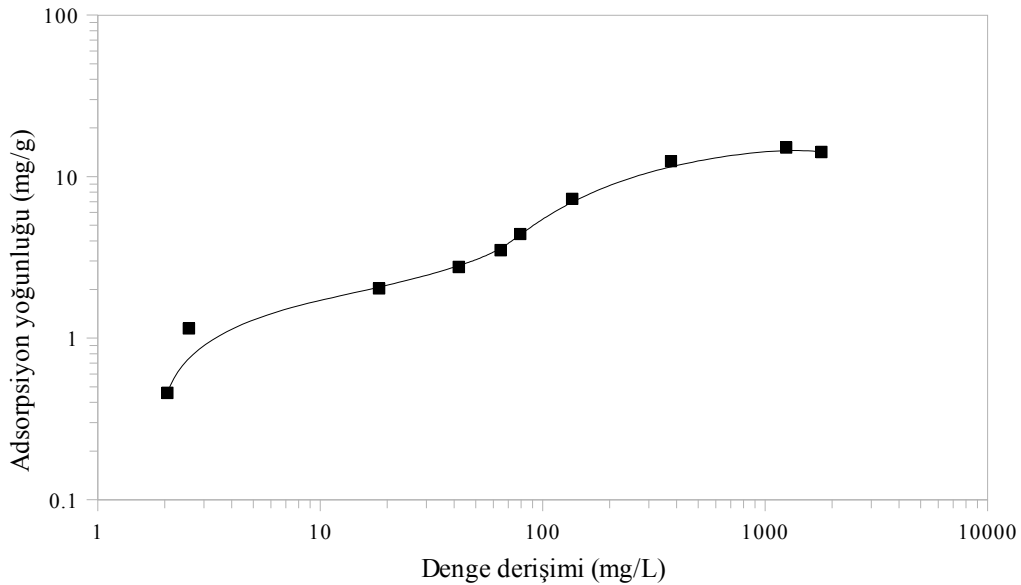
Şekil 6.41. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RTB21 adsorpsiyonu için zamana bağlı adsorpsiyon yoğunluğu grafiği (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)

Tablo 6.24. RTB21 adsorpsiyonu işleminin zamana bağlı verileri

Süre (dak)	Denge derişimi (mg RTB21/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RTB21/g)	% Adsorplanan boyarmadde
0	25.00	0.00	0.00
30	10.42	0.29	58.33
60	4.49	0.41	82.04
90	2.57	0.45	89.71
120	1.74	0.47	93.03
180	1.70	0.47	93.20

6.6.3. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri

25 mg/L ile 2.5 g/L boyarmadde başlangıç derişimleri arasında adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç derişimine karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri Tablo 6.25'te verilmiştir. Denge derişimine karşı adsorpsiyon yoğunluğu eğrisi Şekil 6.42'de görülmektedir. Sulu çözeltideki boyarmaddenin başlangıç derişimine de bağlı olarak en az %39, en fazla %93 oranında adsorplandığı görülmüştür.



Şekil 6.42. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RTB21 adsorpsiyonunun izoterm eğrisi (sıcaklık: 298 K, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 180 dak.)

Tablo 6.25. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RTB21 adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerine karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri

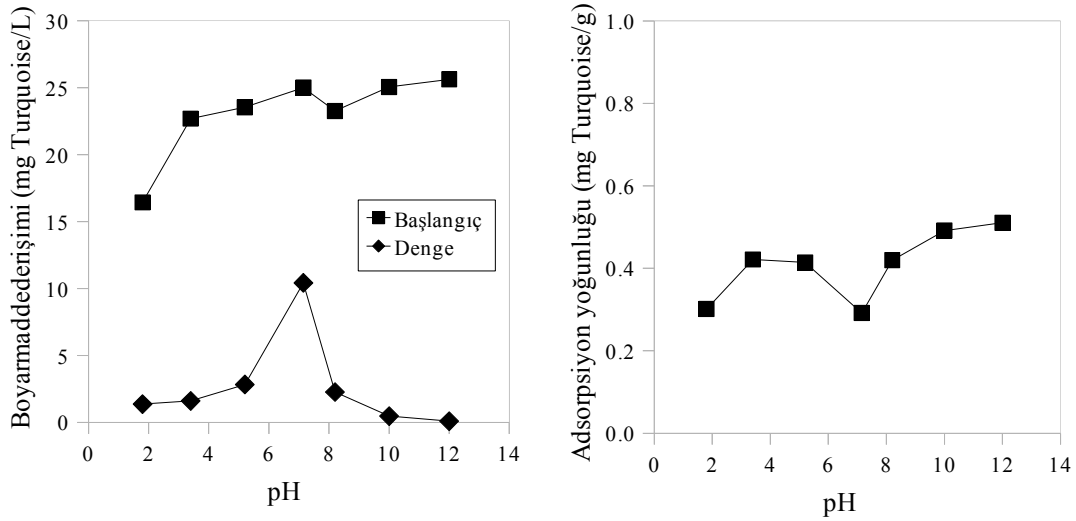
Başlangıç derişimi (mg/L)	Denge derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	% Adsorpsiyon
25	1.743	0.465	93.03
50	2.459	0.951	95.08
100	8.552	1.829	91.45
150	18.88	2.622	87.41
200	32.69	3.346	83.66
250	43.76	4.125	82.50
500	109.5	7.810	78.10
1000	282.4	14.35	71.76
2000	1054	18.91	47.28
2500	1519	19.62	39.24

6.6.4. Başlangıç pH derişiminin etkileri

1.8 ve 12 pH değerleri aralığında sabit başlangıç derişimi için 30 dakikalık adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç pH değerlerinin ölçülen başlangıç derişimini etkilediği görülmektedir. Başlangıçtaki pH değerinin adsorpsiyon işlemi sonunda değişmediği gözlenmiştir. Farklı pH değerlerine karşı ölçülen başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri Tablo 6.26 ve Şekil 6.43'te verilmiştir. RTB21 boyarmaddesi için farklı pH değerlerinin, adsorpsiyon üzerinde büyük bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

Tablo 6.26. İşlenmiş klinoptilolit üzerine RTB21 adsorpsiyonu için farklı pH değerlerine karşı ölçülen başlangıç derişimi, denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri

pH	Ölçülen başlangıç derişimi (mg RTB21/L)	Denge derişimi (mg RTB21/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RTB21/g)
1.8	16.43	1.37	0.30
3.4	22.68	1.60	0.42
5.2	23.53	2.83	0.41
7.1	25.00	10.42	0.29
8.2	23.25	2.26	0.42
10	25.05	0.47	0.49
12	25.62	0.10	0.51



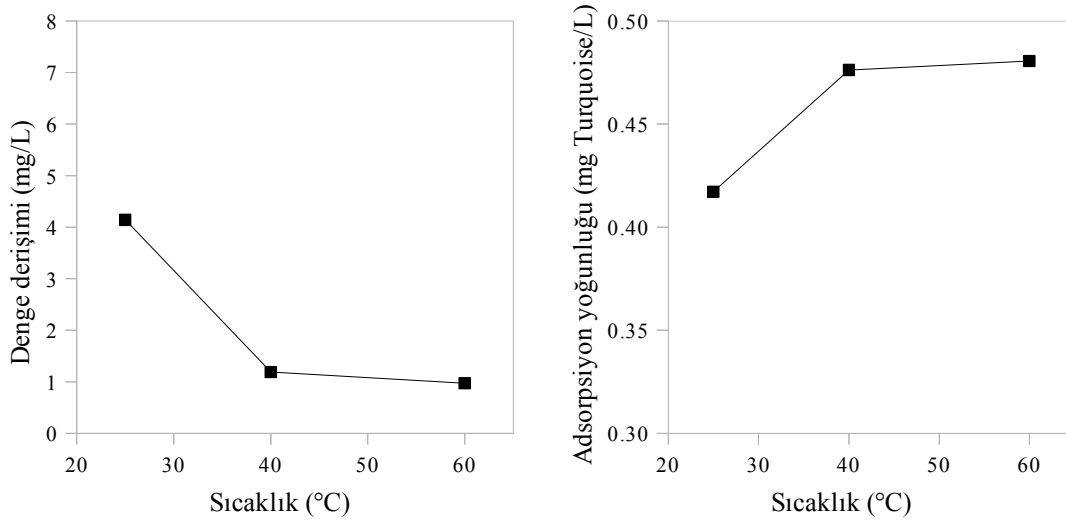
Şekil 6.43. Farklı pH değerlerinin RTB21 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerindeki etkileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü, temas süresi: 30 dak.)

6.6.5. Sıcaklığın etkileri

RTB21 boyarmaddesi için 25, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda 1 saatlik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Farklı sıcaklıklar için elde edilen denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorplanan boyarmadde yüzdesi değerleri Tablo 6.27 ve Şekil 6.44'te görülmektedir.

Tablo 6.27. RTB21 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri

Sıcaklık (°C)	Denge derişimi (mg RTB21/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RTB21/g)	% Adsorplanan boyarmadde
25	4.14	0.42	83.44
40	1.19	0.48	95.25
60	0.97	0.48	96.11



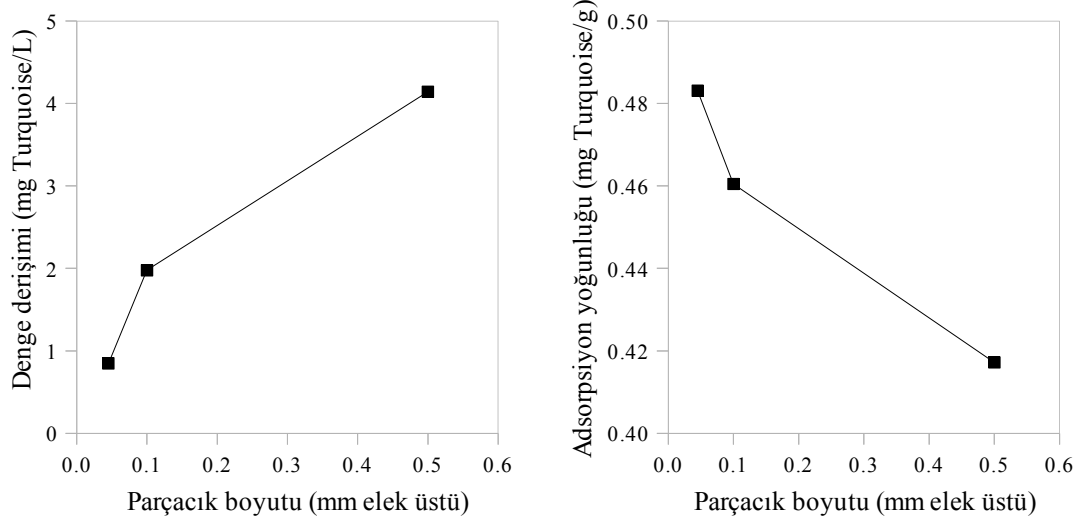
Şekil 6.44. RTB21 boyarmaddesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri (temas süresi: 60 dak., başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, tanecik boyutu: 0.5 mm elek üstü)

6.6.6. Adsorban tanecik boyutunun etkileri

Adsorban tanecikleri 0.045, 0.1 ve 0.5 mm eleküstü tanecik boyutlarında ayrılmış ve farklı adsorban tanecik boyutları için sabit başlangıç derişimlerine sahip çözeltilerle 1 saatlik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. RTB21 boyarmaddesi için adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen denge derişimi 0.85 mg RTB21/L (%96.6) ile 4.1 mg RTB21/L (%83.43) arasında değişmektedir. Farklı adsorban boyutu değerleri için denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorplanma yüzdesi değerleri Tablo 6.28 ve Şekil 6.45'te verilmektedir.

Tablo 6.28. RTB21 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutlarına karşı denge derişimi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri

Parçacık boyutu (mm elek üstü)	Denge derişimi (mg RTB21/L)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg RTB21/g)	% Adsorplanan boyarmadde
0.045	0.85	0.48	96.61
0.100	1.98	0.46	92.09
0.500	4.14	0.42	83.44



Şekil 6.45. RTB21 boyarmaddesi için farklı adsorban parçacık boyutu değerleri için denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu eğrileri (sıcaklık: 298 K, başlangıç derişimi: 25 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, katı / sıvı oranı: 50 g/L, pH: nötr, temas süresi: 60 dak.)

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Adsorpsiyonun zamana bağlı ve denge verileri çeşitli model denklemlerine uydurularak adsorpsiyon işlemi daha detaylı olarak yorumlanacaktır.

İzoterm denklemleri:

Langmuir izotermi aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (7.1)$$

Burada q_e (mg/g) birim adsorban kütlesi başına adsorplanan boyarmadde kütlesi, C_e (mg/L) çözeltilde kalan adsorplanmamış boyarmadde derişimi, K_L (L/g) ve a_L (L/mg) Langmuir izoterm sabitleridir. İzoterm sabitleri Langmuir denkleminin lineerleştirilmesi ile elde edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (7.2)$$

C_e/q_e değerlerine karşı C_e değerlerinin lineer regresyonu sonucu elde edilen doğrunun eğimi ve y eksenini kestiği nokta kullanılarak izoterm sabitleri hesaplanır.

Freundlich izotermi aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7.3)$$

Burada K_F ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) bağlanma enerjisi ile ilgili sabit ve n (g/L) heterojenlik faktörüdür. Freundlich denklemi aşağıdaki şekilde lineerleştirilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7.4)$$

Deneysel verilerin lineer regresyonu sonucu elde edilen doğrunun eğimi ve y eksenini kestiği nokta yardımıyla izoterm sabitleri hesaplanabilir.

Temkin izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (7.5)$$

Burada A (L/mg) en yüksek bağlanma enerjisini ifade eden izoterm parametresi b (J/mol) Temkin izoterm sabitidir. Temkin denklemi aşağıdaki şekilde lineerleştirilebilir:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (7.6)$$

Burada B , adsorpsiyon ısısı ile ilgili boyutsuz bir sabittir ve aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$B = \frac{RT}{b} \quad (7.7)$$

Kinetik model denklemleri:

1. mertebe denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7.8)$$

Burada q_t (mg/g), t anında adsorplanan boyarmadde miktarı, k_1 (1/dak) birinci mertebe hız sabitidir. Denklem integre edilip lineerleştirildiğinde

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7.9)$$

ifadesi elde edilir.

2. mertebe denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (7.10)$$

Burada q_t (mg/g), t anında adsorplanan boyarmadde miktarı, k_2 (g/mg dak) ikinci mertebe hız sabitidir. Denklem integre edilip lineerleştirildiğinde

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7.11)$$

ifadesi elde edilir.

Elovich denklemi aşağıdaki şekildedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (7.12)$$

Burada α (mg/g dak) başlangıç adsorpsiyon hızı sabiti, β (g/mg) yüzeyin kaplanma miktarı ve kemisorpsiyon için gereken aktivasyon enerjisini ifade eden sabittir. Denklem lineer şekli aşağıdaki gibidir:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (7.13)$$

Difüzyon denklemi adsorbatın adsorban partikülü içindeki difüzyonunun hız belirleyici adım olduğu varsayımından yola çıkar ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_t = k_i \sqrt{t} \quad (7.14)$$

Burada k_i (mg/g dak^{1/2}) adsorbatın adsorban partikülü içindeki difüzyon katsayısıdır.

Kinetik model denklemleri Tablo 7.1'de izoterm model denklemleri Tablo 7.2'de özetlenmiştir.

Tablo 7.1. Kinetik model denklemleri

Model	Denklemin lineer şekli
1. mertebe	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
2. mertebe	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$
Difüzyon	$q_t = k_i \sqrt{t}$

Tablo 7.2. İzoterm model denklemleri

Model	Denklemin lineer şekli
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e$
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
Temkin	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$

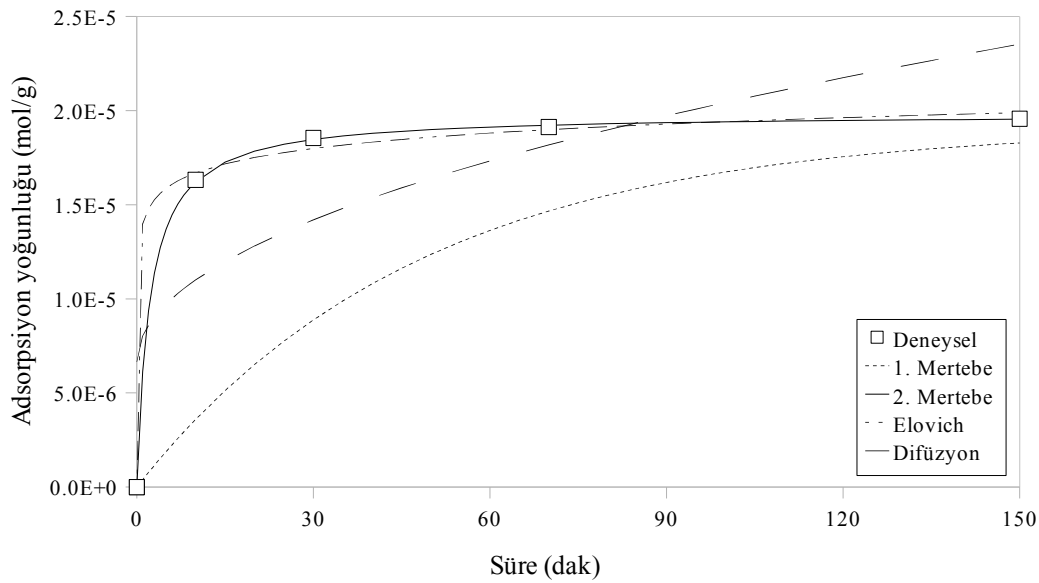
7.1. Ham Klinoptilolit Üzerine YAM12 Adsorpsiyonu

7.1.1. Adsorpsiyon kinetiği

Zamana bağlı adsorpsiyon verileri (bkz. Tablo 6.3) kullanılarak, 1. mertebe, 2. mertebe, Elovich ve Difüzyon modelleri için kinetik parametreler hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 7.3'te verilmiştir.

Tablo 7.3. Ham klinoptilolit üzerine YAM12 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler

Parametre	1. mertebe	2. mertebe	Elovich	Difüzyon
Eğim	-2.08×10^{-2}	5.04×10^4	1.18×10^{-6}	1.38×10^{-6}
Kayma	-5.07	1.13×10^5	1.40×10^{-5}	6.65×10^{-6}
R ²	0.81	0.99	0.90	0.61
Model parametreleri	$k_1=2.08 \times 10^{-2}$ $q_e=6.31 \times 10^{-3}$	$k_2=2.26 \times 10^4$ $q_e=1.98 \times 10^{-5}$	$\alpha=0.16$ $\beta=8.47 \times 10^5$	$k_f=1.38 \times 10^{-6}$ $C=6.65 \times 10^{-6}$



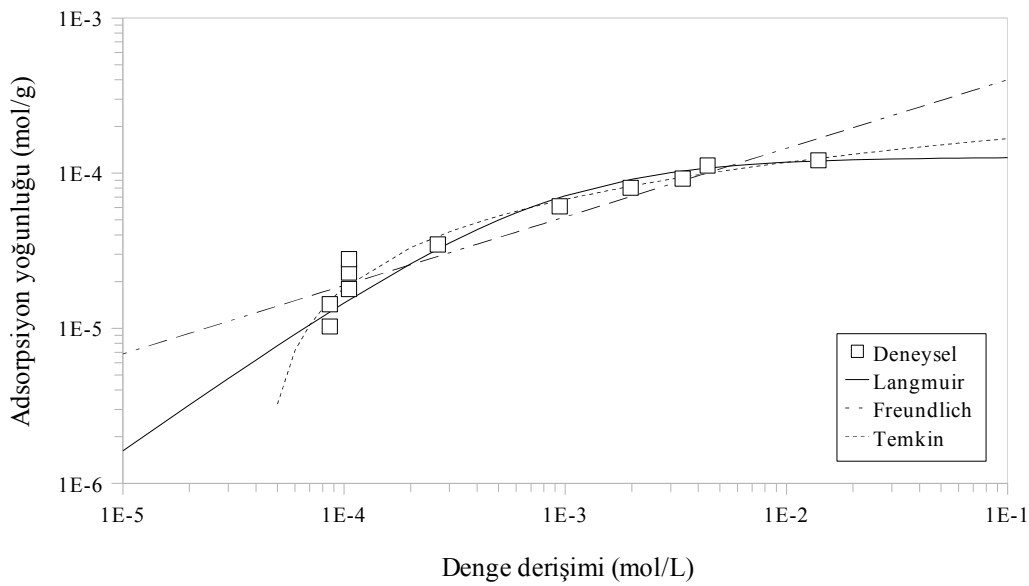
Şekil 7.1. Ham klinoptilolit üzerine YAM12 adsorpsiyonu için zamana bağlı verilerin kinetik modellerle karşılaştırılması

Tablo 7.3'te sunulan değerler ve Şekil 7.1'deki eğriler incelendiğinde, deneysel verilere en uygun modelin, en yüksek R² değerine ve deneysel denge adsorpsiyon yoğunluğu değerine en uygun hesaplanan q_e değerine sahip 2. mertebe modeli olduğu

görülmektedir.

7.1.2. Adsorpsiyon izotermi

Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri için hesaplanan izoterm parametreleri Tablo 7.4'de, hesaplanan izoterm verileri ile deneysel verilerin grafiksel karşılaştırılması Şekil 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.2. YAM12'nin ham klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu ile ilgili deneysel veriler ile hesaplanan izoterm modellerinin karşılaştırılması

Tablo 7.4. YAM12'nin ham klinoptilolit üzerine adsorplanması için hesaplanan izoterm parametreleri

Parametre	Langmuir	Freundlich	Temkin
Eğim	7.90×10^3	0.44	2.15×10^{-5}
Kayma	6.09	-2.96	2.17×10^{-4}
R ²	0.99	0.90	0.98
Model parametreleri	$K_L=0.16$ $a_L=1.30 \times 10^3$ $Q_0=1.27 \times 10^{-4}$	$n=2.26$ $K_F=1.11 \times 10^{-3}$	$B_1=2.15 \times 10^{-5}$ $K_T=2.33 \times 10^4$

Langmuir izotermi için tanımlanmış olan boyutsuz ayırma faktörü sabiti izoterm modeli ile deneysel verilerin uyumu hakkında daha nicel bir bağıntı sağlamaktadır.

Ayırma faktörü aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmaktadır:

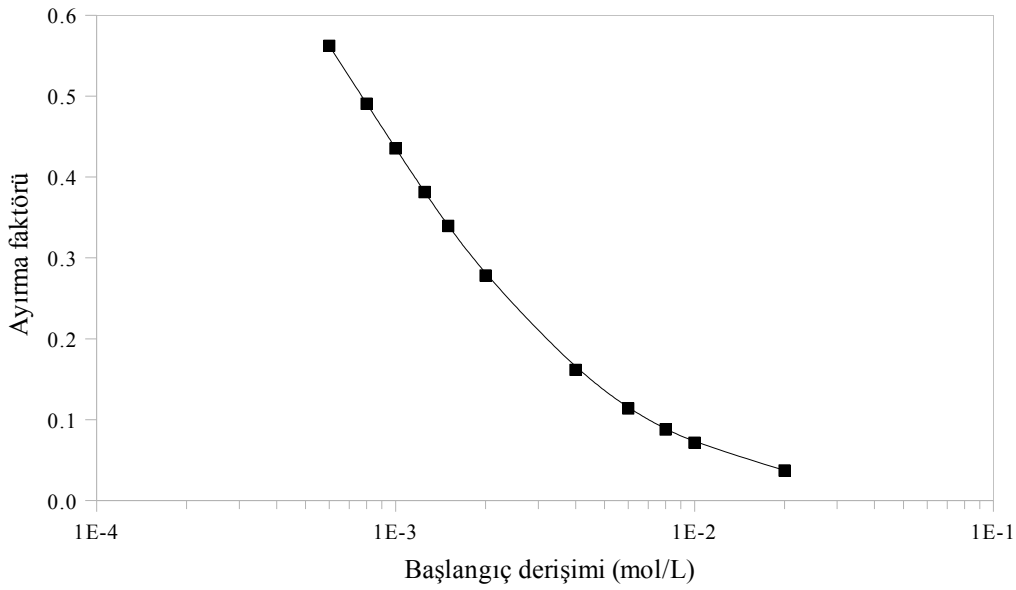
$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad (7.14)$$

Burada R_L ayırma faktörü, a_L Langmuir izoterminin enerji sabiti, C_0 başlangıç derişimidir. Ayırma faktörünün değişik değerleri adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği hakkında bilgi vermektedir. Bu değerlerin nasıl yorumlanacağı Tablo 7.5'te verilmiştir. Hesaplanan ayırma faktörü değerleri ise Şekil 7.3'te görölmektedir.

Tablo 7.5. Ayırma faktörü (R_L) değerlerinin yorumlanması

Ayırma faktörü	Adsorpsiyon işlemleri
$R_L > 1$	uygun değil
$R_L = 1$	doğrusal
$0 < R_L < 1$	uygun
$R_L = 0$	tersinmez

Tablo 7.4'de verilen değerler incelendiğinde en yüksek R^2 değerine sahip olan modelin Langmuir modeli olduğu görölmektedir. Hesaplanan ayırma faktörü eğrisinin tüm denge derişimi değerleri için 0 ile 1 arasında olması, yapılan adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline göre uygun bir işlem olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.3. YAM12'nin ham klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan ayırma faktörü eğrisi

7.2. İşlenmiş Klinoptilolit Üzerine Boyarmadde Adsorpsiyonu

7.2.1. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasının ve kütle transferi ve kimyasal reaksiyon gibi olası hız belirleyen adımların incelenmesi için deneysel verilerin belirli analiz yöntemleri ile incelenmesi gerekmektedir. Zamana bağlı adsorpsiyon verileri (bkz. Tablo 6.6, Tablo 6.12, Tablo 6.18, Tablo 6.24) kullanılarak, 1. mertebe, 2. mertebe, Elovich ve Difüzyon modelleri için kinetik parametreler hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.6'da sunulan değerler incelendiğinde, tüm boyarmaddeler için deneysel verilere en uygun modelin, en yüksek R^2 değerine ve deneysel denge adsorpsiyon yoğunluğu değerine en uygun hesaplanan q_e değerine sahip 2. mertebe modeli olduğu görülmektedir. 2. mertebe modeli, hız belirleyen adımın kimyasal adsorpsiyon içerdiği varsayımına dayanmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon adsorbat ile yüzey arasında valens kuvvetlerinin etkileşimini içerir [79, 80]. 1. mertebe modeli için hesaplanan R^2 değerlerinin yüksek olmasına rağmen, hesaplanan q_e değerlerinin deneysel verilerden sapması bu modelin uyumsuzluğunu göstermektedir.

Tablo 7.6. İşlenmiş klinoptilolit üzerine boyarmadde adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler

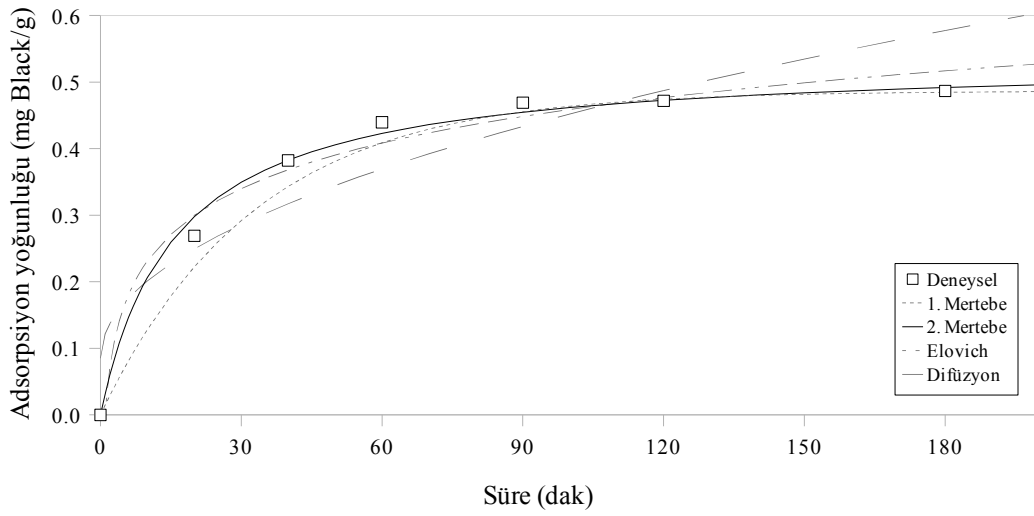
Model	Parametre	RB5	RB19	RY186	RTB21
1. mertebe	R^2	0.96	0.88	0.97	0.94
	k_1	0.01	0.01	0.02	0.02
	q_e	0.66	0.49	0.59	0.87
2. mertebe	R^2	0.99	0.99	0.99	0.99
	k_2	0.12	0.53	0.35	0.10
	q_e	0.54	0.45	0.48	0.52
Elovich	R^2	0.90	0.89	0.92	0.87
	α	0.10	10.30	0.32	0.08
	β	10.12	23.19	13.5	10.00
Difüzyon	R^2	0.86	0.68	0.79	0.89
	k_i	0.04	0.03	0.03	0.04
	C	0.09	0.15	0.11	0.06
DeneySEL	q_e	0.49	0.45	0.46	0.47

RB5 boyarmaddesi irdelendiğinde (Şekil 7.4 ve 7.5), 1. mertebe ve difüzyon modellerinin işlemin başındaki eğilimi yakalayamadığı görülmektedir. Lineer çizimlerde; Elovich ve difüzyon modelleri için deneysel verilerin 60. dakikadan, 1. mertebe modeli için ise 90. dakikadan sonra lineerlikten saptıkları görülmektedir. 2. mertebe kinetik modelin tüm zaman aralığı boyunca deneysel verilerle uyum sağladığı görülmektedir.

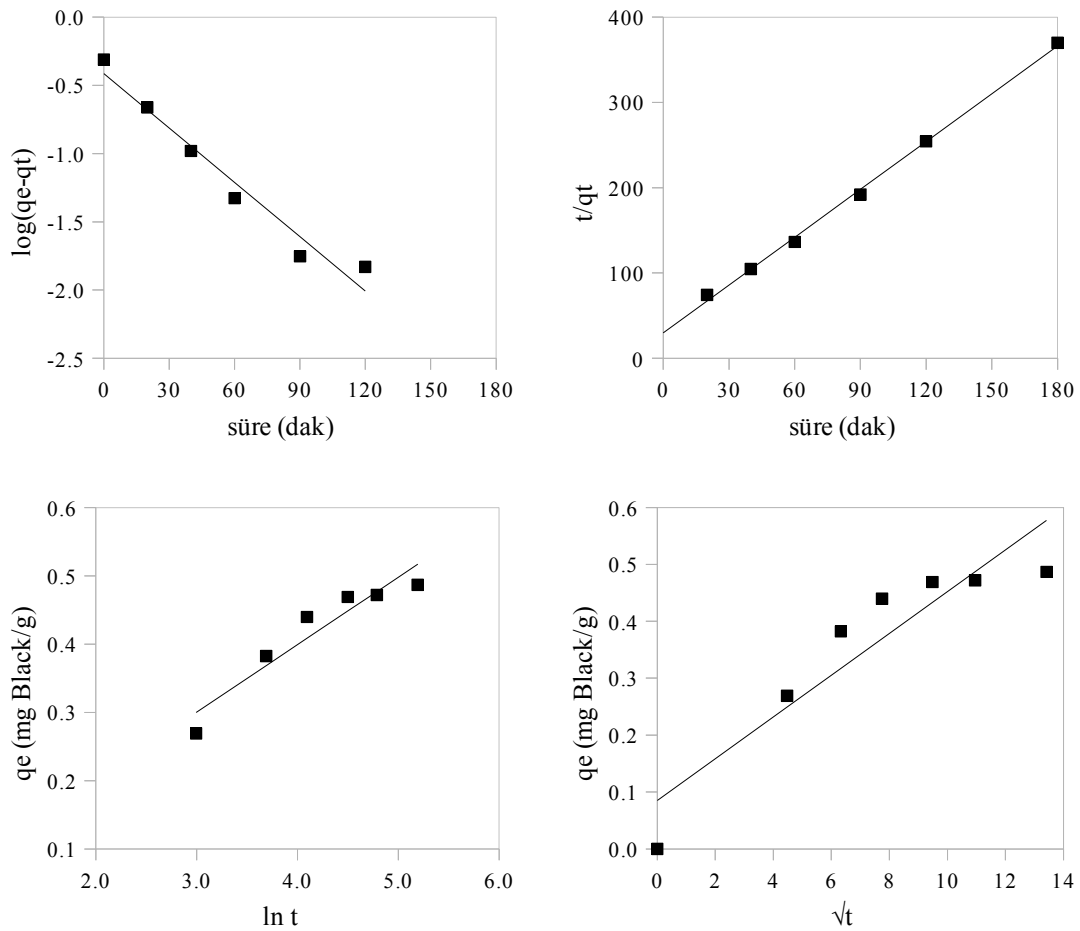
RB19 boyarmaddesi ile ilgili verilerin sunulduğu Şekil 7.6 ve 7.7 incelendiğinde 2. mertebe modelinin dışındaki modeller için, deneysel verilerin lineer davranış sergilemediği görülmektedir. 1. mertebe ve difüzyon modelleri 90 dakikadan düşük süreler için deneysel verilerden düşük adsorpsiyon yoğunluğu öngörmüştür. Difüzyon modeli 120. dakikadan yüksek sürelerde deneysel verilerden oldukça sapma göstermektedir.

Şekil 7.8 ve 7.9'da verilen RY186 boyarmaddesi için 1. mertebe ve difüzyon modelleri 90. dakikadan düşük sürelerde deneysel verilerden sapma göstermektedir. Elovich ve difüzyon modelleri ise 120. dakikadan sonra deneysel adsorpsiyon yoğunluğundan yüksek değerler öngörmektedir. 2. mertebe modeli ise tüm zaman aralığında deneysel verilerle iyi bir uyum sergilemektedir.

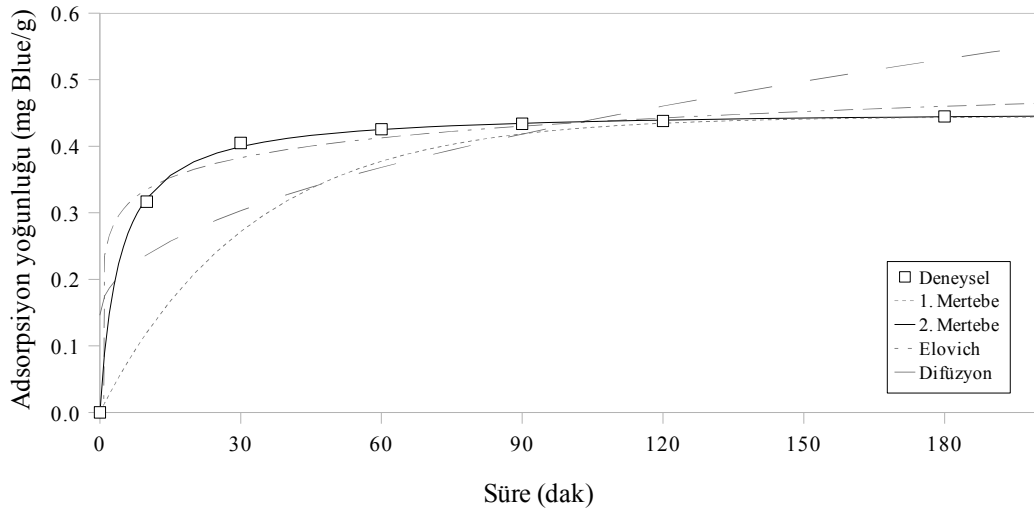
Şekil 7.10 ve 7.11'de Turquoise boyarmaddesi için elde edilen veriler görülmektedir. Diğer boyarmaddelerin aksine 1. mertebe modeli 120. dakikaya kadar deneysel verilerden daha yüksek bir adsorpsiyon yoğunluğu öngörmüştür. Zaman aralığının genelinde deneysel verilere en uygun değerler 2. mertebe modeli ile elde edilmiştir.



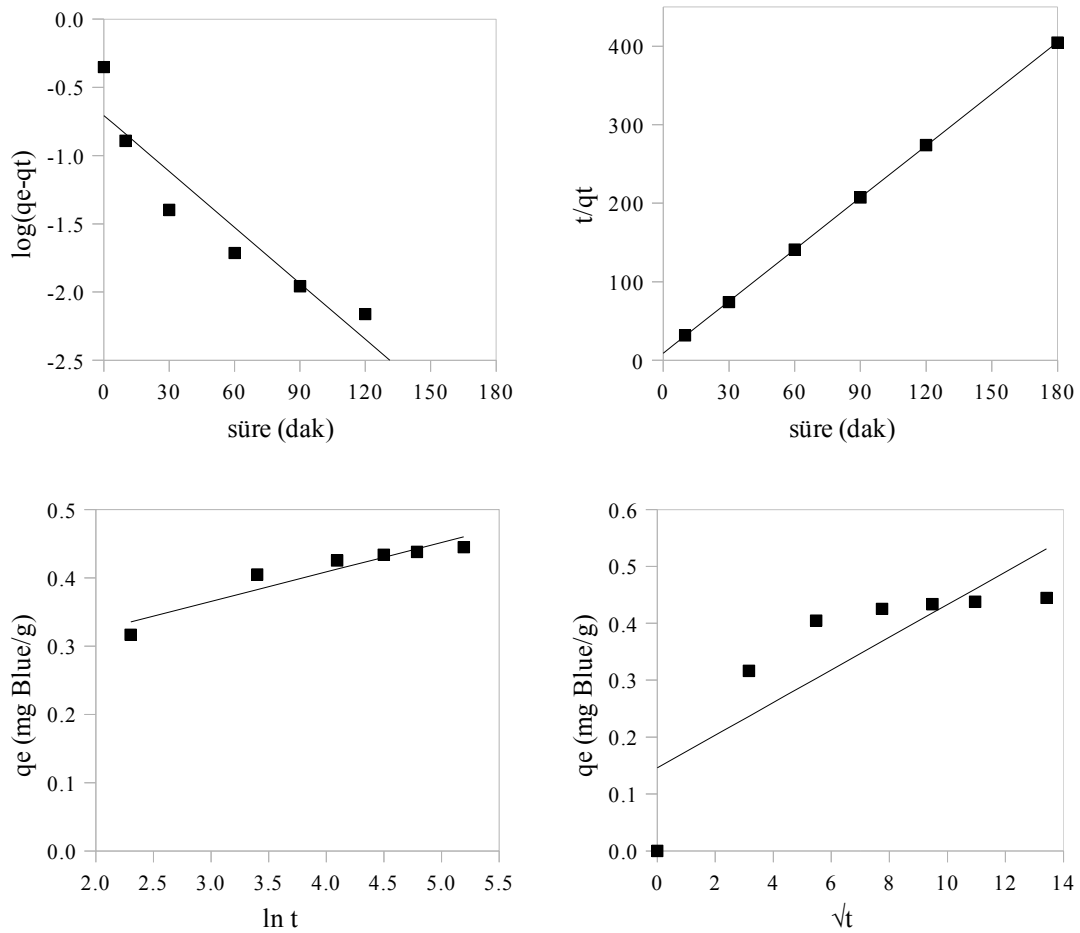
Şekil 7.4. RB5 adsorpsiyonunun kinetik verilerinin teorik modellerle karşılaştırılması



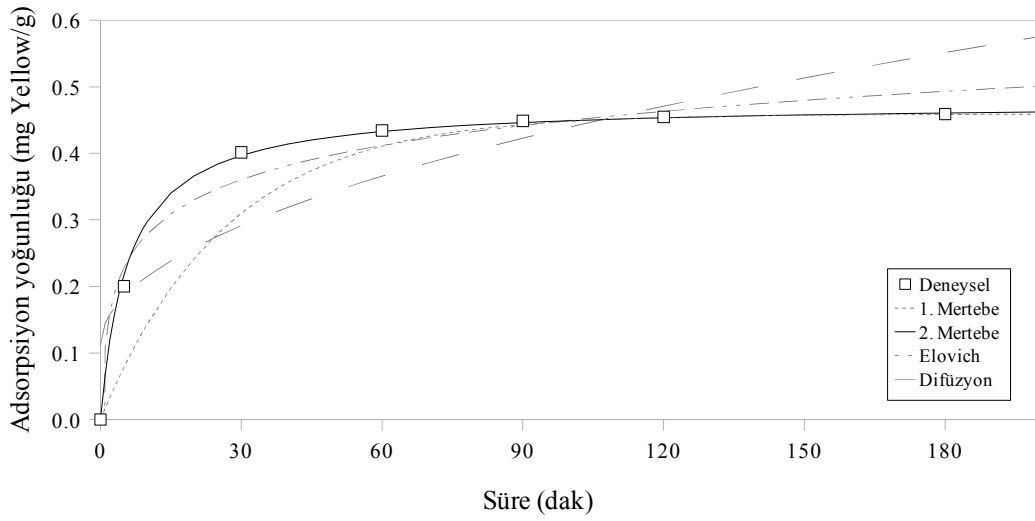
Şekil 7.5. RB5 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik modellerin lineer çizimleri (sol üst: 1. mertebe, sağ üst: 2. mertebe, sol alt: Elovich, sağ alt: difüzyon modeli)



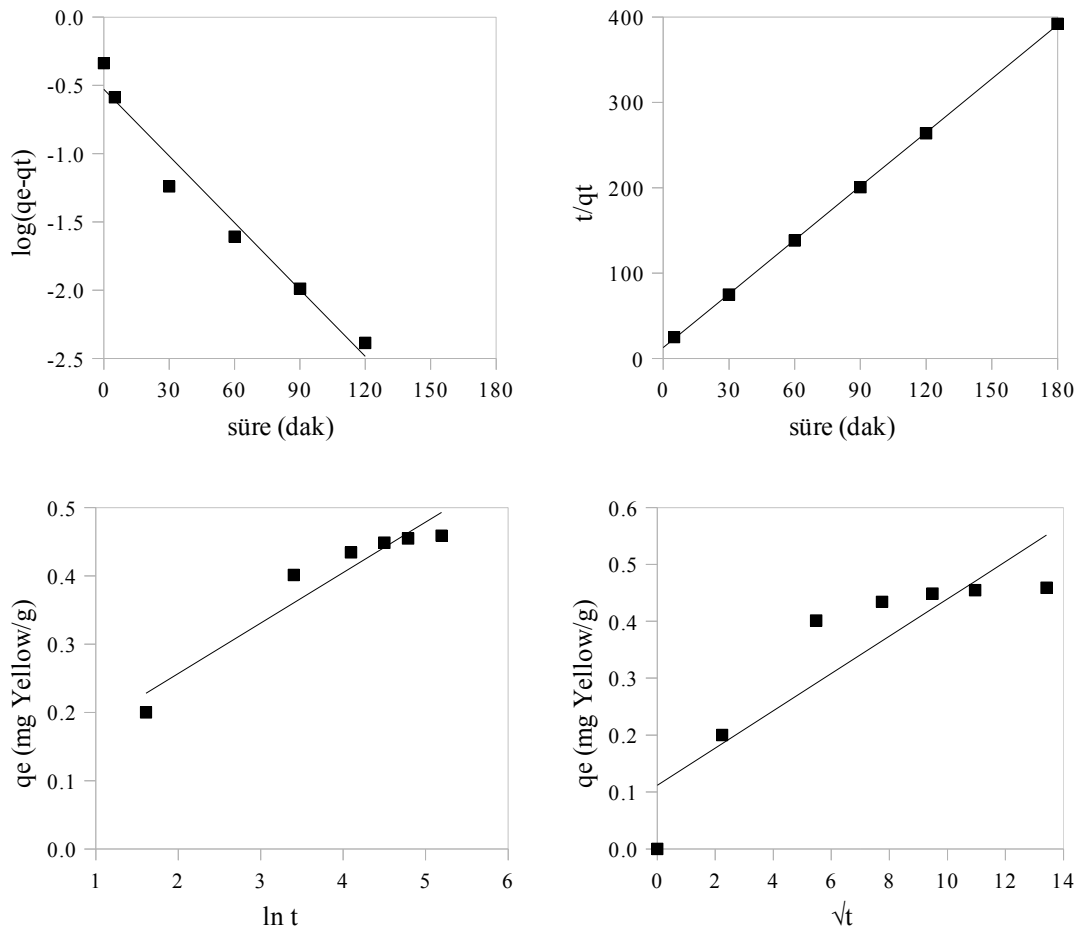
Şekil 7.6. RB19 adsorpsiyonunun kinetik verilerinin teorik modellerle karşılaştırılması



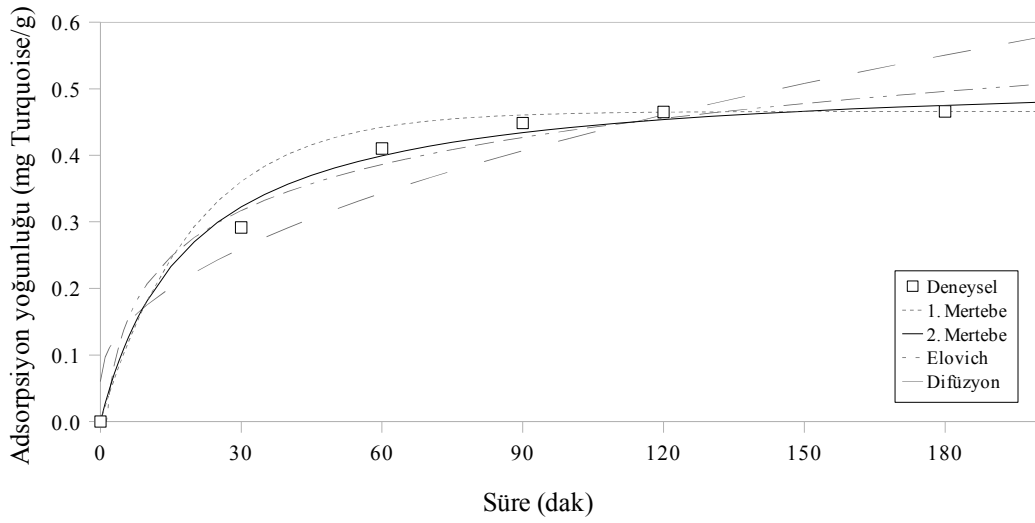
Şekil 7.7. RB19 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik modellerin lineer çizimleri (sol üst: 1. mertebe, sağ üst: 2. mertebe, sol alt: Elovich, sağ alt: difüzyon modeli)



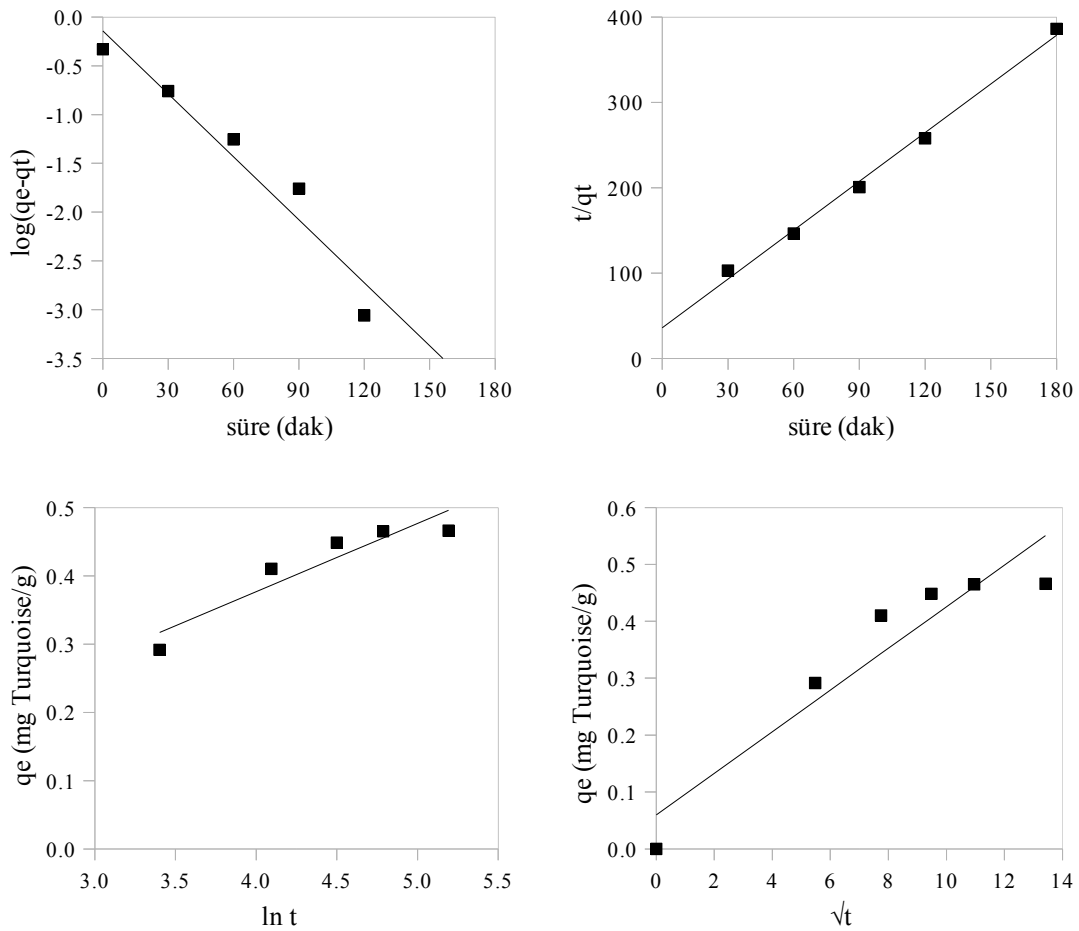
Şekil 7.8. RY186 adsorpsiyonunun kinetik verilerinin teorik modellerle karşılaştırılması



Şekil 7.9. RY186 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik modellerin lineer çizimleri (sol üst: 1. mertebe, sağ üst: 2. mertebe, sol alt: Elovich, sağ alt: difüzyon modeli)



Şekil 7.10. RTB21 adsorpsiyonunun kinetik verilerinin teorik modellerle karşılaştırılması



Şekil 7.11. RTB21 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik modellerin lineer çizimleri (sol üst: 1. mertebe, sağ üst: 2. mertebe, sol alt: Elovich, sağ alt: difüzyon modeli)

7.2.2. Adsorpsiyon izotermi

Boyarmaddenin sıvı faz derişimine karşı katı faz derişiminin çizilmesiyle elde edilen adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon işlemi ile ilgili varsayımlardan yola çıkılarak türetilen teorik veya ampirik modellere uydurularak, adsorbanın yüzey özellikleri ve adsorbat ile olan ilgisini ifade eden bir takım değerlerin hesaplanmasına yardımcı olur. Atıksulardan boyarmadde adsorpsiyonu için bir adsorpsiyon sisteminin tasarlanmasında denge eğrisini en uygun ifade eden ilişkinin tespit edilmesi, adsorpsiyon verilerinin yorumlanması ve adsorpsiyon işleminin sınırlarının tespiti için kaçınılmazdır [74].

Tablo 6.7, 6.13, 6.19, 6.25 ve Şekil 6.16, 6.23, 6.31, 6.39'da sunulan veriler ışığında, Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri için hesaplanan izoterm parametreleri Tablo 7.7'de, hesaplanan izoterm verileri ile deneysel verilerin grafiksel karşılaştırılması Şekil 7.12, 7.14, 7.16, 7.18'de, izoterm modellerinin lineer çizimleri ve denklem (7.1) ile hesaplanan ayırma faktörü grafikleri ise Şekil 7.13, 7.15, 7.17, 7.19'da verilmiştir.

Tablo 7.7. İşlenmiş klinoptilolit üzerine boyarmadde adsorplanması için hesaplanan izoterm parametreleri

Model	Parametre	RB5	RB19	RY186	RTB21
Langmuir	R^2	0.950	0.999	0.988	0.992
	K_L	0.222	0.136	0.117	0.165
	a_L	0.010	0.046	0.007	0.008
	Q_0	22.46	2.908	15.75	21.19
Freundlich	R^2	0.890	0.800	0.947	0.970
	n	1.906	2.652	2.053	1.866
	K_F	0.350	0.078	0.204	0.219
Temkin	R^2	0.817	0.931	0.857	0.896
	B_1	2.498	0.449	2.259	3.024
	K_T	1.638	1.109	0.241	0.247

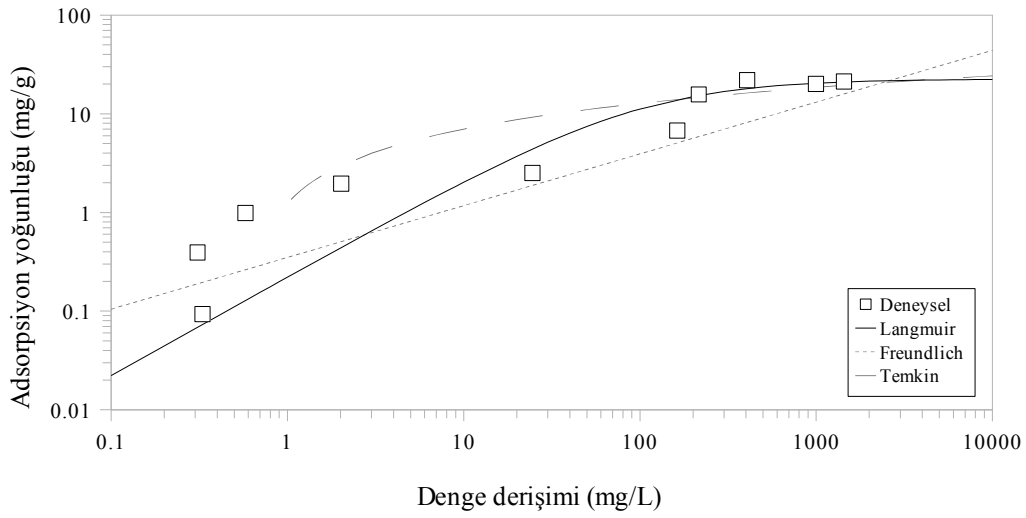
Tablo 7.7'de verilen değerler incelendiğinde en yüksek R^2 değerine sahip olan modelin Freundlich modeli olduğu görülmektedir. Langmuir modelinin önerdiği ayırma faktörü hesaplanmıştır. Ayırma faktörünün tüm denge derişimi değerleri için, tamamen ideal tersinmez durumu ifade eden 0 değeri ile tamamen tersinir durumu

ifade eden 1 değeri arasında olması, işlenmiş klinoptilolit kullanılarak boyarmaddeler için uygun bir adsorban olduğunu göstermektedir.

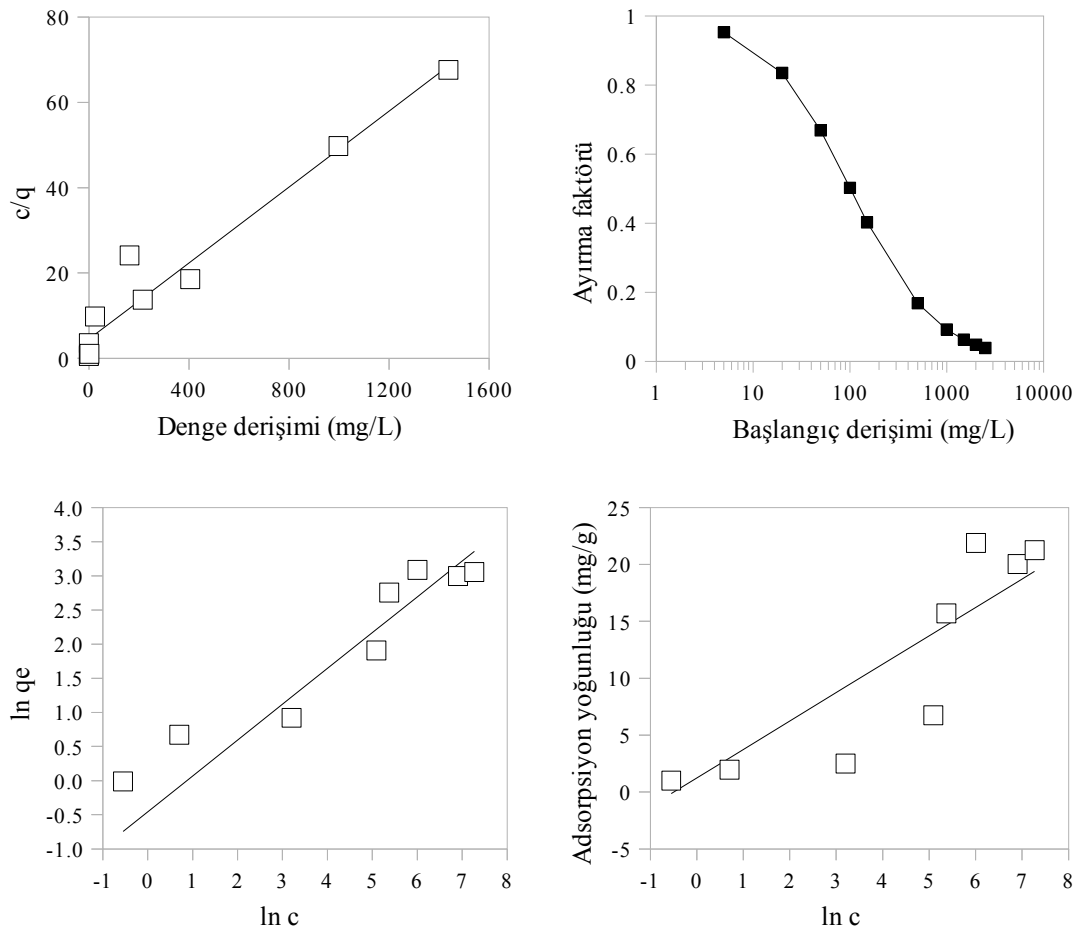
Freundlich denklemi dar derişim aralıklarında deneysel verilerle ve Langmuir denklemiyle uyum gösterir. Freundlich izotermi, öncelikle en yüksek enerjiye sahip aktif sitelerin, daha sonra düşük enerjili sitelerin doldurulduğunu dolayısı ile adsorpsiyon enerjisinin sürekli değiştiğini öngörmekte ve kaplanan yüzey alanı oranının düşük değerlerinde deneysel verilerle daha iyi uyum göstermektedir. Temkin izotermi, adsorpsiyon ısısının kaplanan yüzey oranı ile lineer olarak azaldığı varsayımına dayanır [80].

Şekil 7.12, 7.14, 7.16 ve 7.18 incelendiğinde deneysel verilerin tüm boyarmaddeler için lineere yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. En yüksek belirleme katsayısı değerine sahip Freundlich izotermi tüm denge derişimi aralığında deneysel verilerle iyi uyum göstermektedir. İkinci yüksek belirleme katsayısına sahip Langmuir izotermi ise yüksek denge derişimi değerlerinde iyi uyum gösterirken, düşük denge derişimi değerlerinde deneysel verilerden düşük adsorpsiyon yoğunluğu değerleri öngörmüştür. En düşük belirleme katsayısına sahip Temkin izoterminin ise düşük denge derişimindeki lineerlikten oldukça saptığı görülmektedir. Deneysel verilerle model verilerinin uyumu lineer çizimlerde (Şekil 7.13, 7.15, 7.17, 7.19) daha açık görülmektedir.

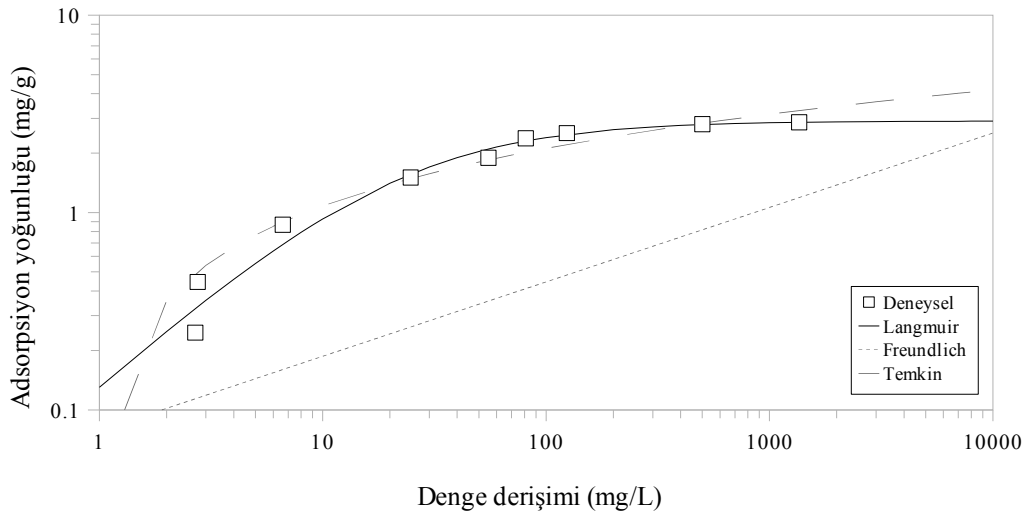
Ayırma faktörü açısından incelendiğinde (Şekil 7.13, 7.15, 7.17, 7.19), tüm boyarmaddeler için düşük denge derişimi değerlerinde ayırma faktörü değeri tamamen terisindir duruma yaklaşmakta, yüksek denge derişimi değerlerinde ise ideal tersinmez duruma yaklaştığı görülmektedir.



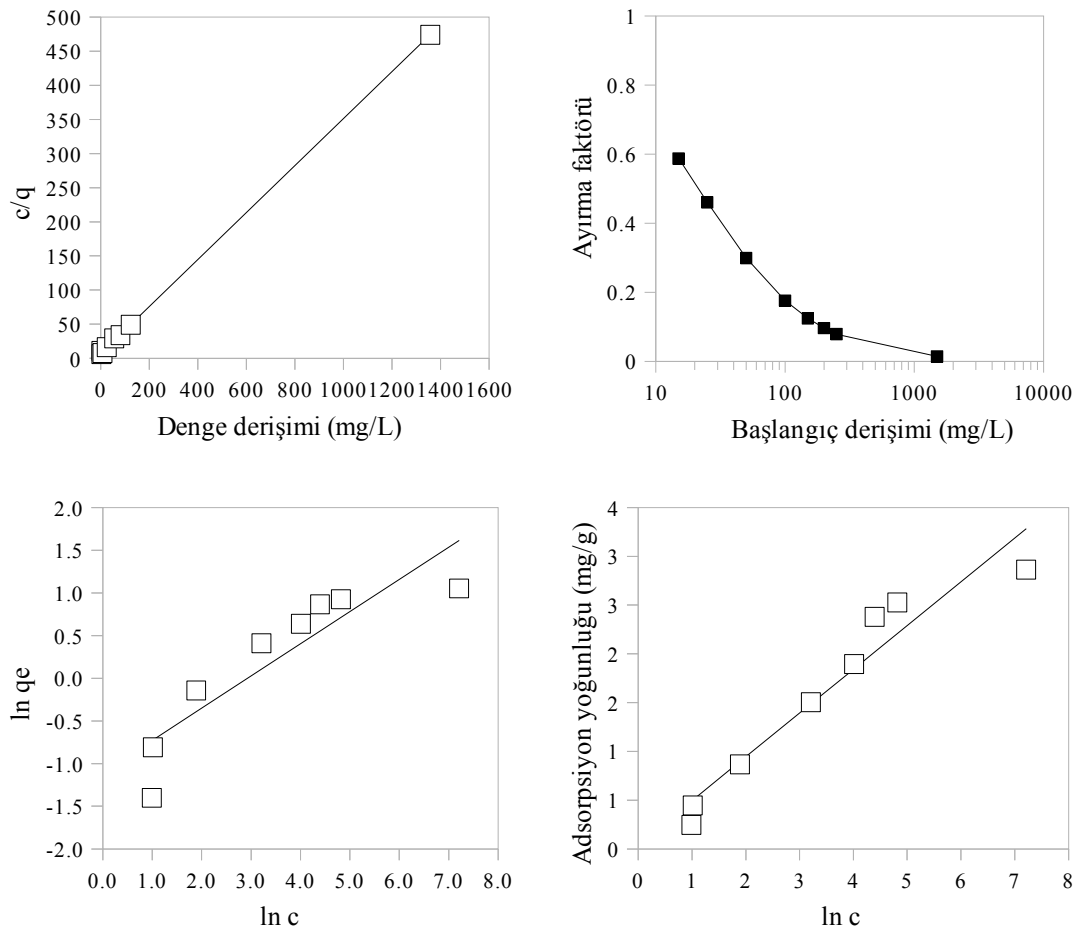
Şekil 7.12. RB5 adsorpsiyonunun izoterm modelleri ile karşılaştırılması



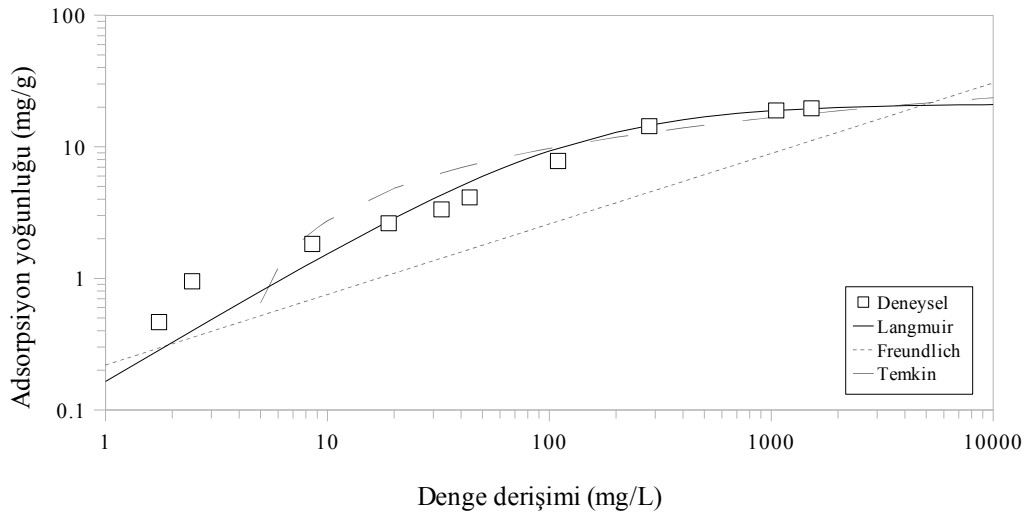
Şekil 7.13. RB5 adsorpsiyonunun izoterm modellerinin lineer çizimleri (sol üst: Langmuir, sağ üst: ayırma faktörü, sol alt: Freundlich, sağ alt: Temkin)



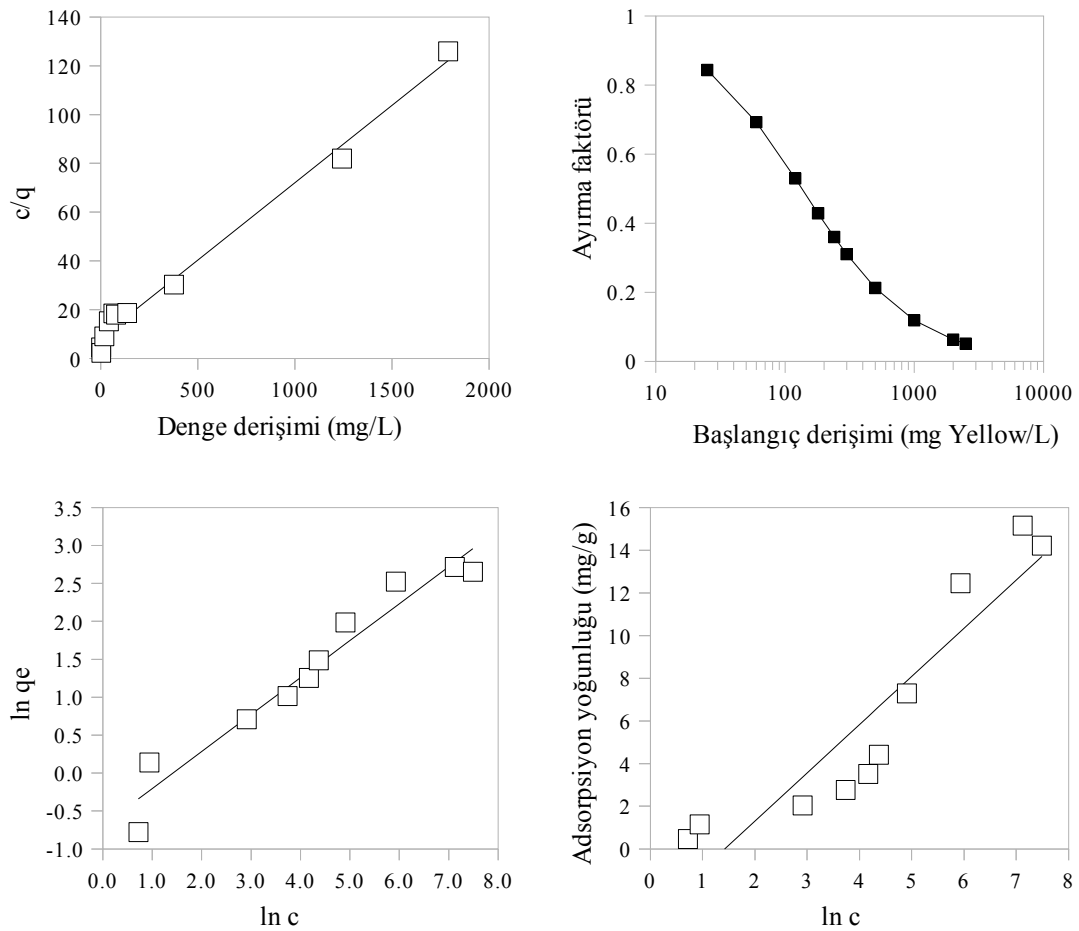
Şekil 7.14. RB19 adsorpsiyonunun izoterm modelleri ile karşılaştırılması



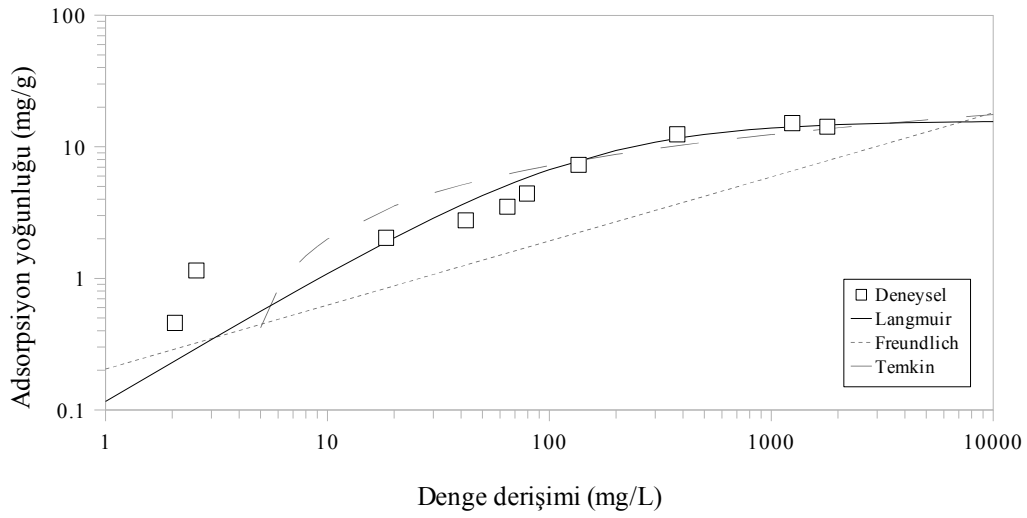
Şekil 7.15. RB19 adsorpsiyonunun izoterm modellerinin lineer çizimleri (sol üst: Langmuir, sağ üst: ayırma faktörü, sol alt: Freundlich, sağ alt: Temkin)



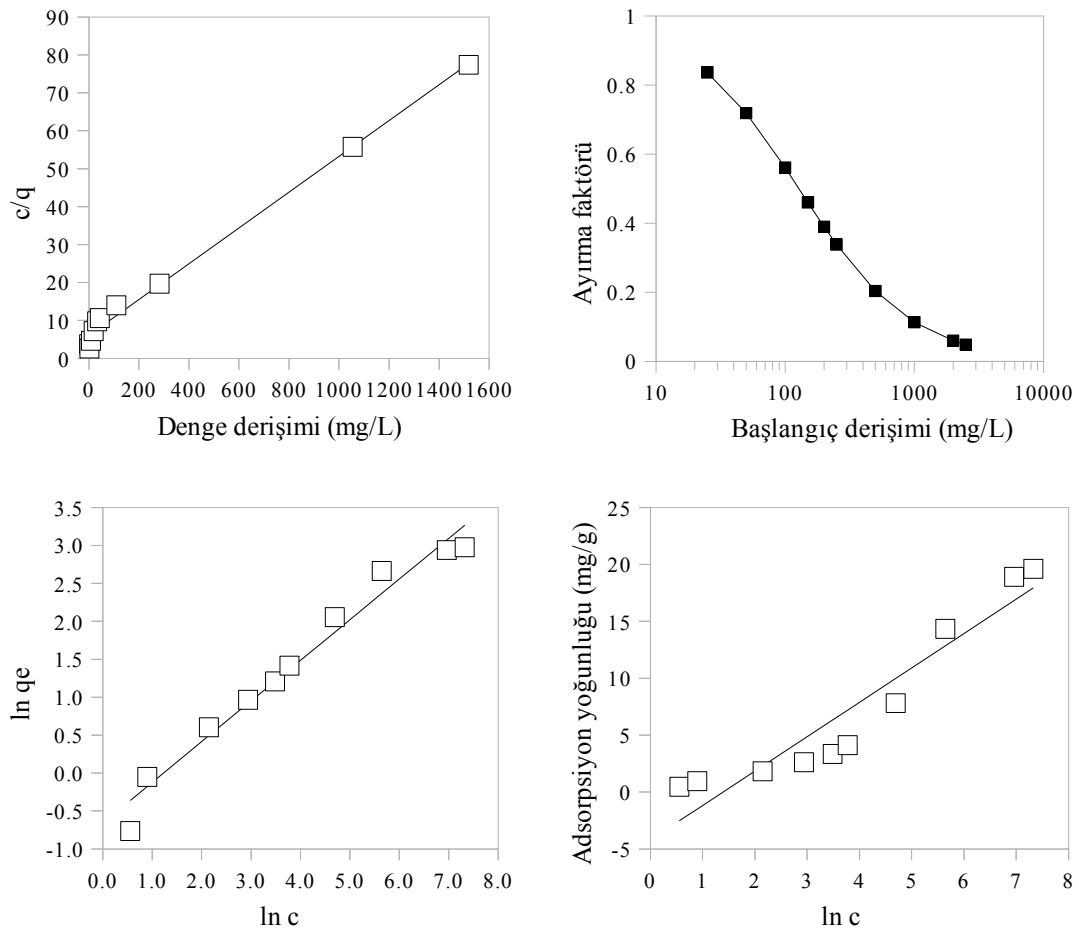
Şekil 7.16. RY186 adsorpsiyonunun izoterm modelleri ile karşılaştırılması



Şekil 7.17. RY186 adsorpsiyonunun izoterm modellerinin lineer çizimleri (sol üst: Langmuir, sağ üst: ayırma faktörü, sol alt: Freundlich, sağ alt: Temkin)



Şekil 7.18. RTB21 adsorpsiyonunun izoterm modelleri ile karşılaştırılması



Şekil 7.19. RTB21 adsorpsiyonunun izoterm modellerinin lineer çizimleri (sol üst: Langmuir, sağ üst: ayırma faktörü, sol alt: Freundlich, sağ alt: Temkin)

7.2.3. Adsorpsiyon termodinamiği

Sıcaklığa bağlı yapılan deneylerin sonuçları kullanılarak her bir boyarmadde adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerjisi, entalpi değişimi ve entropi değişimi (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (7.15)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (7.16)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7.17)$$

Burada K_d adsorpsiyon dağılım katsayısı, q_e (mol/L) denge halinde birim çözelti hacmi başına adsorplanan boyarmadde miktarı, C_e (mol/L) boyarmadde çözeltisinin denge derişimi, T (K) mutlak sıcaklık, R ideal gaz sabiti, ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 sırasıyla Gibbs serbest enerjisi değişimi, entalpi değişimi ve entropi değişimidir.

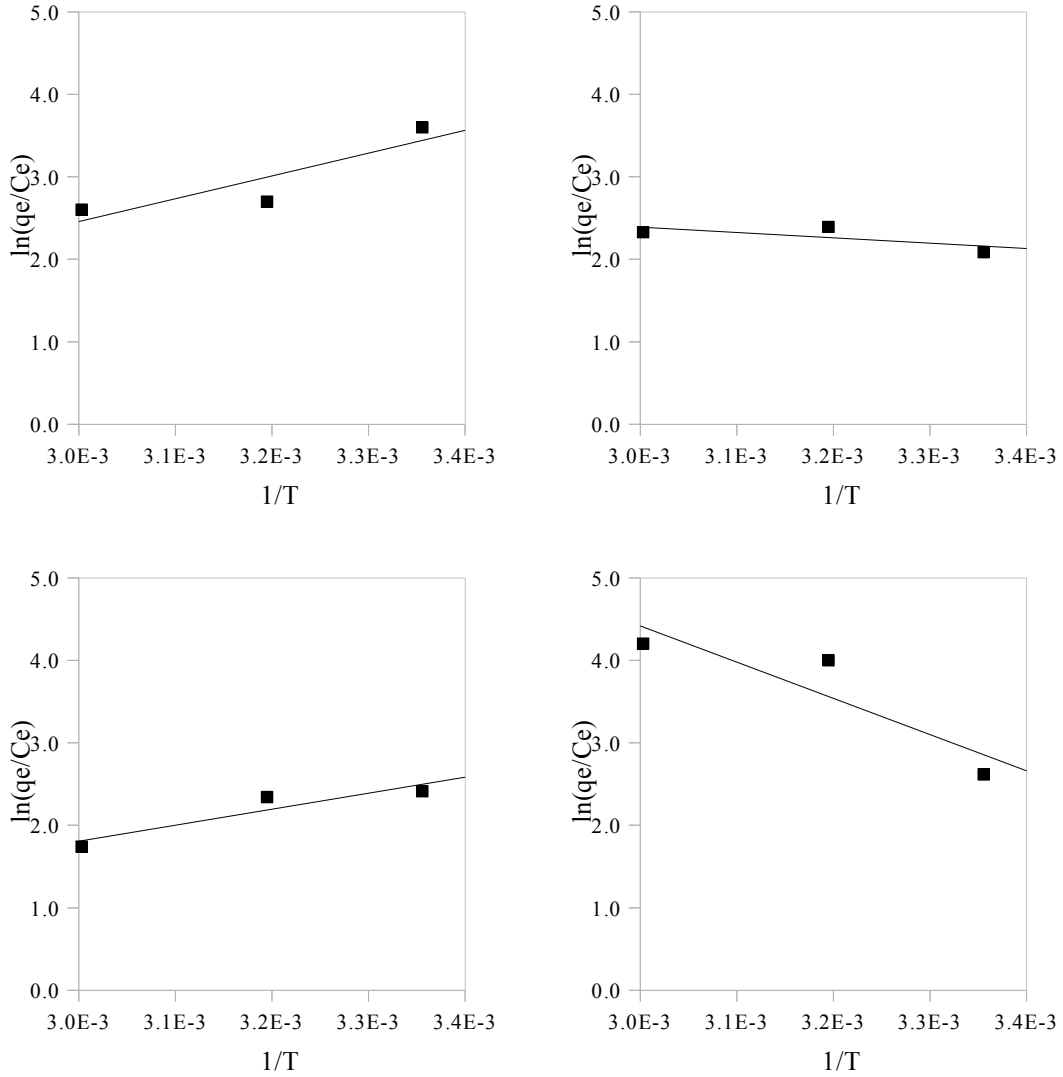
Sonuçlar Tablo 7.8 ve Şekil 7.20'de verilmektedir.

Tablo 7.8. Termodinamik adsorpsiyon verileri.

Parametre		RB5	RB19	RY186	RTB21
ΔG^0 (kJ/mol)	298 K	-8938.18	-5171.87	-5979.26	-6485.85
	313 K	-7027.74	-6225.02	-6093.27	-10407.47
	333 K	-7282.74	-6446.18	-4821.24	-11637.33
ΔH^0 (kJ/mol)		-22401.12	-5408.89	-16162.81	36466.02
ΔS^0 (J/mol)		-46.57	36.09	-33.47	146.11

Tablo 7.8'de görüldüğü gibi ΔG^0 değerlerinin tüm boyarmaddeler ve tüm sıcaklıklar için negatif olması adsorpsiyon işleminin spontane olduğunun ve adsorpsiyon işlemi için bir enerji bariyerinin olmadığını göstermektedir. Entalpi değişimi (ΔH^0) RTB21 boyarmaddesi dışında negatif değerlere sahiptir. Bu da RTB21 boyarmaddesinin

adsorpsiyonunun endotermik diğer boyarmaddelerin adsorpsiyon işlemlerinin ise ekzotermik olduğunu göstermektedir. RTB21 ve RB19 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu işlemi için ΔS^0 değerinin pozitif olması, adsorban – çözelti arayüzünde düzensizliğin arttığının bir göstergesidir. Negatif değerlere sahip diğer boyarmadde adsorpsiyonu işlemleri için ise düzensizliğin azalması söz konusudur.



Şekil 7.12. Termodinamik sonuçlar (sol üst: RB5, sağ üst: RB19, sol alt: RY186, sağ alt: RTB21)

7.2.4. pH değişiminin etkisi

Kullanılan tüm boyarmaddeler için, çözültideki boyarmadde derişimi sabit olduğu halde, pH değerinin değişmesiyle ölçülen renk yoğunluğu da değişmektedir. Bu da

pH değerinin boyarmaddelerin moleküllerindeki renk belirleyen yapıyı etkilediğini göstermektedir RB5 boyarmaddesinin renk yoğunluğu pH aralığının uç noktalarında ve nötre yakın bölgede azalmakta, 5 ve 10 pH değerlerinde en üst seviyeye ulaşmaktadır. RB19 boyarmaddesi nötr pH değerinde en yüksek renk yoğunluğuna sahiptir ve pH aralığının uçlarında renk yoğunluğu azalma göstermektedir. RY186 boyarmaddesinin renk yoğunluğu pH aralığının 3'ün altındaki değerleri için artmakta, 10'un üzerindeki değerleri için azalmaktadır. RTB21 boyarmaddesinin renk yoğunluğu azalan pH değeriyle azalma eğilimi göstermektedir. (Şekil 6.17, 6.24, 6.32, 6.40)

Adsorpsiyon işlemi sonucunda ölçülen pH değerinin, başlangıç pH değerinden farklı olmadığı gözlenmiştir. Farklı pH değerlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkileri de boyarmaddelere göre farklılık göstermektedir. Şekil 6.17 ve 6.24 incelendiğinde RB5 ve RB19 boyarmaddelerinin ölçülen başlangıç derişimi ile adsorpsiyon işlemi sonucunda ölçülen denge derişimi değerleri arasındaki ilişki değişen pH değerleri için farklılık göstermemektedir. Bunun sonucu olarak adsorpsiyon yoğunluğu değerlerinde çalışılan pH aralığında, pH değerine bağlı olarak belirgin bir farklılık görülmemektedir. Dolayısıyla pH değişiminin adsorpsiyon üzerinde belirgin bir etkisini olmadığı görülmektedir. RY186 boyarmaddesi ise çok belirgin bir fark olmamasına karşın, pH 2 değerinde en yüksek, pH 12 değerinde ise en düşük adsorpsiyon yoğunluğuna sahiptir. RTB21 boyarmaddesi nötr pH değerinde en düşük adsorpsiyon değerine sahiptir. pH aralığının alkali bölgesinde adsorpsiyon yoğunluğu artmaktadır.

Kullanılan boyarmaddelerin hiçbirinde pH değişimi sonucunda sulu çözeltide bir çökme gözlenmemiştir.

7.2.5. Tanecik boyutu etkisi

Şekillerde parçacık boyutunun azalmasıyla adsorpsiyon yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Parçacık boyutunun azalması, adsorban kütesinin sabit kalmasına rağmen, adsorban – çözelti arayüzünün yüzey alanının artmasına sebep olmaktadır. Birim alanda adsorplanan adsorbat miktarı sabit olduğundan, yüzey alanının artması

birim adsorban kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarının artması, dolayısı ile adsorpsiyon yoğunluğunun artması ile sonuçlanmaktadır.

7.3. Kesikli Adsorpsiyon Sistemi Tasarımı

Tek adımlı kesikli bir adsorpsiyon sistemi şu şekilde ifade edilebilir. C_0 g boyarmadde / m^3 su derişimine sahip V m^3 boyarmadde çözeltisi, başlangıç adsorpsiyon yoğunluğu q_0 g boyarmadde / kg adsorban olan M kg adsorban ile temas ettirilir ve sistem dengeye ulaştıktan sonra M kg adsorban q_e g boyarmadde / kg adsorban adsorpsiyon yoğunluğuna sahip olurken, C_e g boyarmadde / m^3 su derişiminde V m^3 boyarmadde çözeltisi sistemi terketmektedir. Şekil 7.13'te resmedilen böyle bir sistemin kütle dengesi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$V(C_e - C_0) = M(q_0 - q_e) \quad (7.18)$$

başlangıç adsorpsiyon yoğunluğu, q_0 değeri 0 olarak kabul edildiğinde:

$$V(C_0 - C_e) = M q_e \quad (7.19)$$

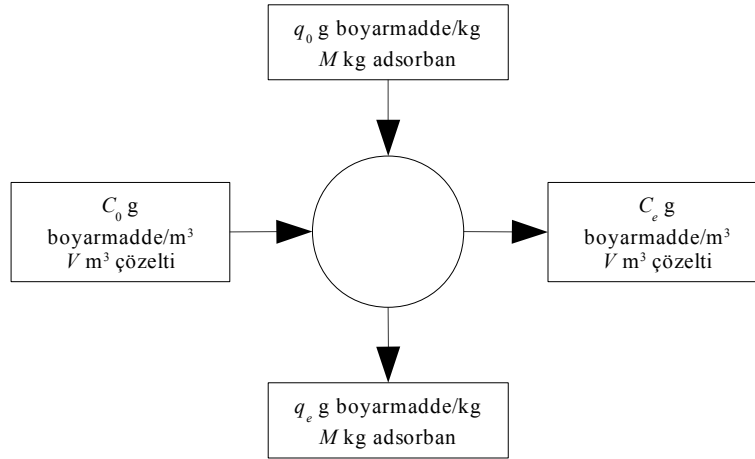
denklemini elde edilir. Denge derişimini adsorpsiyon yoğunluğuna bağlayan denklem izoterm modelinden elde edilir. İzoterm deneylerinde elde edilen sonuçlara göre, tüm boyarmaddeler için en uygun izoterm modeli

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (7.20)$$

denklemini ile ifade edilen Langmuir modelidir. İzoterm modeli denklemde yerine konulduğunda

$$M = \frac{V(C_0 - C_e)}{(K_L C_e)/(1 + a_L C_e)} \quad (7.21)$$

denklemleri elde edilir. Bu denklemler yardımı ile C_0 derişimine sahip V hacmindeki atık boyarmadde çözeltilisini C_e derişimine seyreltmek için gereken adsorban kütlesi hesaplanabilir.



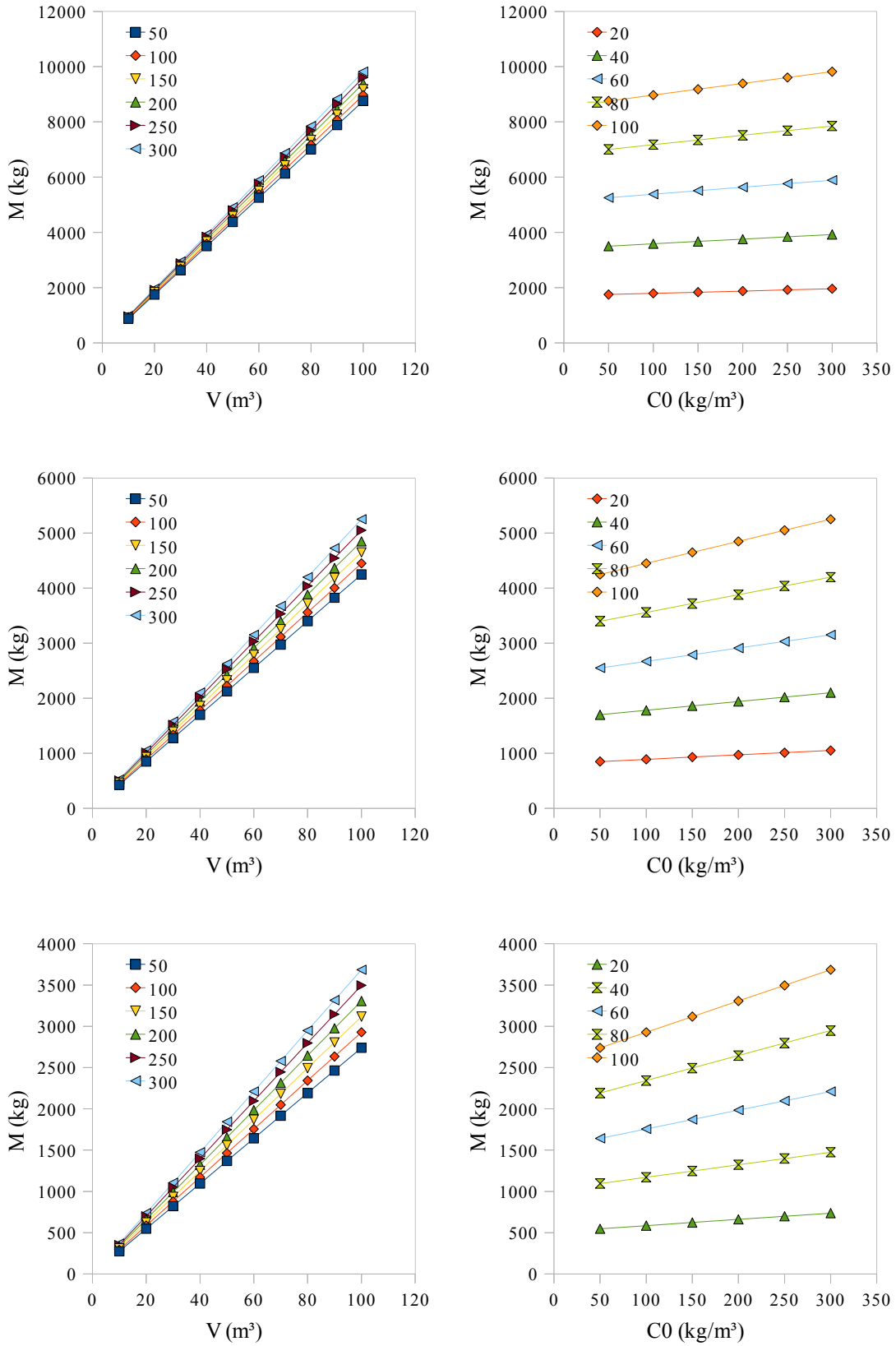
Şekil 7.13. Kesikli adsorpsiyon sisteminin şeması

Kullanılan boyarmaddeler için çözeltili hacmi, başlangıç derişimi ve adsorpsiyon yüzdesi bağımsız değişkenleri için hesaplanan adsorban kütlesi değerleri Şekil 7.14 ve 7.21 arasındaki şekillerde verilmektedir. Verilen eğriler aşağıdaki şekillerde kullanılır:

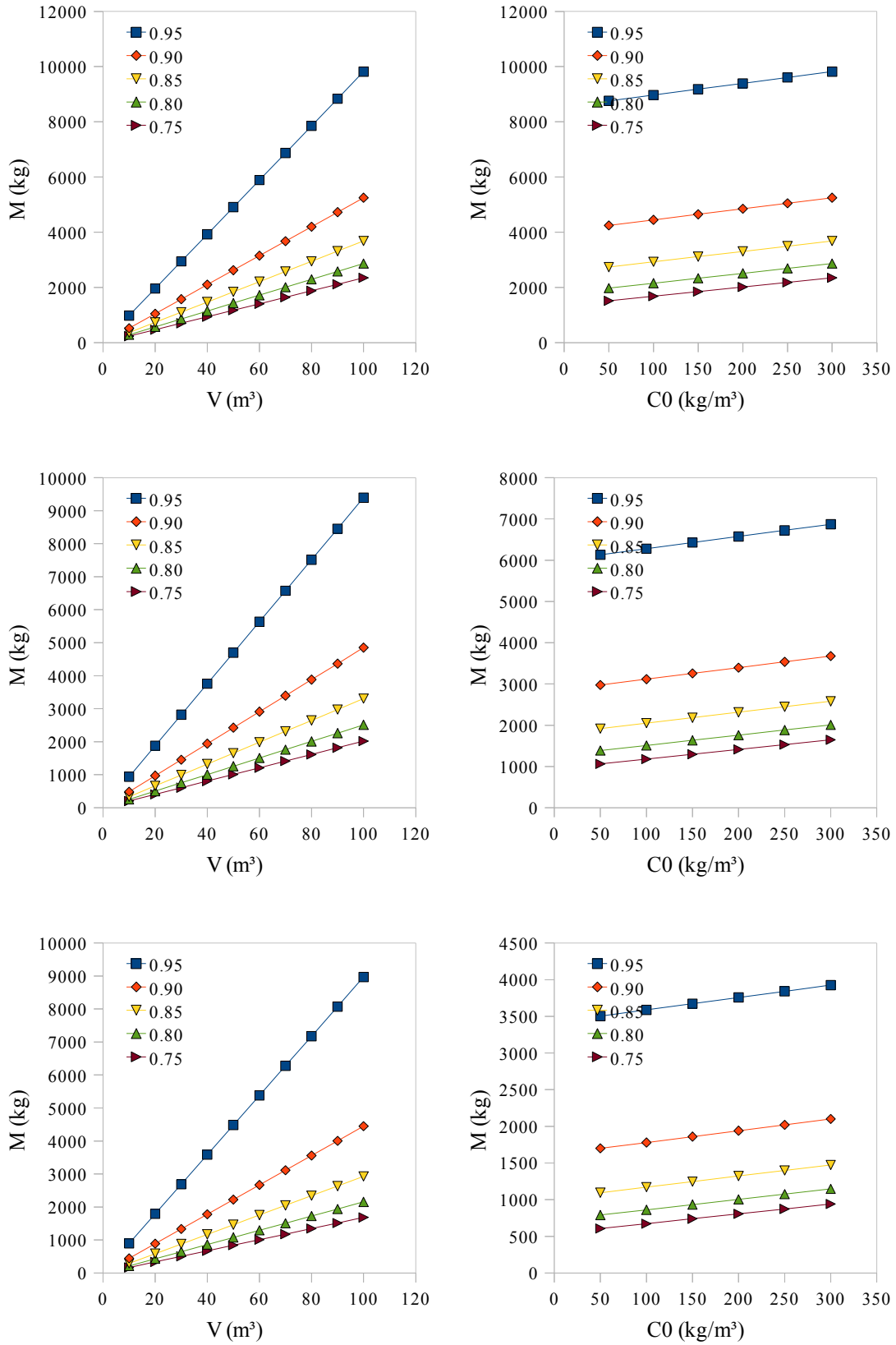
Durum 1: 60 m^3 150 g/m^3 derişiminde RB5 çözeltilisini % 95 oranında seyreltmek için gereken adsorban miktarı, Şekil 7.14'de %95 adsorpsiyon yüzdesi grafiğinin çözeltili hacmi değerlerinin olduğu x ekseninde 60 m^3 değerini gösteren noktadan yukarı dik bir doğru çizilip 150 g/m^3 başlangıç derişimi değerini temsil eden eğriyi kestiği nokta tespit edilir. Bu noktadan adsorban kütlesi değerlerinin olduğu y eksenine doğru yatay bir doğru çizilir ve eksen kestiği noktadan adsorban kütlesi değeri okunur. Benzer bir şekilde x ekseninde çözeltili derişimi olan grafikte 150 g/m^3 değerini gösteren noktadan x eksenine dik bir doğru çizilir, 60 m^3 çözeltili hacmi değerini temsil eden eğriyi kestiği nokta tespit edilir, bu noktadan adsorban kütlesi değerlerinin olduğu y eksenine doğru yatay bir doğru çizilir ve y eksenini kestiği noktadan adsorban kütlesi değeri okunur. Bu durum için okunan değer yaklaşık 5.5 ton adsorban kütlesidir.

Durum 2: 100 m^3 200 g/m^3 derişiminde RTB21 çözeltilisini % 90 oranında seyreltmek için gereken adsorban miktarı Şekil 7.21'de 200 g/m^3 başlangıç derişimi grafiğinin çözeltili hacmi değerlerinin olduğu x ekseninde 100 m^3 değerini gösteren noktadan yukarı dik bir doğru çizilip %90 adsorpsiyon yüzdesi değerini temsil eden eğriyi kestiği nokta tespit edilir. Bu noktadan adsorban kütlesi değerlerinin olduğu y eksenine doğru yatay bir doğru çizilir ve eksen kestiği noktadan adsorban kütlesi değeri okunur. Benzer bir şekilde x ekseninde çözeltili derişimi olan grafikte 200 g/m^3 değerini gösteren noktadan x eksenine dik bir doğru çizilir, %90 adsorpsiyon yüzdesi değerini temsil eden eğriyi kestiği nokta tespit edilir, bu noktadan adsorban kütlesi değerlerinin olduğu y eksenine doğru yatay bir doğru çizilir ve y eksenini kestiği noktadan adsorban kütlesi değeri okunur. Bu durumda okunan değer yaklaşık 6 ton adsorban kütlesi şeklindedir.

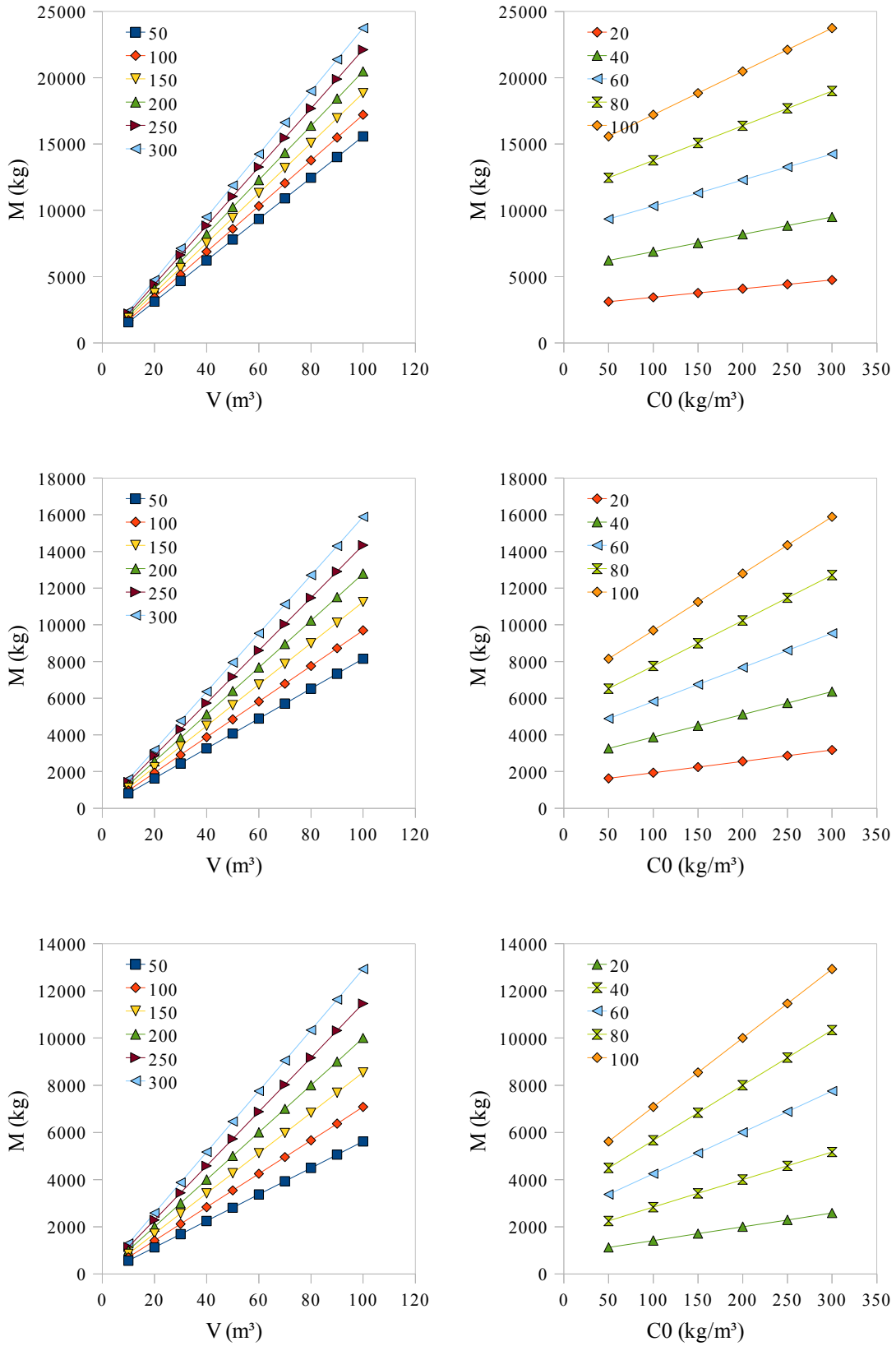
Şekiller incelendiğinde en yüksek adsorban miktarının RB19 boyarmaddesi için hesaplandığı görülmektedir. Bunu sırasıyla RY186, RTB21 ve RB5 boyarmaddeleri izlemektedir.



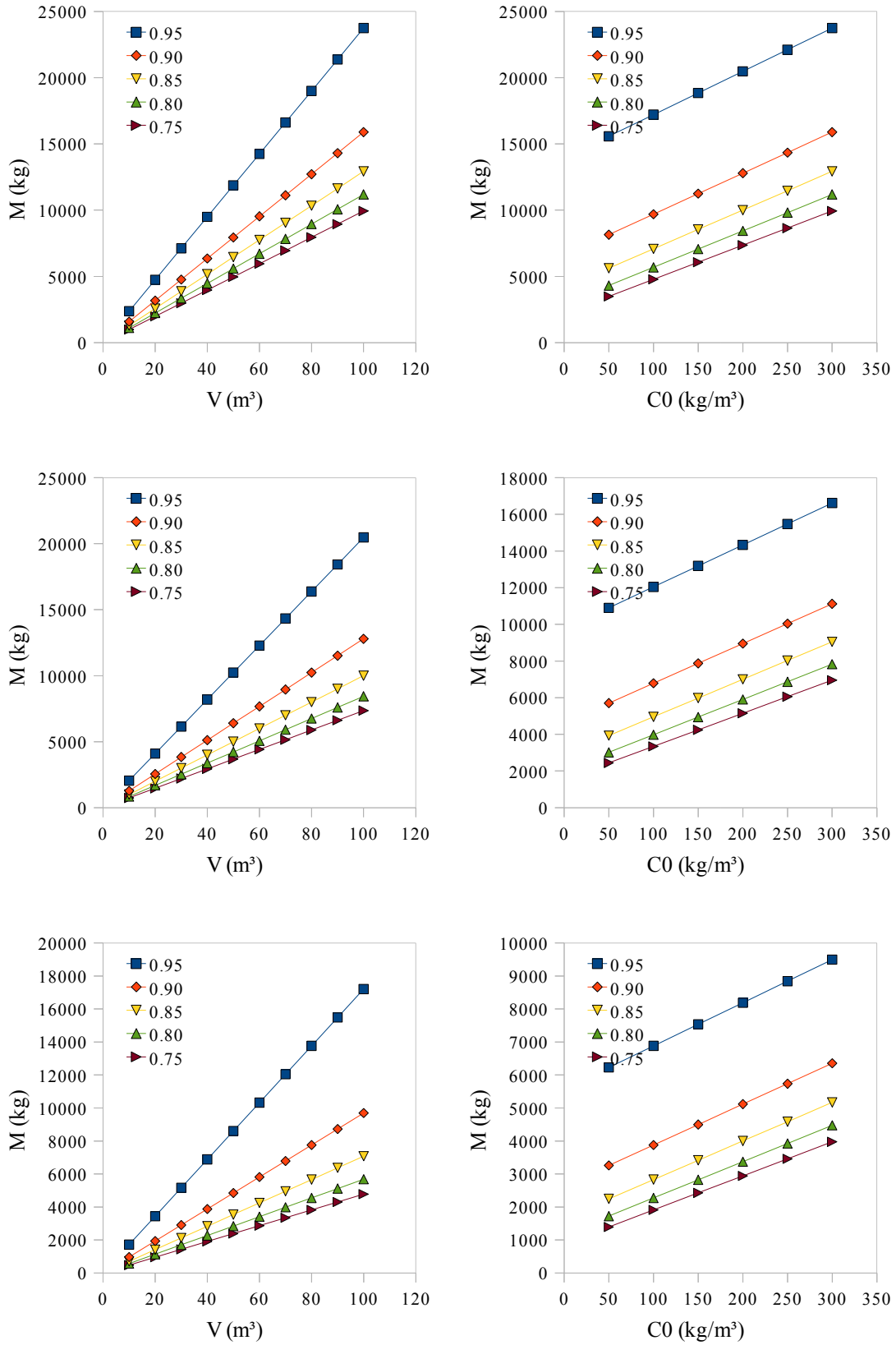
Şekil 7.14. RB5 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Adsorplanan boyarmadde miktarı: %95 (üst sütun), %90 (orta sütun), %85 (alt sütun)



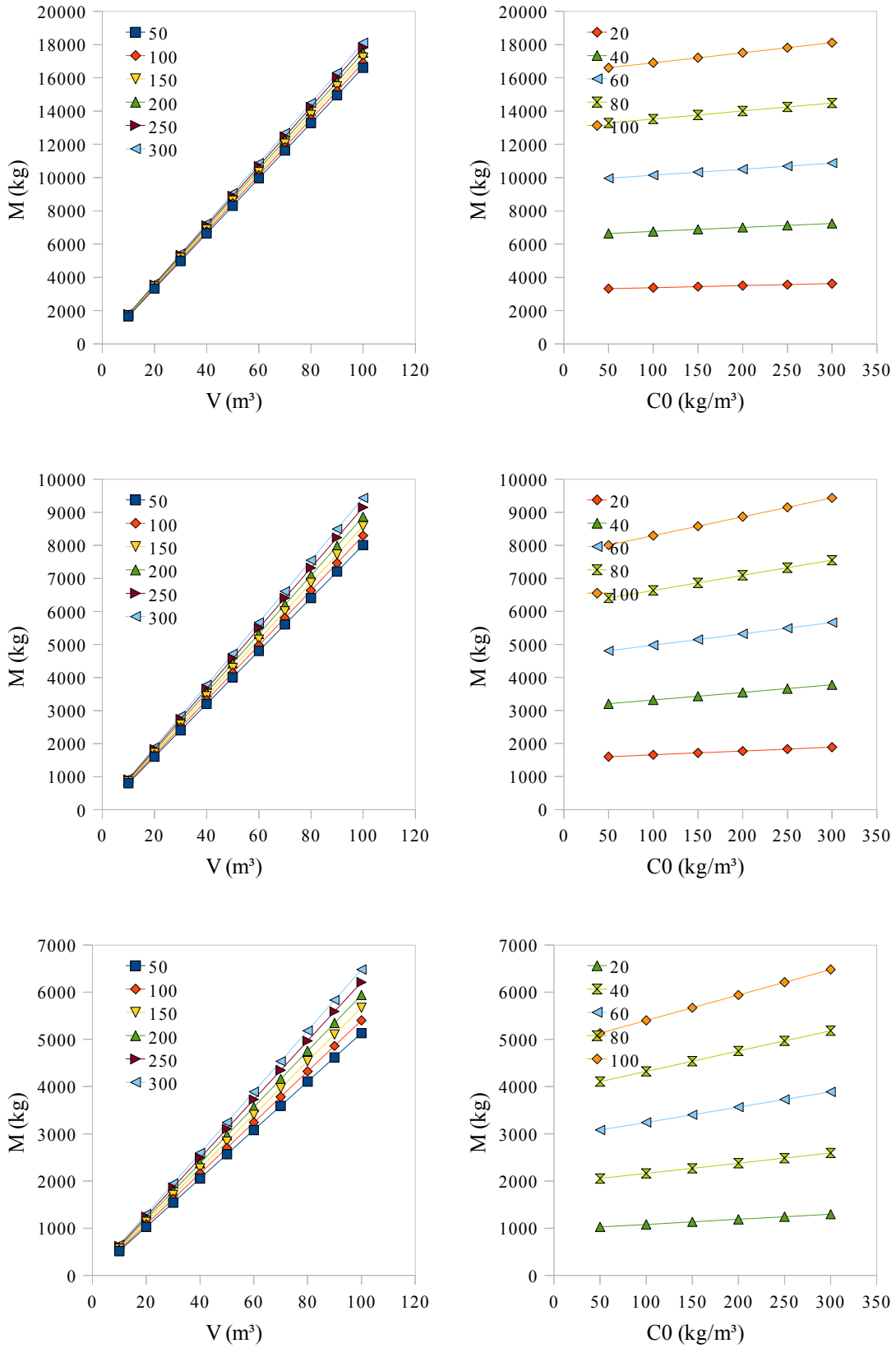
Şekil 7.15. RB5 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı % adsorplanan boyarmadde için hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Sol üst: $C_0=300$ g/m^3 , orta: $C_0=200$ g/m^3 , alt: $C_0=100$ g/m^3 ; sağ üst: $V=100$ m^3 , orta $V=70$ m^3 , alt $V=40$ m^3



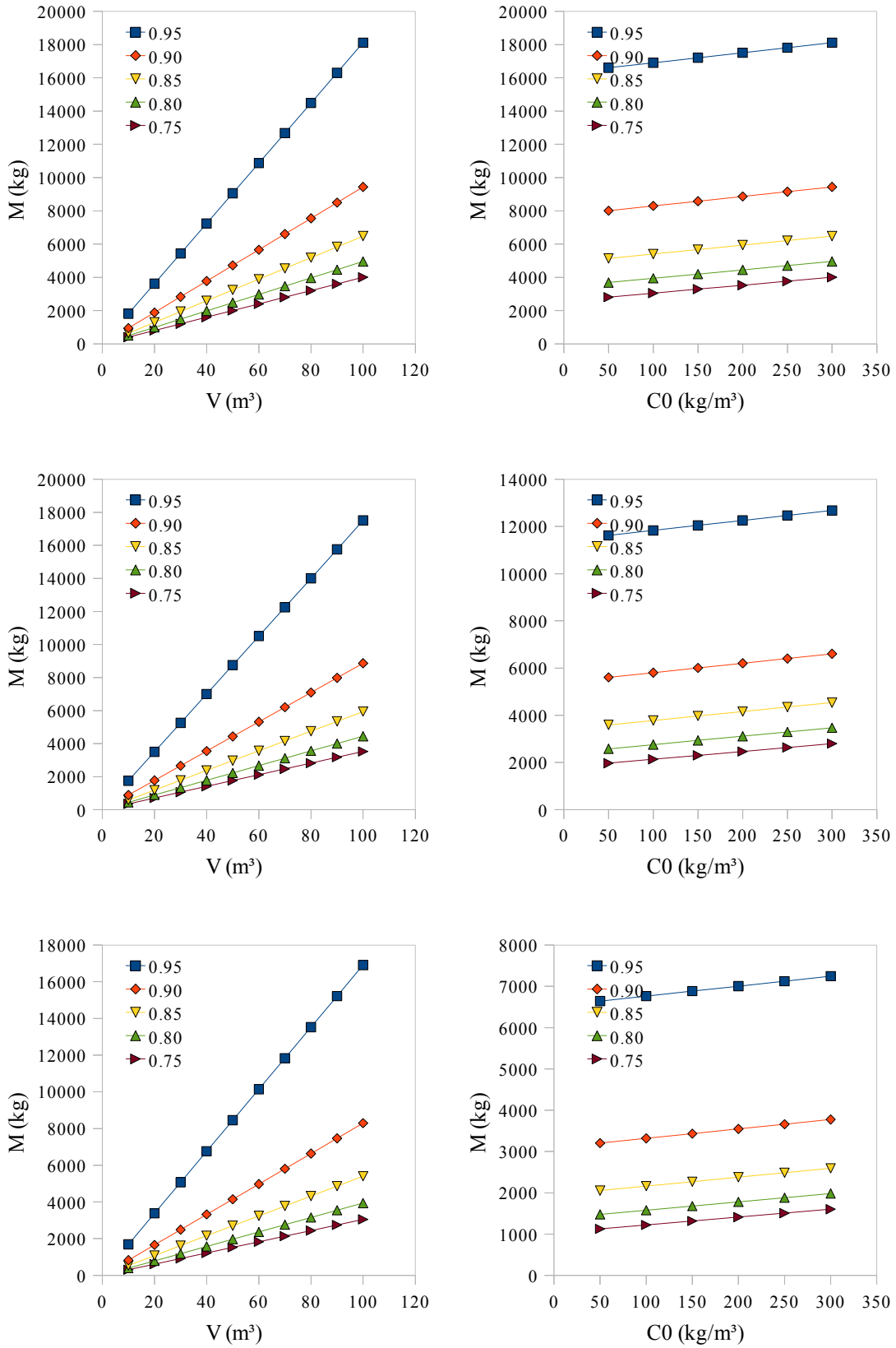
Şekil 7.16. RB19 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Adsorplanan boyarmadde miktarı: %95 (üst sütun), %90 (orta sütun), %85 (alt sütun)



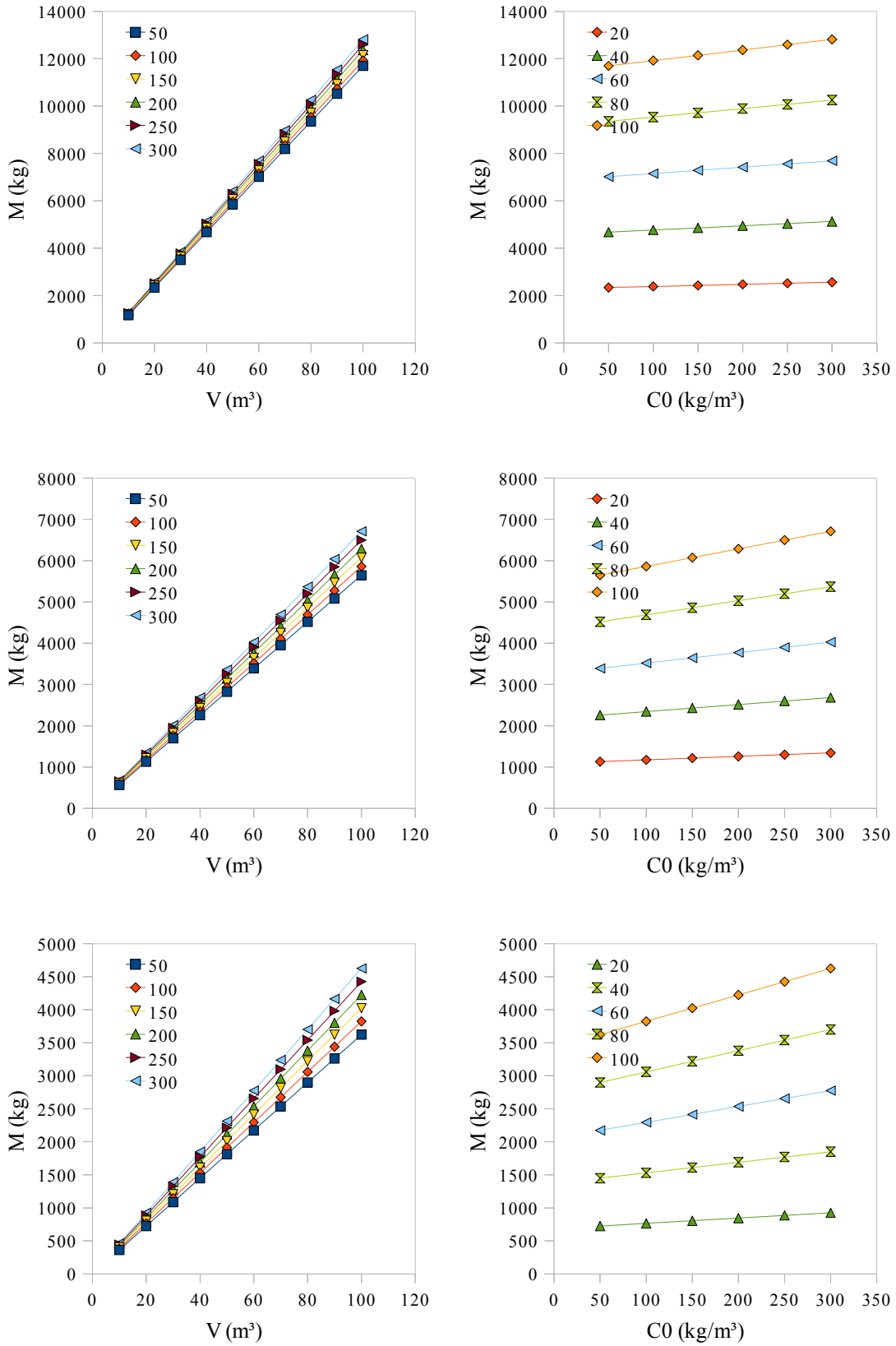
Şekil 7.17. RB19 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı % adsorplanan boyarmadde için hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Sol üst: $C_0=300 \text{ g/m}^3$, orta: $C_0=200 \text{ g/m}^3$, alt: $C_0=100 \text{ g/m}^3$; sağ üst: $V=100 \text{ m}^3$, orta $V=70 \text{ m}^3$, alt $V=40 \text{ m}^3$



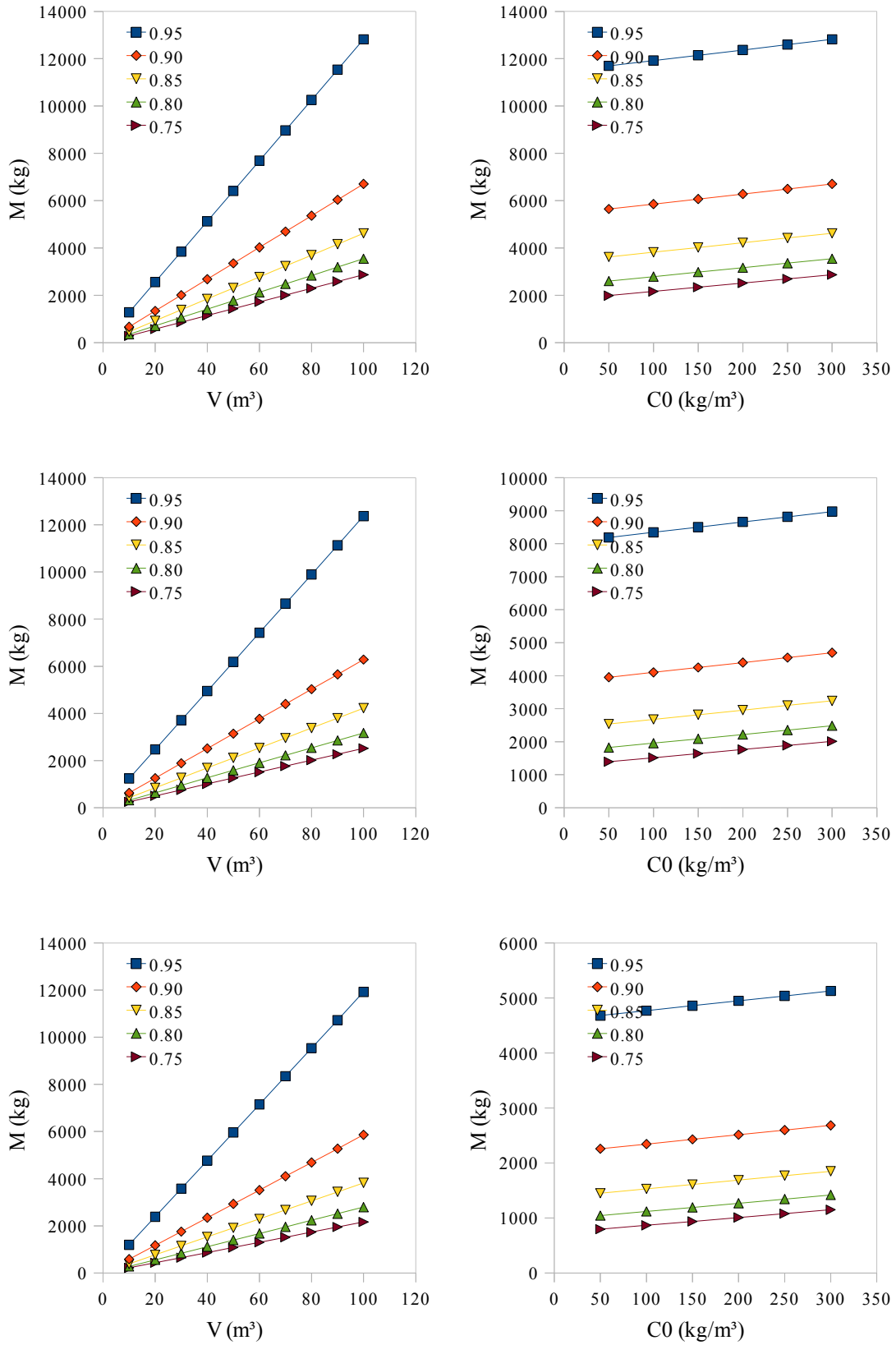
Şekil 7.18. RY186 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Adsorplanan boyarmadde miktarı: %95 (üst sütun), %90 (orta sütun), %85 (alt sütun)



Şekil 7.19. RY186 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı % adsorplanan boyarmadde için hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Sol üst: $C_0=300$ g/ m^3 , orta: $C_0=200$ g/ m^3 , alt: $C_0=100$ g/ m^3 ; sağ üst: $V=100$ m^3 , orta $V=70$ m^3 , alt $V=40$ m^3



Şekil 7.20. RTB21 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Adsorplanan boyarmadde miktarı: %95 (üst sütun), %90 (orta sütun), %85 (alt sütun)



Şekil 7.21. RTB21 boyarmaddesi için çözelti hacmi (sol sütun) ve başlangıç derişimine (sağ sütun) karşı % adsorplanan boyarmadde için hesaplanan adsorban kütlesi eğrileri. Sol üst: $C_0=300 \text{ g/m}^3$, orta: $C_0=200 \text{ g/m}^3$, alt: $C_0=100 \text{ g/m}^3$; sağ üst: $V=100 \text{ m}^3$, orta $V=70 \text{ m}^3$, alt $V=40 \text{ m}^3$

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Ham klinoptilolit dodesil dimetil etilbenzil klorür ile işlenmiş ve Chemazol Black B (C. I. Reactive Black 5), Chemazol Blue KNR (C. I. Reactive Blue 19), Chemazol Turquoise G (C. I. Reactive Turquoise Blue 21), Chemazol Yellow 4GL (C. I. Reactive Yellow 186) boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak başarı ile kullanılmıştır.

Yüzeyaktif maddenin taramalı UV ölçümü yapılmış, derişim tespiti için 267 nm dalgaboyunun uygun olduğu görülmüştür. Yüzeyaktif madde adsorpsiyonu için en uygun katı / sıvı oranı %5 olarak, en uygun temas süresi yüzeyaktif maddenin %92'sinden fazlasının adsorplandığı 60 dakika olarak tespit edilmiştir. En uygun başlangıç derişiminin belirlenmesi için, yüzey gerilimi ve özgül iletkenlik ölçümleri yapılmış, kritik misel derişimi belirlenmiştir. Farklı başlangıç derişimlerine sahip yüzeyaktif madde çözeltileri ile işlenmiş klinoptilolit örneklerinin Zeta potansiyeli ölçümleri yapılmış, izoterm verileri de kullanılarak klinoptilolitin yüzey yükünün pozitif olduğu en düşük başlangıç derişimi tespit edilmiştir. Son olarak bu derişim değeri ve kritik misel derişimi arasında başlangıç derişimlerine sahip yüzeyaktif madde çözeltileri ile işlenmiş klinoptilolit numunelerine boyarmadde adsorplanmış ve boyarmadde adsorpsiyonunda kullanılacak adsorban üretimi için en yüksek adsorpsiyon miktarını sağlayan derişim olan 3×10^{-3} M değeri, en uygun yüzeyaktif madde başlangıç derişimi olarak belirlenmiştir.

Boyarmaddelerin taramalı UV-VIS ölçümleri yapılmış, derişim tespitinde kullanılabilecek tepe değerleri 592, 426 ve 620 nm olarak bulunmuştur. Boyarmadde adsorpsiyonu zamana bağlı olarak incelenmiş, en yüksek adsorpsiyon oranı RB5, RB19, RY186 ve RTB21 boyarmaddeleri için sırasıyla %97, %89, %92 ve %93 olarak bulunmuştur. Tüm boyarmaddeler için izoterm ölçümleri yapılmış, 25 mg/L

ve 1000 mg/L arasındaki başlangıç derişimleri için adsorpsiyon yüzdeleri RB5 boyarmaddesi için %57 ve %97 arasında, RB19 için %25 ile %89, RY186 için %62 ile %92, RTB21 için %72 ile %93 arasında değişmektedir. Boyarmaddelerin Langmuir modeline göre ayırma faktörleri hesaplanmış, tüm boyarmaddeler için 0 ile 1 arasında olan ayırma faktörü değerleri adsorbanın tüm boyarmaddeler için uygun bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Farklı pH değerleri için adsorpsiyon deneyleri yapılmış, tüm boyarmaddeler için başlangıçtaki pH değerinin adsorpsiyon sonunda değişmediği tespi edilmiştir. RB5, RB19 ve RY186 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu pH değişiminden kayda değer bir miktarda etkilenmemiştir. RTB21 boyarmaddesi ise en yüksek adsorpsiyon oranına pH 12 değerinde sahiptir.

Oda sıcaklığında yapılan deneylerle birlikte, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda da deneyler yapılmış, Turquoise adsorpsiyonunun endotermik, diğerlerinin ise ekzotermik olduğu tespit edilmiştir. Farklı adsorban tanecik boyutlarında adsorpsiyon deneyleri yapılmış, tüm boyarmaddeler için tanecik boyutlarının küçülmesiyle adsorpsiyon yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir.

Tüm boyarmaddeler için adsorpsiyon kinetiği araştırılmış, en uygun modelin 2. mertebe modeli olduğu belirlenmiştir. RB5 boyarmaddesi için hesaplanan R^2 değeri 0.997, RB19 için 0.999, RY186 için 0.999 ve RTB21 için 0.994 olarak tespit edilmiştir. Deneysel denge adsorpsiyon yoğunluğu değerlerinin de 2. mertebe modeli için hesaplanan değerlere daha yakın olduğu belirlenmiştir. Her iki değer için sıralama $RB5 > RTB21 > RY186 > RB19$ şeklindedir.

Boyarmaddelerin adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerine uydurulmuş, en uygun adsorpsiyon modeli tüm boyarmaddeler için Freundlich modeli olduğu tespit edilmiştir. Bu izoterm modeli için R^2 değerleri RB5 için 0.874, RB19 için 0.979, RY186 için 0.942 ve RTB21 için 0.981 olarak hesaplanmıştır.

Tüm boyarmaddeler için denge derişimi ve adsorpsiyon yoğunluğu değerlerinin

arasındaki ilişkiye en uygun model olan Freundlich modeli kullanılarak bir kesikli adsorpsiyon sistemi tasarlanmış, çözeltili hacmi, başlangıç boyarmadde derişimi ve adsorplanma yüzdesi bağımsız değişkenlerine karşı adsorban kütlesi eğrileri oluşturulmuştur. Eğriler kullanılarak gereken adsorban kütlesi hesaplandığında yaklaşık 100 ton boyarmadde çözeltisinin % 95 oranında seyreltilmesinde RB5 için yaklaşık 13 ton, RB19 için yaklaşık 28 ton, RY186 için yaklaşık 16 ton, RTB21 için ise yaklaşık 13 ton işlenmiş klinoptilolit sonuçları elde edilmektedir. Kesikli bir adsorpsiyon sistemi için elde edilen bu değerler literatürde benzer sistemler için hesaplanan adsorban miktarlarından yüksektir. Sabit veya akışkan yataklı sürekli bir sistem tasarlanıp geliştirilerek adsorbanın daha verimli kullanılması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] GONG, R., LI, M., YANG C., Y., SUN, CHEN, J., Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, *J. Haz. Mat. B121*, 247–250, 2005.
- [2] ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P., Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by bio-sorption on apple pomace and wheat straw, *Water Res.*, 36:2824–2830, 2002.
- [3] WANG, S., BOYJOO, Y., CHOUEIB, A., A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods, *Chemosphere*, 60:1401–1407, 2005.
- [4] MISHRA, G., TRIPATHY, M., A critical review of the treatment for decolorization of dye wastewater, *Colourage*, 40:35–38, 1993.
- [5] KARCHER, S., KORNMÜLLER, A., JEKEL, M., Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes, *Dyes Pigments*, 51:111–125, 2001.
- [6] AKSU, Z., TEZER, S., Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Chemazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature, *Process Biochem.*, 36/5:431–439, 2000.
- [7] İNCE, N.H., TEZCANLI, G., Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes Pigments*, 49:145–153, 2001.
- [8] BROWN, M.A., DE VITO, S.C., Predicting azo dye toxicity, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 23:249, 1993.
- [9] BANAT, I.M., NIGAM, P., SINGH, D., MARCHANT, R., Microbial decolorization of textile dye containing effluents: a review, *Bioresource Technol.*, 58:217–227, 1996.
- [10] ARSLAN, I., BALCIOĞLU, I.A., BAHNEMANN, D.W., Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes, *Dyes Pigments*, 47:207–218, 2000.
- [11] PURKAIT, M.K., DASGUPTA, S., DE, S., Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultra-filtration and recovery of surfactant, *Sep. Purif. Technol.*, 37:81–92, 2004.

- [12] GARG, V.K., KUMAR, R., GUPTA, R., Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*, *Dyes Pigments*, 62:1–10, 2004.
- [13] PEREIRA, M.F.R., SOARES, S.F., ÓRFÃO, J.J.M., FIGUEIREDO, J.L., Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon*, 41:811–821, 2003.
- [14] ANNADURAI, G., JUANG, R., LEE, D., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Haz. Mat.*, B92:263–274, 2002.
- [15] ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P., Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by bio-sorption on apple pomace and wheat straw, *Water Res.*, 36:2824–2830, 2001.
- [16] NAMASIVAYAM, C., ARASI, S.E., Removal of Congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud, *Chemosphere*, 34(2):401–417, 1997.
- [17] MCKAY, G., POOTS, V.J.P., Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 30:279–292, 1980.
- [18] KANAN, N., SUNDARAM, M.M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes Pigments*, 51:25–40, 2001.
- [19] DAL BOSCO, S.M., JIMENEZ, R.S., CARVALHO, W.A., Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, *J. Colloid. Interface Sci.*, 281:424–431, 2005.
- [20] JIMENEZ, R.S., DAL BOSCO, S.M., CARVALHO, W.A., Heavy metals removal from wastewater by the natural zeolite scolecite—temperature and pH influence in single-metal solutions, *Quim Nova*, 27:734–738, 2004.
- [21] PANAYOTOVA, M., VELIKOV, B., Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *J. Environ. Sci. Health*, A37:139–147, 2002.
- [22] TRGO, M., PERIC, J., Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions, *J. Colloid. Interface Sci.*, 260:166–175, 2003.
- [23] TURKMAN, A.E., ASLAN, S., EGE, I., Treatment of metal containing wastewaters by natural zeolites, *Fresenius Environ. Bull.*, 13:574–580, 2004.
- [24] AIYUK, S., XU, H., VAN HAANDEL, A., VERSTRAETE, W., Removal of ammonium nitrogen from pretreated domestic sewage using a natural ion exchanger, *Environ. Technol.*, 25:1321–1330, 2004.
- [25] ENGLERT, A.H., RUBIO, J., Characterization and environmental

- application of a Chilean natural zeolite, *Int. J. Miner. Process.*, 75:21–29, 2005.
- [26] KOMAROWSKI, S., YU, Q., Ammonium ion removal from wastewater using Australian natural zeolite: Batch equilibrium and kinetic studies, *Environ. Technol.*, 18:1085–1097, 1997.
- [27] SYAMSIAH, S., HADI, I.S., Adsorption cycles and effect of microbial population on phenol removal using natural zeolite, *Sep. Purif. Technol.*, 34:125–133, 2004.
- [28] CHUNG, Y.C., SON, D.H., AHN, D.H., Nitrogen and organics removal from industrial wastewater using natural zeolite media, *Water Sci. Technol.*, 42:127–134, 2000.
- [29] ARMAĞAN, B., TURAN, M., ÖZDEMİR, O., ÇELİK, M.S., Color removal of reactive dyes from water by clinoptilolite, *J. Environ. Sci. Health*, A39:1251–1261, 2004.
- [30] METES, A., KOVACEVIC, D., VUJEVIC, D., PAPIC, S., The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks, *Water Res.*, 38:3373–3381, 2004.
- [31] BENKLİ, Y.E., CAN, M.F., TURAN, M., ÇELİK, M.S., Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors, *Water Research*, 39:487–493, 2005.
- [32] BOYD, S.A., LEE, J.F., MORTLAND, M.M., Attenuating organic contaminant mobility by soil modification, *Nature*, 333:345, 1988.
- [33] HAGGERTY, G.M., BOWMAN, R.S., Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, *Environ. Sci. Technol.*, 28:452, 1994.
- [34] SULLIVAN, E.J., CAREY, J.W., BOWMAN, R.S., J. Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite, *Colloid Interface Sci.*, 206:369, 1998.
- [35] ZHU, B.Y. GU, T., Surfactant adsorption at solid liquid interfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 37:1, 1991.
- [36] LI, Z., ALESSI, D., ALLEN, L., Heavy Metals in the Environment - Influence of Quaternary Ammonium on Sorption of Selected Metal Cations onto Clinoptilolite Zeolite, *J. Environ. Qual.*, 31:1106–1114, 2002.
- [37] BOYD, S.A., MORTLAND, M.M., CHIOU, C.T., Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyl trimethyl ammoniumsmectite *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:652–657, 1988.
- [38] ZHANG, Z.Z., SPARKS, D.L., SCRIVNER, N.C., Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays, *Environ. Sci. Technol.*, 27:1625–1631, 1993.

- [39] LI, Z., BURT, T., BOWMAN, R.S., Sorption of ionizable organic solutes by surfactant-modified zeolite, *Environ. Sci. Technol.*, 34:3756–3760, 2000.
- [40] YÖRÜKOĞULLARI E., Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 988, Eskişehir, 1997.
- [41] ROUSSEAU R.W., *Handbook of separation process technology*, John Wiley & Sons, pp. 645, 1987.
- [42] SMITH J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, International Edition, Third edition, McGraw Hill Book Company, 1981.
- [43] LANGMUIR I, The constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part 1. Solids, *Am. Chem. Soc.*, 38:221, 1916.
- [44] TAYLOR H.S., The activation energy of adsorption processes, *Am. Chem. Soc.*, 53:578, 1931.
- [45] GREGG, S.J., SING, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity - Second Edition*, Academic Press Inc. (London) Ltd, pp. 41-281, 1982.
- [46] BRECK, D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York, pp. 771, 1979.
- [47] VAN OLPHEN, H., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, John Wiley, New York, 1977.
- [48] MASON, B., SAND, L. B., Clinoptilolite from Patagonia: the relationship between clinoptilolite and heulandite, *Am.Min.*, 45:341-350, 1960.
- [49] SHEPPARD, R.A., Zeolites in sedimentary deposits of the U. S. - A review, molecular sieve zeolites – 1, *Am.Chem.Soc. Advances in Chemistry series*, 101:279 – 310, 1974.
- [50] ESENLİ, F., Gördes çevresindeki neojen serilerin ve zeolitleşmenin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul., 1992.
- [51] BOLES, J.R., Composition, Optical Properties, Cell Dimensions and Thermal Stability of Some Heulandite Group Zeolites, *Am. Min.*, 57:1463-1493, 1972.
- [52] ALIETTI, A., BRIGATTI, M.F., POPPI, L., Natural Ca-Rich Clinoptilolite (Heulandites of Group 3), *New Data and Review*, *N.Jb. Min. Mb.*, 11:493-501, 1977.
- [53] MUMPTON, F.A., Clinoptilolite Redefined, *The Am. Min.*, 45:351-369, 1960.
- [54] BARRER, R.M., MAKKI, M.B., Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite, *Can. Jn. Of Chemistry*, 42:1481-1487, 1964.

- [55] GOTTARDI, G., GALLI, E., Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [56] MERKLE, A.B., SLAUGHTER M., Determination And Refinement of the Structure Of Heulandite, *Am. Min.*, 53:1120-1138, 1968.
- [57] ALBERTI, A., The Crystal Structure Of Two Clinoptilolites, *Tscherm. Miner. Petr. Mitt.*, 22:25-37, 1975.
- [58] MUMPTON F.A., Natural Zeolites: A New Industrial Mineral Commodity in: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use* (eds: L. B. Sand and F..A. Mumpton), Pergamon Press, Oxford, pp. 1-27, 1978.
- [59] KOYAMA, K., TAKEUCHI, Y., Clinoptilolite: The Distribution Of Potassium atoms and Its Role in Thermal Stability, *Z. Kristallogr.*, 145:216-239, 1977.
- [60] SUGIYAMA K., TAKEUCHI Y., Distribution of Cations and Water Molecules in The heulandite- Type Framework in: *New Developments in Zeolite Science and Technology, Studies in Surface Science and Catalysis*, eds: Y. Murakamai, A. Lijima and J. W. Ward, vol.28, Elsevier, Tokyo, pp. 1047-1054, 1986.
- [61] CAREY, W.L., BISH, D.L., Calorimetric Measurement Of The Enthalpy Of Hydration Of Clinoptilolite, *Clays and Clay Min.*, 45(6):826-833, 1997.
- [62] KNOWLTON G.D., WHITE T.R., MCKAGUE H.L, Thermal Study Of Types Of Water Associated With Clinoptilolite, *Clays and Clay Min.*, 29(5):403-411, 1981.
- [63] CHANNON, Y.M., CADOW, C.R.A, JACKSON, R.A., OWENS, S.L., Loading and Location of Water Molecules in The Zeolite Clinoptilolite, in: *Zeolites: A Refined Tool For Designing Catalytic Sites, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 97, 117-124, Amsterdam, 1995.
- [64] ARMBRUSTER, T., GUNTER, M.E., Stepwise Dehydration Of Heulandite Clinoptilolite From Succer Creek, Oregon, U.S.A: A Single Crystal X-Ray Study At 100 K, *Am. Min.*, 76:1872-1883, 1991.
- [65] BISH, L.D., Effects Of Exchangeable Cation Composition On The Thermal Expansion/Contraction Of Clinoptilolite, *Clays and Clay Min.*, 32(6):444-452, 1984.
- [66] AMES, L.L., Synthesis of A Clinoptilolite-Like Zeolite, *Am. Min.*, 48:1374-1381, 1963.
- [67] HAWKINS, D.B., Zeolite Studies 1. Synthesis Of Some Alkaline Earth Zeolites, *Material Res.Bull.*, 2:951-958, 1967.
- [68] KATO, M., SATOKAWA, S., ITABASBI, K., Syntetic Clinoptilolite and Distribution Of Aluminum Atoms in The Framework Of BEU Type zeolites, in: *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in*

Surface Science and Catalysis,~ eds: Hakze chon, Son-Kilhm and Young sun, Elsevier Science, vol. 105, pp.229-235, 1997.

- [69] SİRKECİOĞLU, A., Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin (NH₄)⁺ Değişimi ve CO₂ Adsorpsiyonu Yardımıyla Karaterizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bil. Ens., İstanbul, 1993.
- [70] SİRKECİOĞLU, A., ALTAV, Y., ERDEM-ŞENATALAR, A., Adsorption Of H₂S And SO₂ On Bigadiç Clinoptilolite, Sep. Sci. and Tech., 30(13):2447-2762, 1995.
- [71] ERSOY, B., Çeşitli katyonik yüzeyaktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerinde adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2000.
- [72] SEYHAN, M., Organik boyarmaddeler, İstanbul Üniversitesi Yayınları No: 297, İstanbul 1946.
- [73] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions by Calcined Alunite and Granular Activated Carbon, Adsorption, 8:301–308, 2002.
- [74] BULUT, E., ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, Microporous and Mesoporous Materials, 115:234–246, 2008.
- [75] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, Bioresource Technology, 96:791–795, 2005.
- [76] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, B98:211–224, 2003.
- [77] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, Process Biochemistry, 40:565–572, 2005.
- [78] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 242:105–113, 2004.
- [79] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time, Journal of Environmental Management, 80:372–379, 2006.
- [80] BULUT, E., ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, Journal of Hazardous Materials, 154:613–622, 2008.
- [81] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto Alunite, Environmental Geology, 45:762–

768, 2004.

- [82] ALPAT, S.K., ÖZBAYRAK, Ö., ALPAT, Ş., AKÇAY, H., The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 05:071, 2007.
- [83] WANG, S., LI, H., XU, L., Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295:71-78, 2006.
- [84] WANG, S., ZHU, Z. H., Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, B136:946-952, 2006.
- [85] MESHKO, V., MARKOVSKA, L., MINCHEVA, M., RODRIGUES, A. E., Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, *Wat. Res.*, 35(14):3357-3366, 2001.
- [86] SABAH, E., TURAN, M., ÇELİK, M.S., Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, *Water Research*, 36:3957–3964, 2002.
- [87] SABAH, E., ÇELİK, M.S., Adsorption mechanism of quaternary amines by sepiolite, *Separation Science and Technology*, 37(13):3081–3097, 2002.
- [88] KARA, M., YÜZER, H., SABAH, E., ÇELİK, M.S., Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Research*, 37:224–232, 2003.
- [89] ARMAĞAN, B., ÖZDEMİR, O., TURAN, M., ÇELİK, M.S., Clay Mineral Batch Process for Color Removal of Textile Wastewaters, *Journal of Environmental Science and Health Part A - Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, A38(10):2251–2258, 2003.
- [90] ARMAĞAN, B., TURAN, M., ÖZDEMİR, O., ÇELİK, M.S., Color Removal of Reactive Dyes from Water by Clinoptilolite, *Journal of Environmental Science and Health Part A - Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, A39(5):1251–1261, 2004.
- [91] ÖZDEMİR, O., ARMAĞAN, B., TURAN, M., ÇELİK, M.S., Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals, *Dyes and Pigments*, 62:49–60, 2004.
- [92] SABAH, E., ÇINAR, M., ÇELİK, M.S., Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite, *Food Chemistry*, 100:1661–1668, 2007.
- [93] ARMAĞAN, B., TURAN, M., ÇELİK, M.S., Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite, *Desalination*, 170:33-39, 2004.
- [94] BENKLİ, Y.E., CAN, M.F., TURAN M., ÇELİK M.S., Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed

reactors, *Water Research*, 39:487 – 493, 2005.

- [95] ARMAĞAN, B., ÖZDEMİR, O., TURAN, M., ÇELİK, M.S., The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites, *J Chem Technol Biotechnol*, 78:725–732, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Ömer Özyıldırım, 23.8.1973 yılında Mersin'de doğmuştur. İlk ve orta öğretimini İstanbul'da tamamlamış, 1997'de İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun olmuştur. Yüksek Lisans eğitimini de İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü'nde tamamlamış ve 1999 yılında Sakarya Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır. 2003 yılında askerlik görevini tamamladıktan sonra doktora eğitimine başlamıştır. Halen aynı üniversitede Kimya Mühendisliği Bölümü'nde görev yapmaktadır.