

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SULU ÇÖZELTİLERDEN BAZI BOYAR MADDELERİN
FİZİKOKİMYASAL YÖNTEMLERLE GİDERİMİ**

DOKTORA TEZİ

M. HAMDİ KARAOĞLU

Balıkesir, Mart 2007

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SULU ÇÖZELTİLERDEN BAZI BOYAR MADDELERİN
FİZİKOKİMYASAL YÖNTEMLERLE GİDERİMİ

DOKTORA TEZİ

M. Hamdi KARAOĞLU

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Mehmet DOĞAN

Sınav Tarihi : 16.03.2007

Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ahmet GÜRSES

: Prof.Dr. Mahir ALKAN

: Prof.Dr. Yüksel ABALI

: Doç.Dr. Cengiz ÖZMETİN

: Doç.Dr. Mehmet DOĞAN (Danışman)

Balıkesir, Mart 2007

ÖZET

SULU ÇÖZELTİLERDEN BAZI BOYAR MADDELERİN FİZİKOKİMYASAL YÖNTEMLERLE GİDERİMİ

M. Hamdi KARAOĞLU

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

(Doktora Tezi / Tez Danışmanı: Doç.Dr. Mehmet DOĞAN)

Balıkesir, 2007

Bu çalışmada sulu çözeltilerden bazı katyonik (maxilon yellow 4GL ve maxilon blue GRL) ve anyonik (reactive blue 221) boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderilmesi incelenmiştir. Fizikokimyasal yöntemler olarak adsorpsiyon, ileri oksidasyon ve elektrooksidasyon yöntemleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon yönteminde, kaolinit yüzeyinde boyar maddelerin adsorplanmış miktarlarına pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit ve ısı aktivasyonun; ve adsorpsiyon hızına karıştırma hızı, konsantrasyon, pH, sıcaklık, iyon şiddeti, asit ve ısı aktivasyonun etkileri incelendi. İleri oksidasyon yönteminde boyar maddelerin renk giderim hızına H₂O₂ konsantrasyonunun, boyar madde konsantrasyonunun, katalizörün ve pH'nın etkileri; ve elektrooksidasyon yönteminde ise voltajın, akım şiddetinin, boyar madde konsantrasyonunun, pH'nın ve tuzların etkileri incelendi. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre: 1. katyonik boyar maddelerin adsorplanmış miktarının artan pH ile arttığı ve diğer taraftan anyonik boyar maddenin adsorplanmış miktarının azaldığı, 2. her üç boyar maddenin adsorplanmış miktarının artan iyon şiddet ile azaldığı, 3. katyonik boyar maddelerin adsorplanmış miktarının artan sıcaklık, asit aktivasyonu ve kalsinasyon sıcaklığı ile azaldığı ve diğer taraftan RB221'in adsorplanmış miktarının ise arttığı, 4. adsorpsiyon prosesinin katyonik boyar maddelerin adsorpsiyonu için endotermik ve RB221'in adsorpsiyonu için ise ekzotermik bir proses olduğu, 5. deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile oldukça iyi bir uyum içinde olduğu, 6. adsorpsiyon hızının her üç boyar madde için artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, iyon şiddeti ve sıcaklıkla artarken karıştırma hızı ile değişmediği, 7. deneysel verilerin ikinci derece kinetik hız

eşitliği ile uyum içinde olduğu, 8. adsorpsiyon ısısı değerlerinden adsorbat-adsorbent arasındaki etkileşimlerin fiziksel kaynaklı olduğu, 9. sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminde kaolinitin kullanılabilceği, ve 10. boyutsuz ayırma faktörü yardımıyla sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminde kaolinitin kullanılabilceği bulundu. İleri oksidasyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre: 1. her üç boyar madeninde renk gideriminin artan H₂O₂ konsantrasyonu ve katalizör miktarı ile arttığı, ve artan boyar madde konsantrasyonu ile azaldığı, 2. MY 4GL ve MR GRL'nin renk gideriminde artan pH ile önemli bir değişimin olmadığı fakat RB221'in giderim miktarının arttığı ve, 3. deneysel verilerin pseudo birinci dereceden kinetik model ile uyum içerisinde olduğu bulundu. Elektrooksidasyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre ise: 1. tüm boyar maddelerin renk gideriminin artan voltaj, akım şiddeti ve tuz etkisi ile arttığı, ve artan boyar madde konsantrasyonu ile azaldığı, 2. MY 4GL ve MR GRL'nin giderim hızında artan pH ile önemli bir değişimin meydana gelmediği ve diğer taraftan RB221'in giderim hızının azaldığı bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, İleri oksidasyon, Elektrooksidasyon, Boyar Madde, İzoterm, Kinetik.

ABSTRACT

REMOVAL OF DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY PHYSICOCHEMICAL METHODS

M. Hamdi KARAOĞLU

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry
(Doctorate Thesis / Supervisor: Associate. Prof. Dr. Mehmet DOĞAN)

Balıkesir, 2007

The removal and removal rates of cationic dyes such as maxilon yellow 4GL and maxilon blue GRL, and anionic dye such as rective blue 221 from aqueous solutions have been studied using adsorption, advanced oxidation and electro oxidation methods. In the adsorption process, the amount adsorbed of dyes on kaolinite surface was investigated as a function of pH, ionic strength, temperature, acid- and heat treatment; the adsorption rate as a function of stirring speed, dye concentration, pH, ionic strength, temperature, acid- and heat treatment. In advanced oxidation process, the removal rate of dyes was studied as a function of H₂O₂ and dye concentrations, catalyst and pH; in electro oxidation process, as a function of voltage, current strength, dye concentration, pH and salts. From adsorption experiments, it was found that 1. the amount adsorbed of cationic dyes increased with increasing pH, whereas that of anionic dye decreased with increasing pH; 2. the amount adsorbed of all dyes decreased with increasing ionic strength; 3. the amount adsorbed of cationic dyes decreased with increase in temperature, acid activation and heat treatment, and on the other hand, that of RB221 increased; 4. the adsorption process for cationic dyes was endothermic process and that of RB221 exothermic process; 5. the experimental data were correlated reasonably well by the adsorption isotherm of the Langmuir; 6. the adsorption rate for all dyes increased with increasing initial dye concentration, pH, ionic strength and temperature, but stirring speed had no an important effect; 7. the experimental data were correlated reasonably well by the second order kinetic equation; 8. the interactions between adsorbate and adsorbent from adsorption heat data were physical in nature; 9. kaolinite can be used for the removal of dyes from aqueous solutions; 10. the dimensionless separation

factor (R_L) have shown that kaolinite can be used for removal of dyes. From the advanced oxidation data, it was found that 1. the color removal rate for all dyes increased with increasing H_2O_2 concentration and the amount of catalyst; and decreased with increasing dye concentration; 2. the pH increasing has no any important effect on the colour removal rate of MY 4GL and MRGRL, whereas that of RB221 increased; 3. the experimental data were correlated reasonably well by pseudo first order kinetic equation. Again, the electro oxidation experiments showed that 1. the color removal rate for all dyes increased with increasing voltage, current strength and salt effect, and decreased with increasing dye concentration; 2.) the pH increasing has no any important effect on the color removal rate of MY4GL and MRGRL, whereas that of RB221 decreased.

KEY WORDS: Adsorption, Advanced oxidation, Electrooxidation, Dye, Isotherm, Kinetic.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEYWORDS	iv
İÇİNDEKİLER	vi
SEMBOL LİSTESİ	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
ÇİZELGE LİSTESİ	xix
ÖNSÖZ	xxvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Boyar Madde	2
1.2 Boyar Maddeler ve Genel Özellikleri	2
1.3 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma	4
1.3.1 Direkt Boyar Maddeler	4
1.3.2 Küp Boyar Maddeler	4
1.3.3 Kükürt Boyar Maddeler	4
1.3.4 Naftol AS (Azoik) Boyar Maddeler	4
1.3.5 Reaktif Boyar Maddeler	5
1.3.6 İngrain Boyar Maddeler	5
1.3.7 Oksidasyon Boyar Maddeler	5
1.3.8 Asit Boyar Maddeler	5
1.3.9 Bazık Boyar Maddeler	5
1.3.10 Mordan Boyar Maddeler	6
1.3.11 Krom Boyar Maddeler	6
1.3.12 Metal-Kompleks Boyar Maddeler	6
1.3.13 Dispers Boyar Maddeler	6
1.3.14 Pigment Boyar Maddeler	7
1.4 Boya Üretimi ve Boyama Teknolojilerinin Ortaya Çıkardığı Çevre Sorunları	7
1.4.1 Su Kirliliği	7
1.4.2 Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi	8

1.4.3	Boyar Maddelerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri	8
1.5	Tekstil Atık Suları	10
1.5.1	Tekstil Atık Sularının Genel Karakteristiği	10
1.5.2	Tekstil Atık Sularında Kullanılan Arıtım Yöntemleri	12
1.5.2.1	Fiziksel Metotla Renk Giderimi	12
1.5.2.1.1	Adsorpsiyon	12
1.5.2.1.2	Biyolojik Metotlarla Renk Giderimi	14
1.5.2.2	Kimyasal Metotlarla Renk Giderimi	14
1.5.2.2.1	Oksidatif Prosesler	14
1.5.2.2.2	İyon Değişim Yöntemi	15
1.5.2.2.3	Fotokatalitik Metot	15
1.5.2.2.4	Membran Filtrasyonu	15
1.5.2.2.5	Flotasyon Yöntemi İle Renk Giderimi	16
1.5.2.2.6	Kimyasal Koagülasyon Metoduyla Renk Giderimi	16
1.5.2.2.7	Elektrokimyasal Metotlarla Renk Giderimi	17
1.6	Adsorpsiyon İzotermi	22
1.6.1	Freundlich İzotermi	22
1.6.2	Langmuir İzotermi	23
1.6.3	BET İzotermi	25
1.7	Adsorpsiyon Kinetiği	26
1.8	Kaolinit	28
1.8.1	Kaolinit'in Özellikleri	28
1.8.2	Aktif Sorpsiyon Merkezleri	30
1.8.3	Kaolinit'in Kullanım Alanları	31
1.9	Literatür Özeti	31
1.10	Çalışmanın Amacı	32
2. MATERYAL VE YÖNTEM		34
2.1	Kaolinit Örneklerinin Temini ve Özellikleri	34
2.1.1	Kaolinit'in Safsızlıklarından Arındırılması	34
2.1.2	Kaolinit'in Asit Aktivasyonu	35
2.1.3	Kaolinit'in Kalsinasyonu	35

2.1.4	Katyon Değişim Kapasitesi	35
2.2	Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler	36
2.3	Adsorpsiyon Deneyleri	38
2.4	Adsorpsiyon Kinetiği Deneyleri	38
2.5	İleri Oksidasyon Deneyleri (Advanced Oxidation Process, AOP)	39
2.6	Elektrooksidasyon Deneyleri	40
3. BULGULAR		42
3.1	ADSORPSİYON	42
3.1.1	Katyonik Boyar Maddelerin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu	42
3.1.1.1	pH'nın Etkisi	42
3.1.1.2	İyon Şiddetinin Etkisi	46
3.1.1.3	Sıcaklığın Etkisi	49
3.1.1.4	Asit Aktivasyonunun Etkisi	54
3.1.1.5	Isıl Aktivasyonunun Etkisi	58
3.1.2	Anyonik Boyar Maddelerin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu	61
3.1.2.1	pH'nın Etkisi	61
3.1.2.2	İyon Şiddetinin Etkisi	62
3.1.2.3	Sıcaklığın Etkisi	64
3.1.2.4	Asit Aktivasyonunun Etkisi	66
3.1.2.5	Isıl Aktivasyonunun Etkisi	69
3.1.3	Boyar Maddelerin Kaolinit Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği	70
3.1.3.1	Katyonik Maddelerin Kaolinit Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği	70
3.1.3.1.1	Karıştırma Hızının Etkisi	71
3.1.3.1.2	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	75
3.1.3.1.3	Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH'nın Etkisi	79
3.1.3.1.4	İyon Şiddetinin Etkisi	83
3.1.3.1.5	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi	88
3.1.3.1.6	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Asit Aktivasyonunun Etkisi	92
3.1.3.1.7	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Isıl Aktivasyon Etkisi	97
3.1.3.2	Anyonik Boyar Maddenin Kaolinit Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği	102

3.1.3.2.1	Karıştırma Hızının Etkisi	102
3.1.3.2.2	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	104
3.1.3.2.3	Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH'nın Etkisi	105
3.1.3.2.4	İyon Şiddetinin Etkisi	108
3.1.3.2.5	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi	109
3.1.3.2.6	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Asit Aktivasyonunun Etkisi	111
3.1.3.2.7	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi	113
3.2	BOYAR MADDELERİN İLERİ OKSİDASYON METODU İLE GİDERİMİ	116
3.2.1	Katyonic Boyar Maddelerin İleri Oksidasyon Metodu İle Giderimi	116
3.2.1.1	H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	116
3.2.1.2	Değişik Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	120
3.2.1.3	Katalizörün Etkisi	124
3.2.1.4	pH'nın Etkisi	128
3.2.2	Anyonik Boyar Maddenin İleri Oksidasyon Metodu İle Giderimi	132
3.2.2.1	H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	132
3.2.2.2	RB221 Konsantrasyonunun Etkisini	134
3.2.2.3	Katalizörün Etkisi	135
3.2.2.4	pH'nın Etkisi	137
3.3	ELEKTROOKSİDASYON METODU	140
3.3.1	Katyonic Boyar Maddelerin Elektrokoksidasyon Metodu İle Giderimi	140
3.3.1.1	Voltajın Etkisi	140
3.3.1.2	Akım Şiddetinin Etkisi	143
3.3.1.3	Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	146
3.3.1.4	pH'nın Etkisi	149
3.3.1.5	Tuzların Etkisi	152
3.3.2	Anyonik Boyar Madde	155
3.3.2.1	Voltajın Etkisi	155
3.3.2.2	Akım Şiddetinin Etkisi	156
3.3.2.3	RB221 Konsantrasyonunun Etkisi	158
3.3.2.4	pH'nın Etkisi	160

3.3.2.5	Tuz Etkisi	162
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	165
4.1	ADSORPSİYON	165
4.1.1	Adsorpsiyon Dengesi	165
4.1.1.1	Katyonik Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Dengesi	165
4.1.1.1.1	pH'nın Etkisi	165
4.1.1.1.2	İyon Şiddetinin Etkisi	166
4.1.1.1.3	Sıcaklığın Etkisi	167
4.1.1.1.4	Asit Aktivasyonunun Etkisi	167
4.1.1.1.5	Isıl Aktivasyonunun Etkisi	168
4.1.1.2	Anyonik Boyar Maddenin Adsorpsiyon Dengesi	168
4.1.1.2.1	pH'nın Etkisi	168
4.1.1.2.2	İyon Şiddetinin Etkisi	169
4.1.1.2.3	Sıcaklığın Etkisi	169
4.1.1.2.4	Asit Aktivasyonunun Etkisi	169
4.1.1.2.5	Isıl Aktivasyonunun Etkisi	170
4.2	ADSORPSİYON İZOTERMİ	170
4.3	ADSORPSİYON ISISI	183
4.4	İZOTERM VERİLERİNDEN KESİKLİ ÇALIŞAN REAKTÖR TASARIMI	186
4.5	ADSORPSİYON HIZI	190
4.5.1	Katyonik Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon Hızı	190
4.5.1.1	Karıştırma Hızının Etkisi	190
4.5.1.2	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	190
4.5.1.3	pH'nın Etkisi	191
4.5.1.4	İyon Şiddetinin Etkisi	191
4.5.1.5	Sıcaklığın Etkisi	191
4.5.1.6	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Asit Aktivasyonunun Etkisi	192
4.5.1.7	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Isıl Aktivasyonunun Etkisi	192
4.5.2	Anyonik Boyar Maddenin Adsorpsiyon Hızı	192
4.5.2.1	Karıştırma Hızının Etkisi	192

4.5.2.2	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	193
4.5.2.3	pH'nın Etkisi	193
4.5.2.4	İyon Şiddetinin Etkisi	194
4.5.2.5	Sıcaklığın Etkisi	194
4.5.2.6	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Asit Aktivasyonunun Etkisi	194
4.5.2.7	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi	194
4.6	ADSORPSİYON KİNETİĞİ	195
4.7	DİFÜZYON KATSAYISI	211
4.8	AKTİVASYON PARAMETRELERİ	212
4.9	İLERİ OKSİDASYON PROSESİ	218
4.9.1	Katyonik ve Anyonik Boyar Maddelerin İleri Oksidasyon Metodu İle Giderimi	218
4.9.1.1	Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi	218
4.9.1.2	Farklı Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	219
4.9.1.3	Katalizörün Etkisi	219
4.9.1.4	pH'nın Etkisi	220
4.10	KİNETİK ANALİZ	221
4.11	ELEKTROOKSİDASYON METODU	228
4.11.1	Voltaj ve Akım Şiddetinin Etkisi	228
4.11.2	Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	229
4.11.3	pH'nın Etkisi	229
4.11.4	Tuzun Etkisi	230
4.12	SONUÇLAR	231
4.12.1	Adsorpsiyon Sonuçları	231
4.12.2	İleri Oksidasyon Prosesi Sonuçları	232
4.12.3	Elektrooksidasyon Prosesinin Sonuçları	232
5.	KAYNAKÇA	234

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>	<u>Birimi</u>
K	Adsorpsiyon denge sabiti	g/mol
q_e	Adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı	mol/g
R^2	Lineer regresyon katsayısı	----
t	Zaman	dak.
T	Sıcaklık	$^{\circ}\text{C}$
m	Adsorbentin kütlesi	g
q_t	t anında adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı	mol/g
C_0	Sulu çözeltinin başlangıç derişimi	mol/L
k_1	Birinci derece kinetik hız sabiti	1/dak.
k_2	İkinci derece kinetik hız sabiti	g mol/dak
$t_{1/2}$	Boyar maddenin yarılanma süresi	dak.
S_S	Adsorbentin yüzey alanı	m^2/g
C_t	Sulu çözelti içindeki boyar maddenin t anındaki derişimi	mol/L
r_0	Adsorbent taneciklerinin yarıçapı	cm
D	Difüzyon katsayısı	cm^2/s
E_a	Aktivasyon enerjisi	kJ/mol
R_g	Gaz sabiti	J/Kmol
ΔH^*	Aktivasyon entalpisi	kJ/mol
ΔS^*	Aktivasyon entropisi	J/molK
ΔG^*	Aktivasyon serbest enerjisi	kJ/mol
k_b	Boltzmann sabiti	J/K
h	Planck sabiti	J s
pH_{pzc}	Sıfır yük noktası	----
pH_{iep}	İzoelektrik nokta	----
K_F	Freundlich sabiti	mol/g
n	Heterojenite faktörü	----
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti	----
k_d	Desorpsiyon hız sabiti	----

q_m	Adsorbentin tek tabaka kapasitesi	mol/g
c	Adsorplama gücünün bir ölçüsü	----
θ	Adsorbat tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri	----
V	Sulu çözeltinin hacmi	L
W	Adsorbentin kütlesi	g
C_e	Dengede sulu faz adsorbat konsantrasyonu	mol/L
MY 4GL	Maxilon yellow 4GL	
MR GRL	Maxilon red GRL	
RB221	Reaktif blue 211	

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Kaolinitin kristal yapısı	28
2.1	Kjeldahl düzeneği	36
2.2	MY 4GL'nin yapısı	37
2.3	MR GRL'nin kimyasal yapısı	37
2.4	RB221'in yapısı	37
2.5	İleri oksidasyon deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek	40
2.6	Elektroliz deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek	41
3.1	Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	45
3.2	Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi	48
3.2	Kaolinit yüzeyinde b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi	49
3.3	Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	53
3.4	Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna asit aktivasyonu etkisi	57
3.5	Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna kalsinasyonun etkisi	60
3.6	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	62
3.7	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi	64
3.8	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	66
3.9	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna asit aktivasyonunun etkisi	68
3.10	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna ısı aktivasyonunun etkisi	70
3.11	Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi	74
3.12	Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin	78

	adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi	
3.13	Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi	82
3.14	Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi	87
3.15	Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi	91
3.16	Asitle aktive edilmiş kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyon hızı	96
3.17	Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyon hızına ısı aktivasyonunun etkisi	101
3.18	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi	103
3.19	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	105
3.20	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	107
3.21	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi	109
3.22	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi	111
3.23	Asitle aktive edilmiş kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızı	113
3.24	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına ısı aktivasyonunun etkisi	115
3.25	İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisini	120
3.26	İleri oksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına boyar madde konsantrasyonunun etkisi	123
3.27	İleri oksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına katalizörün etkisi	127
3.28	İleri oksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına pH'nın etkisi	131
3.29	İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına H ₂ O ₂	133

	konsantrasyonunun etkisi	
3.30	İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına konsantrasyonunun etkisi	135
3.31	İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına katalizörün etkisi	137
3.32	İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına pH'nın etkisi	139
3.33	Elektrooksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına voltajın etkisi	142
3.34	Elektrooksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına akım şiddetinin etkisi	145
3.35	Elektrooksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına konsantrasyonunun etkisi	148
3.36	Elektrooksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına pH'nın etkisi	151
3.37	Elektrooksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına tuz etkisi	154
3.38	Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına voltajın etkisi	156
3.39	Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına akım şiddetinin etkisi	158
3.40	Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi	160
3.41	Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına pH etkisi	162
3.42	Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına tuz etkisi	164
4.1	Şekil 3.1'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	175
4.2	Şekil 3.2'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	176
4.3	Şekil 3.3'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	177
4.4	Şekil 3.4'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	178
4.5	Şekil 3.5'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	179
4.6	Şekil 3.6'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	180

4.7	Şekil 3.7'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	180
4.8	Şekil 3.8'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	181
4.9	Şekil 3.9'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	181
4.10	Şekil 3.10'daki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	182
4.11	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyon için $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi	184
4.12	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon için $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi	185
4.13	Kesikli çalışan reaktörün dizaynı	186
4.14	MY 4GL ve MR GRL'nin farklı giderim yüzdeleri için adsorbent kütlesinin (W), çözelti hacmine (V) karşı eğrisi	188
4.15	RB221'in farklı giderim yüzdeleri için adsorbent kütlesinin (W), çözelti hacmine (V) karşı eğrisi	189
4.16	Şekil 3.11a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	200
4.17	Şekil 3.12a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	201
4.18	Şekil 3.13a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	202
4.19	Şekil 3.14a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	203
4.20	Şekil 3.15a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	204
4.21	Şekil 3.16a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	205
4.22	Şekil 3.17a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	206
4.23	Şekil 3.18'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	207
4.24	Şekil 3.19'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	207
4.25	Şekil 3.20'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	208
4.26	Şekil 3.21'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	208
4.27	Şekil 3.22'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	209
4.28	Şekil 3.23'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	209
4.29	Şekil 3.24'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	210
4.30	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyonu için	214
4.31	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi Arrhenius eğrileri	215
4.32	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyonu için $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrileri	216
4.33	Kaolinit yüzeyinde RB'in adsorpsiyonu için $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye	217

	karşı eğrisi	
4.34	TiO ₂ 'nin UV ışınlarının etkisi altında boya giderimindeki fotokatalitik etkisi	220
4.35	İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL ve MR GRL'nin renk giderim hızına H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi	224
4.36	RB221'in giderim hızına H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi	224
4.37	İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL ve MR GRL'nin renk giderim hızına farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	225
4.38	RB221'in renk giderim hızına farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	225
4.39	İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL ve MR GRL'nin renk giderim hızına katalizör miktarının etkisi	226
4.40	RB221'in renk giderim hızına katalizör miktarının etkisi	226
4.41	İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL ve MR GRL'nin renk giderim hızına pH'nın etkisi	227
4.42	RB221'in renk giderim hızına pH'nın etkisi	227

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Cizelge No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Türkiye kaolin rezervleri	29
1.2	Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması	30
2.1	Kaolinit'in bazı fizikokimyasal özellikleri	34
2.2	Kaolinitin kimyasal bileşimi	34
3.1	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 30 °C; iyon şiddeti: 0 mol/L)	43
3.2	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 30 °C; iyon şiddeti: 0 mol/L)	44
3.3	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 30 °C; pH: 4,50)	46
3.4	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'in adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 30 °C; pH: 5,83)	47
3.5	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; pH: 4,50)	50
3.6	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonunun sıcaklık değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; pH: 5,83)	51
3.7	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C; pH: 4,50)	54
3.8	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonuna asit aktivasyonunun etkisine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C ve pH: 5,83)	56
3.9	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonuna ısıll aktivasyonunun etkisine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C; pH: 4,50)	58
3.10	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonuna ısıll	59

	aktivasyonunun etkisine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C; pH: 5,83)	
3.11	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 30 °C; iyon şiddeti: 0 mol/L)	61
3.12	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (T: 30 °C; pH: 3)	63
3.13	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; pH: 3)	65
3.14	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C; pH: 5,98)	67
3.15	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonunun kalsinasyon sıcaklığı ile değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C; pH: 3)	69
3.16	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler (C_0 : 5×10^{-4} M; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L ve pH: 4,50)	71
3.17	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler (C_0 : 2×10^{-4} mol/L; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: 4,83)	73
3.18	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisine ait deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: 4,50)	75
3.19	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: 5,83)	77
3.20	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 5×10^{-4} mol/L; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L)	79
3.21	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyon hızına pH'nın	81

	etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 2×10^{-4} mol/L; T: 30 °C ve [I]: 0 mol/L)	
3.22	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 5×10^{-4} mol/L; T:30 °C; pH: 4,50)	83
3.23	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 2×10^{-4} mol/L; T: 30 °C; pH: 5,83)	85
3.24	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 5×10^{-4} mol/L; pH: 4,50; [I]: 0 mol/L)	88
3.25	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'in adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 2×10^{-4} mol/L; pH: 5,83; [I]: 0 mol/L)	90
3.26	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyon hızına asit aktivasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 5×10^{-4} mol/L; pH: 4,50; [I]: 0 mol/L)	92
3.27	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyon hızına asit aktivasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 2×10^{-4} mol/L; pH: 5,83; [I]: 0 mol/L)	94
3.28	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyon hızına kalsinasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 5×10^{-4} mol/L; pH: 4,50; [I]: 0 mol/L)	97
3.29	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyon hızına kalsinasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 2×10^{-4} mol/L; pH: 5,83; [I]: 0 mol/L)	99
3.30	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler (C_0 : 4×10^{-4} mol/L; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: 3)	102
3.31	Kaolinit yüzeyinde RB221 'in adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisini gösteren deneysel	104

	veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: 3)	
3.32	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C ₀ : 4x10 ⁻⁴ mol/L; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L)	106
3.33	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C ₀ : 4x10 ⁻⁴ mol/L; T: 30 °C; pH: 3)	108
3.34	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C ₀ : 4x10 ⁻⁴ mol/L; pH: 5,98; [I]: 0 mol/L)	110
3.35	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına asit aktivasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C ₀ : 4x10 ⁻⁴ mol/L; pH: 5,98; [I]: 0 mol/L)	112
3.36	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına kalsinasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C ₀ : 4x10 ⁻⁴ mol/L; pH: 3 ve [I]: 0 mol/L)	114
3.37	İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL'nin giderim hızına H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (C ₀ : 4x10 ⁻⁵ mol/L; pH: 4,50; V: 500 mL)	116
3.38	İleri oksidasyon metodu ile MR GRL'nin giderim hızına H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (C ₀ : 4x10 ⁻⁵ mol/L; pH: 5,83 ve V: 500 mL)	118
3.39	İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına boyar madde konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (H ₂ O ₂ : 19,5 mM; pH: 4,50; V: 500 mL)	121
3.40	İleri oksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (H ₂ O ₂ : 19,5 mM; pH: 5,83 ve V: 500 mL)	122
3.41	İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim	124

	hızına katalizör etkisini gösteren deneysel veriler (H_2O_2 : 19,5 mM ; pH: 4,50; C_0 : 4×10^{-5} mol/L; V: 500 mL)	
3.42	İleri oksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına katalizörün etkisini gösteren deneysel veriler (H_2O_2 : 19,5 mM ; pH: 5,83; C_0 : 4×10^{-5} mol/L; V: 500 mL)	125
3.43	İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına pH'nin etkisini gösteren deneysel veriler (H_2O_2 : 19,5 mM ; C_0 : 4×10^{-5} mol/L; V: 500 mL)	128
3.44	İleri oksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına pH'nin etkisini gösteren deneysel veriler (H_2O_2 : 19,5 mM ; C_0 : 4×10^{-5} mol/L; V: 500 mL)	129
3.45	İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına H_2O_2 konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (C_0 : 4×10^{-5} mol/L; pH: 5,98; V: 500 mL)	132
3.46	İleri oksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (H_2O_2 : 19,5 mM; pH: 5,98; V: 500 mL)	134
3.47	İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına katalizörün etkisini gösteren deneysel veriler (H_2O_2 : 19,5mM ; pH: 5,98; C_0 : 4×10^{-5} mol/L; V: 500 mL)	136
3.48	İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına pH' nin etkisini gösteren deneysel veriler (H_2O_2 : 19,5mM ; C_0 : 4×10^{-5} mol/L; V: 500 mL)	138
3.49	Elektrooksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına voltaj etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M ; C_0 : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)	140
3.50	Elektrooksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına voltaj etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; C_0 : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)	141
3.51	Elektrooksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına akım şiddeti etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; C_0 : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)	143
3.52	Elektrooksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim	144

	hızına akım şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; C_o : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)	
3.53	Elektrooksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına konsantrasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 (Volt); V: 200 mL)	146
3.54	Elektrooksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına konsantrasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 (Volt); V: 200 mL)	147
3.55	Elektrooksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 (Volt); C_o : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)	149
3.56	Elektrooksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 Volt, C_o : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)	150
3.57	Elektrooksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına değişik tuz etkisini gösteren deneysel veriler (V_e : 5 (Volt), C_{tuz} : 0,035 M; V: 200 mL)	152
3.58	Elektrooksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına tuz etkisini gösteren deneysel veriler (V_e : 5 Volt, C_{tuz} : 0,035 M; V: 200 mL)	153
3.59	Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına voltajın etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; C_o : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)	155
3.60	Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına akım şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; C_o : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)	157
3.61	Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in giderim hızına konsantrasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 (Volt); V: 200 mL)	159
3.62	Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 Volt, C_o : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)	161
3.63	Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına	163

tuz etkisini gösteren deneysel veriler (V_e : 5 Volt, C_{tuz} : 0,035 M; V: 200 mL)

4.1	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri	172
4.2	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri	173
4.3	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri	174
4.4	Kaolinitin adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması	182
4.5	MY 4GL, MR GRL ve RB221 içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları	187
4.6	Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler	197
4.7	Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler	198
4.8	Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler	199
4.9	Çeşitli adsorbentler üzerinde bazı boyar maddelerin adsorpsiyon dereceleri	210
4.10	Çeşitli adsorbentler üzerinde bazı maddelerin difüzyon katsayıları	212
4.11	MY 4GL'nin ileri oksidasyon prosesi için hesaplanan hız sabitleri	222
4.12	MR GRL'nin ileri oksidasyon prosesi için hesaplanan hız sabitleri	223
4.13	RB221'in ileri oksidasyon prosesi için hesaplanan hız sabitleri	223

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarımın başlangıcından bitimine kadar bilgi ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren; Doktora Tezimin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen Tez Danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Mahir ALKAN'a, ayrıca yardımları için Prof.Dr. Yüksel ABALI, Yrd.Doç.Dr. Özkan DEMİRBAŞ ve Arş.Gör. Yasemin ÖZDEMİR'e ve laboratuardaki çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, desteklerini ve sevgilerini hissettiren eşime, oğluma, babam Hasan KARAOĞLU'na ve aileme sonsuz minnetlerimi sunarım.

Balıkesir-2007

M. Hamdi KARAOĞLU

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, sanayileşme ve plansız kentsel büyüme nedeniyle temel yaşam ihtiyacını karşılayan doğal kaynaklar yenilenemeyecek kadar azalmakta ve çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan birisi de su kirliliği olup, çevre sorunlarının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır [1,2].

İnsan yaşamının en önemli gereksinimlerinden birisi sudur. İnsanlık tarihi boyunca su en önemli yeri tutmuş, büyük medeniyetler su kaynaklarının yakınlarında kurulmuştur [3]. Su kaynakları, başta içme suyu temini, elektrik üretimi, balıkçılık, turizm, ziraat ve atık su deşarjı gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır [4]. Dünyada ekonomik büyümenin ve gelişmenin temel göstergelerinden birisi de içme, kullanma ve sanayi suyu tüketimidir [2]. Birçok endüstri dalı suya büyük ihtiyaç duymaktadır. Fabrikasyon, yıkama, buharlaştırma, kurutma ve enerji üretimi gibi alanlarda çok miktarlarda su kullanılmaktadır. Bu sular, kullanıldıkları endüstriye göre değişim göstermekle birlikte, çok çeşitli maddeler içerebilmektedir. Bu sular, çeşitli asitler, alkaliler, korozif ve organik zehirli maddeler bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık, renk ve koku gibi özellikler bu suların genel karakteristikleri arasındadır [5]. Endüstride su tüketimi her on yılda bir iki katına çıkmaktadır. Bu nedenle su bilinçli bir şekilde tüketilmeli ve gerekli önlemler alınmalıdır [6].

Endüstriyel atık suların akarsu, göller, deniz veya diğer alıcı ortamlara verilmeden önce çeşitli yöntemlerle arıtılmaları, ayrıca atık su yönetmeliklerine göre toksik maddeler ve inhibitörlerden belli oranlarda giderilmesi gerekmektedir. Aksi halde deşarj edildikleri ortamlarda suyun oksijenini tüketmekte ve içerdiği maddeler nedeniyle akarsu, göl ve denizlerdeki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadırlar [7]. Endüstriyel atık sularında bulunan yüksek oranlardaki organik maddelerden birisi de boyar maddelerdir.

1.1 Boyar Madde

Boyar madde, uygulandığı malzemeye kalıcı bir şekilde rengini veren, yoğun renkli ve karmaşık yapılı organik bileşiklere denir. Pigmentlerin aksine, boyar maddelerin hemen hemen hepsi suda çözünürler ve renk dağılımlarının düzenli olabilmesi için sulu çözeltileri halinde uygulanırlar.

Başta tekstil ve dokuma olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay (sentetik) birçok türü vardır. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır. Ancak, binlerce yıllık geçmişı olan boyama sanatında (19. yüzyılın ortalarında) ilk sentetik boyar maddelerin üretiminden önce sadece bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyar maddeler vardı. Bilinen ilk boyar maddeler, bitkisel kökenli kök boya, indigo ve safrandır [8,9].

1.2 Boyar Maddeler ve Genel Özellikleri

Boyar maddeler başka maddelere renk vermekte kullanılırlar. Boyalar ve pigmentler olmak üzere başlıca iki gruba ayrılırlar. Boyalar, kullanma esnasında herhangi bir çözeltide kristalleri çözünerek hazırlanan boyar maddelerdir. Bunların çoğu organik bileşiklerdir ve yapılarında aromatik gruplar bulundururlar. İnorganik boyaların kullanımı ise kısıtlıdır.

Organik boyalar, kromojen ve oksokrom gruplarından oluşurlar. Renkli bileşikler, kromofor denilen grupları içeren aromatik halkalar veya bir konjuge çift bağlı alifatik zincirlerden oluşur. Bunlara kromojen adı verilir. Oksokrom grupları ise, boyanın rengine katkıda bulunan ve elyafa bağlanmayı sağlayan gruplardır.

Belirli grupların moleküle bağlanması ile aromatik halkaların mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu, görünür spektrum bölgesine kayabilir. Bu şekilde etki

gösteren gruplara “kromofor grup” denir. Kromofor grup içeren aromatik halkalı sistemlere “kromojen grup” denir. Kromojen gruplara oksokrom ya da antiokskrom grupların bağlanmasıyla boyar maddeler oluşur. Başlıca kromofor (renk oluşturuç) gruplar;

Nitrozo grubu	:	-NO veya =N-OH
Nitro grubu	:	-NO ₂
Azo grubu	:	-N=N-
Etilen grubu	:	-C=C-
Karbonil grubu	:	-C=O

Başlıca oksokrom gruplar;

Hidroksil grubu	:	-OH
Amin grupları	:	-NH ₂ veya -NHR

Başlıca antiokskrom gruplar ise;

Karbonmonoksit	:	-CO
Azotmonoksit	:	-NO

Pigmentler, herhangi bir çözültide çözünmeyen ve kristal yapıları bozunmadan kalan maddelerdir. İnce öğütölmüş pigmentler, içine karıştırıldıkları maddeleri renklendirirler. Pigmentlerin çoğu inorganik maddelerdir. Ancak son yıllarda organik yapıli pigmentler de yaygın olarak kullanılmaktadır [8,9].

1.3 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

1.3.1 Direkt Boyar Maddeler

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bu nedenle $[B.M.SO_3]^- Na^+$ şeklinde gösterilirler. Pek çoğu kimyasal yapı bakımından azo boyar maddeler grubuna girerler. Selülozik elyafa doğrudan doğruya bağlanabilirler.

1.3.2 Küp Boyar Maddeler

Küp boyar maddeler suda çözünmezler, fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüşürler. Selülozun leuko bileşiklerine karşı ilgisi vardır. Leuko bileşiği elyaf tarafından absorplandıktan sonra yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüşür.

1.3.3 Kükürt Boyar Maddeler

Kükürt boyar maddeler, kükürt içeren kompleks yapılu organik bileşiklerdir. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar.

1.3.4 Naftol AS (Azoik) Boyar Maddeler

Azoik boyar maddeler suda çözünmeyen pigmentlerdir. Suda çözünen kenetleme (naftol) komponentinin fularlanmasından sonra, diazolanırılmış bir bazla muamele sonucu elyaf içinde oluşturulurlar. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar.

1.3.5 Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler, selüloz ile kimyasal reaksiyon vererek kovalent bağ oluştururlar. Çoğu hallerde soğuk çözeltide bile boyayabildiklerinden ısıdan tasarruf sağlarlar. Sürekli boyama metotları için en uygun boyar maddelerdir.

1.3.6 İngrain Boyar Maddeler

İngrain boyar maddeler, selülozik elyafın boyanmasında kullanılan ftalosiyanın boyar maddeleridir.

1.3.7 Oksidasyon Boyar Maddeler

Bu gruba anilinyum hidroklorürün elyaf içinde yükseltgenmesiyle oluşturulan anilin siyahı girer. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılır.

1.3.8 Asit Boyar Maddeler

Direkt boyar maddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asiterin sodyum tuzları şeklindedirler. Çoğunun selülozik elyafa karşı ilgisi yoktur. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılırlar. Ender olarak selülozik elyafın boyanmasında da kullanılırlar.

1.3.9 Bazik Boyar Maddeler

Organik bazların genellikle hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Yani renkli kısım kation halinde olup $[B.M.NH_3]^+ Cl^-$ genel formülüyle gösterilebilirler. Bu nedenle bazik boyar maddelere “kationik boyar maddeler” de denir. Eskiden yün ve

pamuk boyar maddeleri olarak kullanılan bu maddeler, bugün poliakrilonitril elyaf boyanmasında büyük önem kazanmışlardır.

1.3.10 Mordan Boyar Maddeler

Bu grup, doğal ve sentetik birçok boyar maddeyi içerir. Sentetik olanlar genellikle antrasenden türer. Tekstilde materyale karşı direkt afiniteye sahip değildirler.

1.3.11 Krom Boyar Maddeler

Asit mordan boyar maddeleri de denilen bu grup, yün ve poliamid elyaf boyanmasında kullanılır. Önce bir asit boyar maddesi gibi elyaf üzerine çektirilir. Sonra kromlama yapılarak boyama tamamlanır.

1.3.12 Metal-Kompleks Boyar Maddeler

Metal kompleksleri şeklinde üretilen, yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf boyarmaddelerdir.

1.3.13 Dispers Boyar Maddeler

Hidrofob özelliğe sahip primer, sekonder asetat ve sentetik elyafın boyanmasında dispers boyar maddeler kullanılır. Bunlar, sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde uygulanır.

1.3.14 Pigment Boyar Maddeler

Boyar maddelerin özel bir grubu olan pigment boyar maddelerin tekstil elyafa karşı affinitesi yoktur. Bu nedenle, reçine gibi bağlayıcı bir madde yardımıyla elyafa fikse edilirler. Bunların üstünlüğü elyafın kimyasal bileşimine ve histolojik yapısına bakmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleridir [8, 9].

1.4 Boya Üretimi ve Boyama Teknolojilerinin Ortaya Çıkardığı Çevre Sorunları

Yüksek oranda organik madde içeren sektörlerden birisi de tekstil endüstrisidir. Bu sektörde 10.000 civarında farklı boya ve pigment kullanılmaktadır. Dünyada her yıl 7×10^5 tonun üzerinde boya üretilmektedir. Bunlar, yüksek oranda renk, organik madde ve sağlık açısından tehlikeli maddeler içerdiği için çevre açısından ciddi problemlere sebep olmaktadır [10,11]. Bu kirliliklerden birisi de su kirliliğidir.

1.4.1 Su Kirliliği

Su kirliliği; suların aktığı ortamlarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak doğal niteliğini ve görünümünü bozması olarak tarif edilebilir. Meydana geliş şekline göre fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere başlıca üç sınıfa ayrılmaktadır. Fiziksel kökenli kirlilik; suyun rengi, bulanıklılığı ve sıcaklığı gibi özelliklerinin bozulmasından kaynaklanan kirliliktir. Kimyasal kirlilik; sularda organik ve inorganik maddelerin bulunmasından kaynaklanan kirliliktir. En çok karşılaşılan tipi ise deterjanlar, proteinler, yağlar, gıda maddeleri ve karbonhidratlar nedeniyle oluşan organik kirliliktir. Flor, klor, sülfat ve fosfat gibi iyonlar da inorganik kirliliğe neden olmaktadır. Biyolojik kirlilik ise sularda patojenik bakteri, mantar ve alglerden kaynaklanan kirlilik tipidir. Diğer bir ifadeyle, suların tifo, kolera ve dizanteri gibi hastalıklar yapan mikroorganizmalarla kirlenmesidir.

Su kirliliğine sebep olan yabancı maddeler boyutlarına göre; askıda olanlar, koloidal olanlar ve çözünenler olmak üzere üç ana gruba ayrılabilir. Askıda olan

maddelerin çapları 1µm'den daha büyüktür. Genellikle çeşitli filtreler kullanılarak giderilebilmektedir. Bunlar aynı zamanda güneş iığı absorbe edebilmektedirler. Bu nedenle iık alt su katmanlarına ulamamakta ve böylece suda yaşayan bitkiler fotosentez yapamamaktadır. Kolloidal ve çözünmüş özellikteki maddelerin çöktürülmesi ve filtrasyonu mümkün olmamaktadır. Bu durumda kimyasal işlemlerle bu maddelerin ortamdaki uzaklatırılmaları gerekir [12,13].

1.4.2 Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı zerine Etkisi

Yeryüzündeki kirlilik unsurları içinde insan sağlığını büyük boyutta tehdit eden ana unsurlar, su kirliliğine ilişkin olanlardır. Dünya Sağlık rgtnn verilerine göre, gelişmekte olan ülkelerde ortaya çıkan tüm hastalıkların %80'i içme suyundan kaynaklanmaktadır.

İnsan sağlığının su kirliliğinden etkilenme sebepleri önem derecesine göre; mikroorganizmalar, parazitler ve toksik maddelerdir. Bu nedenlerin ilk ikisi daha çok bulaşıcı veya mikrobik hastalık nedeni olan unsurlardır. Ancak toksik maddeler de canlılarda hastalık nedeni olabilir.

İçme sularındaki patojen olan unsurların dışında bazı iyonik maddelerin de insan sağlığı üzerinde önemli ölçüde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Sularda bulunan iyonların türlerine ve miktarlarına bağlı olarak insan sağlığı üzerindeki etkileri değişmektedir. Ağır metallerin ve eser elementlerin içme sularındaki miktarları önemli seviyelere ulaabilmekte ve bazı hallerde insan yaşamını tehdit edebilmektedir. Ayrıca, sularda bulunan kimyasal maddeler, insanlarda fizyolojik, akut ya da kronik hastalıklara da neden olabilmektedir.

1.4.3 Boyar Maddelerin İnsan ve evre Sağlığına Etkileri

Günümüzde boyaların zehirli özelliklere sahip olduğu, bazı boyaların çalışma ortamında önceden belirlenen miktarlarda tutulması gerekliliği, az miktarda fakat uzun süreli olarak bulduklarında kronik etkilerinin göz önünde tutulması zorunluluğu boya ile çalışan işçiler üzerinde araştırılmıştır. Bu araştırmalar

sonucunda, boyaların metobolizmalar üzerinde kansorejenik etkileri olduğu tespit edilmiştir. Boyar maddelerin içerdiği kanserojen maddelerin ise nitro bileşikleri, polisiklik hidrokarbonlar ve benzeri diğer bileşikler olduğu ispatlanmıştır. Boyalar özellikle mesane kanserine yol açmaktadırlar ve direkt olarak temas edilmesi halinde cilt hastalıkları ve alerjik haller oluşturabilmektedirler. Solunmalarının ve gözle temalarının tehlikeli olduğu özellikle alkali boyaların göz kayıplarına dahi neden olabileceği belirtilmiştir. Boyalar ayrıca yapılarındaki bileşenlere göre de tehlike oluşturmaktadırlar. Örneğin, kurşun içeren boyalarla uzun süreli temas halinde kalmak kurşun zehirlenmelerine neden olmaktadır.

Boyaların genellikle zehirlilik özelliği, deşarj edildiği alıcı su ortamlarındaki canlılar için de tehlike yaratmaktadır. Boyaların pek çoğu su canlıları üzerinde özellikle balıklar için öldürücü etkiye sahip değildir. Bununla birlikte alıcı su kaynağının yeterince yüksek seyrelme faktörüne sahip olmaması durumunda gerek zehirlilik özelliği gerek güneş ışınlarını absorplaması gerekse fotosentezin yavaşlamasına bağlı olarak çözünmüş oksijen miktarını azaltarak hem yaşamı tehdit etmekte hem de ekolojik dengeyi bozmaktadır. Ayrıca boyar maddeler estetik yönden de çevre kirliliğine neden olurlar. Özellikle insanların toplu olarak yaşadığı bölgelerde ve piknik yerlerinde bu tür kirlilik çevre insanı için büyük önem taşımaktadır [12,14].

Boya atık sularından kaynaklanan başlıca problem, boyama prosesi esnasında arta kalan boyaların neden olduğu renktir. Bu renk, akarsuların rengini ve boyaların konsantrasyonunu dereceli olarak artırır ve ışık geçirgenliğini azaltır. Boyalar güneş ışınını absorblarlar ve fotosentetik aktiviteyi azaltırlar. Akarsuların deşarj edildiği yerdeki bitkilerin yok olmasına neden olurlar ve sonuçta akarsuların ekosistemini ciddi bir şekilde etkilerler. Atık sular halk sağlığını ve çevreyi büyük ölçüde etkilediği için arıtılması zorunlu hale gelmiştir. Boyama atık suyunun arıtılması için kimyasal koagülasyon metodu uygulandığında, yüksek konsantrasyonda kimyasal madde ilavesinden dolayı sekonder bir kirlilik meydana gelmektedir [14-17].

1.5 Tekstil Atık Suları

1.5.1 Tekstil Atık Sularının Genel Karakteristiği

Boyar maddeler kompleks yapılı düşük biyolojik çökelme etkisine sahip olan polimerik maddelerdir. Boyanın gücüne ve işleme metoduna bağlı olarak boyama tankındaki konsantrasyonları 10-1000 mg/L arasındadır. Kumaşlar, bir yığının boyanması esnasında hidrolizlenmiş boya moleküllerinin % 50-70'ini absorblar ve tanktaki artan boya çözeltisi durulanmayla %20-40'lık miktara seyreltilir. Boya endüstrisinin yarısından çoğunda en az bir azo grubu içeren azo bileşikleriyle bir veya daha fazla alkil sülfonat reaktif grubu içeren yaklaşık 3000 değişik boya kullanılmaktadır [18].

Tekstil endüstrisi, üretim prosesinde oldukça çok miktarda su tüketmektedir. Su, özellikle kumaşların boyandığı ve son ürünlerin elde edildiği boyama ve sonlanma işlemlerinde kullanılır. Boyama ve sonlanma işlemlerindeki kullanılmış su atık su olarak sonlanır ve boşaltılmadan önce mutlaka bir arıtım işlemine tabi tutulması gerekir. Boyama işleminde kullanılmış boyar maddelerin sıkça değiştirilmesi özellikle pH, renk ve atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri gibi atık su özelliklerinde oldukça büyük değişmelere neden olur. Ülkemizde tekstil boyama ve sonlanma işlemlerinden kaynaklanan atık suyun toplam hacmi 150 milyon m³/yıl civarındadır [18]. Boyama prosesinde çok farklı türlerde boyalar kullanıldığından tekstil atık sularının pH'sı 2-12 gibi büyük bir aralığa sahiptir. Buna karşılık bu tip atık suların temizlenmesinde kullanılan biyolojik ve kimyasal arıtım işlemleri pH'ya son derece bağlıdır. Bu nedenle tekstil atık sularının bu gibi yöntemlerle arıtımı pH ayarlaması yapılmaksızın mümkün olmamaktadır.

Tipik bir tekstil atık suyunun bileşimi;

- Suda büyük miktarda kalan boyalardan kaynaklanan yoğun renk,
- Boyama prosesindeki birçok reaksiyonun yüksek sıcaklıklar gerektirmesinden dolayı ortaya çıkan yüksek sıcaklık,
- Yerel atık suların ortalama değerine karşılık gelecek şekilde organik maddelerle kirlenme,

- Yüksek molekül ağırlıklı sentetik tekstil yardımcı maddeleri ve boyalardan kaynaklanan kritik kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinin büyük miktarı,
- Birçok yardımcı maddelerin tuz karakterini taşımasından dolayı ortaya çıkan yüksek elektriksel iletkenlik değerleri,
- Bazı hallerde boyanın içinde bulunan halojen, kükürt veya ağır metal ve klorlanmış ağartma maddelerinden kaynaklanan yüksek adsorplanmış oksihalojenür değerleri,
- Yüksek sülfid ve ağır metal konsantrasyonları ve sert suların proses suyu olarak kullanılabilmesi için yumuşatma amacıyla fosfatlar eklenmesi sonucu yüksek fosfat içeriği gibi özelliklerle karakterize edilir [19].

Kullanılan boyanın tipine bağlı olarak tekstil atık suyunun rengi, onların şiddeti ve koyuluk çeşitliliklerinden dolayı kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyah renkli olabilir. Tekstil atık suyunun rengi günden güne ve hatta günde birkaç kez değişebilmektedir. Çünkü boyama prosesinde kullanılan boyar madde, tüketicilerin ihtiyaçlarına göre sıkça değiştirilmektedir. Bu şekilde boyar maddelerin sıkça değiştirilmesi kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinde de değişikliğe neden olmaktadır [20].

Tekstil atık suyu diğer birçok endüstriyel atık sularla karşılaştırıldığında sıcaklığı son derece yüksektir. Boyama esnasında çeşitli basamaklarda durulama suyunun sıcaklığı 90 °C'nin üzerine çıkabilmektedir. Tekstil atık sularının diğer önemli kirleticileri küçük miktardaki polivinil alkol, karboksimetil selüloz ve el yapımı kimyasal ipliklerin boyutlandırılması için kullanılan koladır. Atık sulardaki renk, genellikle farklı renk şiddetinde olabilmektedir. Ancak pek çok durumda, düşük ve orta koyuluktaki atık su çok koyu bir renge de sahip olabilir. Bu tür atık suların arıtılmasındaki zorluğun derecesi, onların büyük ölçüde rölatif renk şiddetiyle orantılıdır. Pek çok tekstil atık suları orta ve düşük renk şiddeti değerlerine sahiptir [20].

1.5.2 Tekstil Atık Sularında Kullanılan Arıtım Yöntemleri

Tekstil atık sularıyla ilgili olarak uygulanan geleneksel metotlar; biyolojik, fiziksel ve kimyasal metotların çeşitli kombinasyonlarından ibarettir [14,20]. Fiziksel metotlar; çökeltme veya çöktürme metotları (koagülasyon, flokülasyon, sedimantasyon), adsorpsiyon (aktif karbon, biyolojik çamur, silikajel üzerine), filtrasyon ve ters ozmoz gibi tekniklerden oluşur. Tekstil atık sularının arıtımında aerobik ve anaerobik parçalanma ve fungal bozundurma olarak sınıflandırılan biyolojik yöntemler de kullanılmaktadır. Atık suyun renk giderimi için ihtiyaç duyulan kimyasal maddelerin kullanıldığı kimyasal işlemler; indirgenme, yükseltgenme, kompleksometrik metotlar, iyon değişimi ve nötralizasyondan ibarettir [14].

1.5.2.1 Fiziksel Metotla Renk Giderimi

Sudaki ekosistemlerde biyolojik bozunmayı belirlemek için az sayıda metot vardır. Bu metotların uygulanmasında zaman önemli bir parametredir. Bazı organik maddeler için oldukça uzun süreler bile biyolojik parçalanmayı gerçekleştirmek için yeterli olmamaktadır. Bu tür maddeler için biyolojik yöntemlerin dışındaki diğer metotlara başvurulması gerekmekte ve bu durumda en önemli alternatif yöntemlerden birisi adsorpsiyon metodudur. Adsorpsiyon metodu tekstil atıklarının arıtılması ve renk uzaklaştırması amacıyla uygulanan en etkili fiziksel işlemdir [14,16,21].

1.5.2.1.1 Adsorpsiyon

Bir çözültide çözülmüş olarak bulunan iyon yada moleküllerin, uygun bir ara yüzeyde yoğunlaşması veya konsantre olması işlemine adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat), katıya ise adsorplayıcı (adsorbent) adı verilir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı yada bir diğer sıvı arasında olabilir. Adsorplama kapasitesi yüksek olan bazı katılar; killer, zeolitler, kömürler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, uçucu küller, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitleri

şeklinde sıralanabilir [22]. Adsorpsiyon prosesinin hızı ve adsorplanan madde miktarı adsorbanın yüzey özelliklerine bağlıdır. Genelde sulu çözeltilerden çeşitli maddelerin veya gaz fazından herhangi bir maddenin gideriminde aktif karbon gibi yüzey alanı büyük olan adsorbanlar kullanılmaktadır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltildiğinde, adsorban daha fazla miktarda gaz adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltiden adsorpsiyonda, adsorbe olacak maddenin doğası ve çözelti içerisindeki konsantrasyonu çok önemlidir [23,24]. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tip adsorpsiyon vardır.

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası zayıf çekim kuvvetlerinden veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir ve bu tür adsorpsiyon için ΔH 'ın değeri 60 kJ/mol'den küçüktür. Fiziksel adsorpsiyona, asal gazların ve metanın adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir. Fiziksel olarak adsorplanmış sistemlerdeki bağlanma zayıf olduğu için gazın basıncını yada çözünenin konsantrasyonunu düşürmekle olay kolaylıkla tersine çevrilebilir. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat-adsorban arasında daha kuvvetli çekim kuvvetleri söz konusudur. Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Genellikle adsorbat, adsorbent yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturduğundan dolayı adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket edemez. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüne bakılarak ayırt edilir. Genellikle kimyasal adsorpsiyon için adsorpsiyon entalpisi 60 kJ/mol'den daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbatla adsorbent arasındaki bağlanma çok kuvvetli olduğundan olay tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasındaki elektron değişimi ile karakterize edildiği için spektroskopik metodlar, yüzey bağlarının yapısını aydınlatmak için kullanılabilir [25,26].

1.5.2.1.2 Biyolojik Metotlarla Renk Giderimi

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir [27]. Bu arıtım, denizleri ve akarsuları kirleten maddelerin alıcı ortama bırakılmadan önce belli bir yerde toplanarak biyokimyasal parçalanmanın daha hızlı ve kontrollü bir şekilde yapıldığı yaygın bir metottur. Mikroorganizmalarla biyolojik parçalanma, endüstriyel proseslerden kaynaklanan organik maddelerin katı ve sıvı ekosistemlere transfer edilmeden önce uygulanan giderim yöntemidir. Biyolojik arıtmanın ana prensibi mikroorganizmaların enzimleri tarafından atık sularda çözünen ve çözünmeyen organik maddeleri özümleyerek kolay ayrılabilen çamurlar haline getirmeleridir [28].

1.5.2.2 Kimyasal Metotlarla Renk Giderimi

1.5.2.2.1 Oksidatif Prosesler

Oksidasyon, uygulanması en kolay işlem olduğundan dolayı, en yaygın olarak kullanılan kimyasal renk giderim prosesidir. Pek çok durumda hidrojen peroksit saf halindeki kararlılığından dolayı oksitleyici reaktif olarak kullanılmakta ve renk giderim metotları hidrojen peroksitin aktive edilmesine göre değişmektedir.

H_2O_2 -Fe(II) tuzları (fentom reaktifi): Fentom reaktifi [Fe(II) tuzu ile aktive edilmiş hidrojen peroksit] biyolojik işlemi inhibe eden veya zehirleyen atık suların oksidasyonu için çok uygundur. Kimyasal oksijen ihtiyacı, renk ve toksitliği azaltması gibi avantajlarının yanında bu prosesin dezavantajları da vardır. Bu mekanizma flokulasyon adımı da içerdiğinden dolayı problemin kaynağı olan safsızlıklar atık sudan çamura transfer edilir. Bu durum ekolojik açıdan problemi çözmez. Renk giderimi ile ilgili olmasının yanında bu metot farklı boya sınıfları içinde uygundur [14,18,29].

H_2O_2/O_3 kombinasyonuyla renk giderimi direkt, metal-kompleks ve bazı boyalara uygulanabilmektedir [29]. H_2O_2/UV prosesinde hidrojen peroksit, UV ışınlarıyla daha aktif hale gelmiş H_2O_2 oksidasyonu sonucunda oluşan çamur, ozan eşliğinde yapılan H_2O_2 oksidasyona göre daha az kirlilik içermeye sahiptir.

Bu kombinasyonda renk gideriminin tek başına H₂O₂ kullanımına göre özellikle nötral pH civarında çok daha etkili olduğu bulunmuştur [29].

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonunda kullanılan diğer bir oksitleyici madde asit ve direkt boyaların renklerinin gideriminde etkili olan NaOCl'dir. Metal-kompleks boyaların oksidasyonunda nispeten etkisiz olan bu oksidantla, reaktif boyalar için daha uzun bir oksidasyon süresine ihtiyaç duyulurken, disperse boyalarda hemen hemen hiç etkili değildir. NaOCl ile renk giderimi, artan klor konsantrasyonuyla artar [29].

1.5.2.2.2 İyon Değişim Yöntemi

Standart iyon değişim sistemi boya içeren atıkların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan etkin anyon değiştiricilerden birisi quaternize olmuş selülozdur [29].

1.5.2.2.3 Fotokatalitik Metot

Fotokatalitik proses, titandioksit katalizörlüğünde hava eşliğinde atık suyun ultraviyole ışınlarıyla etkileştirilmesinden ibarettir. Bu metodun sudaki titandioksit çamurundaki organik türleri, fotokatalitik oksidasyon metoduyla karbondioksit ve suya veya mineral asitlere dönüştürdüğü bilinmektedir. Sonuçta tekstil boya atık sularına böyle bir prosesin uygulanmasıyla yalnızca renk giderimi değil hem de boyaların tamamen bozunması mümkün olmaktadır.

1.5.2.2.4 Membran Filtrasyonu

Atık sulardan renk giderimi amacıyla membran teknolojileri de kullanılmaktadır. Membran teknolojisi üç alt kategoriye ayrılır: bunlar ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmozlar. Yatırım maliyeti yüksek olmasına rağmen, bu teknik büyük hacimlerdeki atık suları hızlı bir şekilde temizleyebilme avantajına sahiptir. Membran teknolojisi moleküler boyut ve membran gözenek çapı arasındaki ilişkiye son derece bağımlıdır. Gözenek çapı ve moleküler boyut

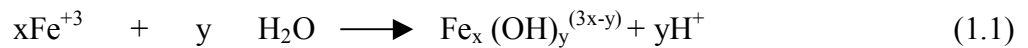
arasındaki uyumsuzluk hem temizlenen atığın nispeten renkli olmasına hem de membranın diğer tarafında temizlenme gerektiren konsantre bir atığın oluşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca membran filtrasyonu, temizlik gerekmesi ve ağır metalleri uzaklaştıramama gibi dezavantajlarada sahiptir [30,31].

1.5.2.2.5 Flotasyon Yöntemi İle Renk Giderimi

Atık sulardan renk giderimi için uygulanan basit ve etkili yöntemlerden birisi de flotasyon yöntemidir. Bu proseste, köpük yapıcı madde ve hava eşliğinde devamlı karıştırılan bir ortamda meydana gelen köpük yardımıyla konsantre hale getirilen maddeler köpük önleyici maddeler kullanılarak flotasyon ortamından uzaklaştırılır. Elde edilen bu konsantreden boya ve yüzey aktif maddeyi geri kazanmak mümkündür [14,32].

1.5.2.2.6 Kimyasal Koagülasyon Metoduyla Renk Giderimi

Bu metotlar, renkli atık suların arıtılmasında başlangıç veya son aşamalarda ya da sonlanmada ana proses olarak kullanılabilir. Uygulama sonucunda ortaya çıkan en büyük problem, oluşan yoğun miktardaki toksik çamurun yakılmasının gerekliliğidir [32]. Flokulasyondan dolayı yetersiz renk giderimi meydana gelmektedir. Koagülasyon/flokulasyon, biyolojik sistemlerle kombineli olarak veya tek başına kullanılır [14]. Koagülasyon prosesinde kompleksleştirme reaksiyonları önemli bir yere sahiptir. Alüminyum veya demir gibi metal iyonlarının kompleks oluşturma mekanizmasıyla boyar maddelerin renk gideriminde etkili oldukları bilinmektedir. Kimyasal koagülasyon amacıyla kullanılan demir (III) iyonları aşağıdaki reaksiyona göre hidroliz reaksiyonuna girmekte ve



bu reaksiyon sonucunda $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+2}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{+4}$ ve $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{+5}$ gibi kompleks iyonlar oluşmaktadır. Bu oluşan çok değerlikli katyonik metal kompleksler negatif yüklü koloidal partiküller tarafından adsorplanabilirler. Ayrıca ortama negatif yüklü

bir polimerik koagülant eklenmesiyle etkin bir renk giderimi sağlanabilmektedir [33]. Uygulama esnasında, kimyasal koagülasyonun tek başına veya diğer yöntemlerle kullanıldığında polielektrolit kullanımının etkinliği artırdığı, fakat son oluşan atıktaki bazı zararlı maddelerin ortaya çıktığı belirtilmektedir. Son derece etkili bir yöntem olan kimyasal koagülasyonun dezavantajı, kontrolsüz ve aşırı dozda kimyasal kullanımınıdır [17].

1.5.2.2.7 Elektrokimyasal Metotlarla Renk Giderimi

Elektrokimyasal metotlar, endüstriyel proseslerde oluşan kirliliklerin giderilmesinde yeni ufuklar açmaktadır. Bu yöntemin avantajları; ana reaktifin elektron olması, elektrokimyasal işlem sonucunda yeni ürünlerin oluşması veya mevcut atıkların daha az zararlı hale getirilmesini sağlayarak ekolojik dengeye zarar vermemesidir. Bu işlem endüstriyel prosesin son aşamasında katı, sıvı ve gazlardan toksik bütün maddelerin uzaklaştırılmasını kapsamaktadır. Kirlilik oluşturan bileşenlerin azaltılması veya uzaklaştırılması elektrokimyasal hücrede materyalin elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenmesinin direkt veya indirekt olarak gerçekleştirilmesi ile mümkün olabilmektedir. Elektrokimyasal proseslerin, katı, sıvı ve gazlarda bulunan ve kirlilik oluşturan bileşenlere uygulanabilirliği, seyreltik ya da derişiklik, direkt veya indirekt indirgenme ve yükseltgenme, mikro litreden tonlarca litredeki hacimlere sahip miktarlara uygulanabilme gibi avantajlara sahiptir. Bu yöntem, diğer yöntemlerden daha düşük sıcaklık gerektirmesi, elektrotlar ve hücrelerdeki yan reaksiyonlarda, voltaj düşmesi veya akımın homojen dağılmaması gibi durumlarda meydana gelen güç kayıplarını en aza indirmenin mümkün olması gibi avantajlara da sahiptir. Bunun yanında elektrokimyasal proseslerin ortamdaki elektrolit ve elektrot ara yüzeyindeki heterojen reaksiyonlar üzerinden gerçekleşmesinden dolayı, elektrodun yüzey büyüklüğü ve kütle transferinin sınırlı olması verimini etkilemektedir [34]. Sonuç olarak, kirliliği bertaraf etmek ve atık suları arıtmak için dizayn edilen elektrokimyasal proseslerin ümit verici olduğu, süre, enerji ve buna benzer diğer parametrelerin uygun şekilde kontrol edilmesi ile çevreye uygulanabilirliği konusunda herhangi bir problemle karşılaşılacağı ileri sürülmektedir [35].

Atık sulara uygulanan elektrokimyasal yöntemler üç temel hedefi esas alır: birincisi, genellikle çözülmüş safsızlıkları içeren organik maddelerden oluşmuş toksik olmayan veya toksik özellikteki atık sulardan ve zaman zamanda anodik yükseltgenme ve katodik indirgenme sonucu oluşan az çözünen ürünlerin giderilmesidir. İkincisi, atık sulardan bazı inorganik maddeleri içeren çözülmüş safsızlıkların elektrodializle geri kazanılması mümkün olan ürünlerin elde edilerek uzaklaştırılmasıdır. Sonuncusu ise elektrokoagülasyon metoduyla çözünebilir demir ve alüminyum anotları kullanarak atık suların elektrolizi ve böylece organik ve inorganik koloidal taneciklerin çözünmeyen çökelekleri şeklinde giderilmesidir. Son yıllarda elektrokimyasal yöntemler, atık sularda siyanitler, nitratlar, aminler, alkoller, ketonlar, azo boyalar, sülfidler, antrakinin türevleri ve diğer çözülmüş maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır [32,36].

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Elektrokimyasal yolla atık su arıtımı iki şekilde yapılabilir. Bunlardan birincisi elektrooksidasyona dayanan ve çözünmeyen anodun kullanıldığı yöntemlerdir. İkincisi ise elektrokoagülasyon esaslı çözünen anot kullanılan prosesdir [32,37]. Boyar maddeler her iki yolla atık sulardan başarıyla uzaklaştırılabilmektedir.

Elektrokimyasal bir pil iki elektrot, bir elektriksel olarak iletken olan çözelti ve bir akım kaynağından oluşur. Bir elektrolitik pildeki akım; dış devredeki tel boyunca gerçekleşen doğrudan elektron transferi, bulk fazdaki elektriksel iletkenlik ve elektrotlar ve çözelti arasındaki arayüzeydeki elektrolitik iletkenlik/elektrot iletkenliği olmak üzere üç prosesle ilgilidir. Arayüzler, elektriksel enerjinin kimyasal enerjiye dönüştürüldüğü yerlerdir [38]. Bir elektrokimyasal pilde meydana gelen kimyasal prosesler; katotta indirgenme ve anotta doğrudan veya dolaylı yükseltgenmedir [39]. Sudaki bir organik maddenin elektrooksidasyonunda; ortamda elektrolit bulunması ve akımın geçmesi organik maddelerin oksidasyonu için şarttır. Normalde potasyumun, sodyumun, magnezyumun ve kalsiyumun klorürleri yaygın olarak kullanılan elektrolitlerdir. Klorürleri kullanmanın dezavantajları, ürün olarak klor gazının üretilmesi ve daha fazla klor iyonlarının ortamda bulunmasıdır.

Son yıllarda, organik moleküllerinin parçalanması ve renk giderimi için elektrooksidasyon metodu büyük ilgi uyandırmıştır. Elektrooksidasyon, yalnızca bir elektrolit eşliğinde gerçekleşebilen bir proses olup, oksidasyon süresi; bileşiklerin kararlılık ve konsantrasyonuna, kullanılan sodyum klorürün konsantrasyonuna, sıcaklığa, çözelti pH'sına, resirkülasyon zamanına, anodun büyüklüğüne ve uygulanan akım ve voltaja bağlıdır [38]. Bir tuzlu çözeltinin elektrolizi esnasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar son derece karmaşıktır. Ürünlerin bileşimi; Cl_2 , ClO_2 , O_3 , OH , O , $ClOH$, H_2O_2 , O_2 , H_2 ve CO_2 gibi elektroliz ürünlerinin analizine dayanılarak tahmin edilir. OH , O ve $ClOH$ radikalleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olduklarından dolayı çok kısa ömürlüdürler. Ya diğer oksidantlara (Cl_2 , ClO_2 , O_3 ve H_2O_2) dönüşürler ya da doğrudan mevcut organik bileşiklerin yükseltgenmesini sağlarlar. Primer oksidantlar olan Cl_2 ve O_2 ile sekonder oksidantlar, ClO_2 , O_3 ve H_2O_2 oldukça uzun ömürlü radikallerin parçalanmasından üretilirler ve sürekli oksidasyon prosesinin gerçekleştiği elektrotlardan ortama difüzyon ederler. Organik kirleticilerin direkt oksidasyon hızı; anodun katalitik aktivitesine, anodun aktif kısımlarına organik bileşiklerin difüzyon hızına ve uygulanan akımın yoğunluğuna bağlıdır. İndirekt elektrooksidasyon hızı ise sekonder oksidantların çözeltilere difüzyon hızına, sıcaklık ve pH'ya bağlıdır. Bir kirleticinin etkin bir şekilde bozunması direkt elektrokimyasal proseslere dayanır. Çünkü ikincil oksidantlar bütün organik maddeleri tamamen karbondioksit ve suya dönüştüremezler [40].

Elektrooksidasyon prosesinde, boyar maddelerin incelenmesinde, anotta boyar maddelerin yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Araştırmalar, boyaların elektrokimyasal yolla yükseltgenmesinin, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğunu, azo boyalarda özellikle azo grubunun yükseltgendiğini ve azo grupların sayısının artmasıyla oksidasyon etkinliğinin arttığını göstermiştir. Yükseltgenme hızı özellikle kullanılan anot materyaline bağlı olup; en iyi sonuçlar metal anotlarla alınmıştır. Rutenyum oksit, kobalt oksit ve mangan oksitin titanyum desteği üzerinde oluşturulmuş anotların diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur [14].

Elektrooksidasyon prosesi ile renk giderimi; anodik oksidasyon NaCl gibi bir elektrolitin varlığında ortaya çıkan ve pH'ya bağlı olarak Cl_2 (pH=1,5), HOCl (pH=4,7) ve OCl^- (pH=10) gibi oksidant ürünlerin oluşumu ve anotta O_2 üretimi gibi aşamalara bağlı olarak gerçekleşir. Sodyum klorürün kullanılmadığı ortamda yapılan renk giderme işlemlerinde, giderim veriminin düşük olması, prosesteki klor oluşumunun renk gidermedeki önemini açıklamaktadır. NaCl varlığında organik maddelerin anodik oksidasyonunda bu prosesin en büyük kusurunun bazı organik bileşiklerin klorlanması olduğu kabul edilmekte ve bu durumun toksidite ve atık sularla ilgili çevresel tehlikenin potansiyel olarak artmasına neden olabileceği belirtilmektedir [41].

Bu proses, diğer arıtım proseslerinden daha düşük sıcaklık, voltaj ve elektrodun uzun süre kullanılması gibi avantajlara sahiptir. Bunun yanında elektrokimyasal proseslerin ortamdaki elektrolit ve elektrot ara yüzeyindeki heterojen reaksiyonlar üzerinden gerçekleşmesinden dolayı, elektrodun yüzey büyüklüğü ve kütle transferinin sınırlı olması verimini etkilemektedir [34].

Diğer elektrokimyasal metot elektrokoagülasyondur. Elektrokoagülasyon prosesi diğer metodun dezavantajlarının azaltılması için iyi bir alternatiftir. Elektrokoagülasyon, elektroliz sonucu anodun çözünmesiyle arıtılacak atık su içerisinde metal hidroksit floklarının meydana gelmesinden kaynaklanan bir prosestir. Alışılmış koagülasyon/flokülasyon uygulamalarına kıyasla, elektrokoagülasyon, elektriksel alanın varlığından dolayı çok küçük kolloidal parçacıkları bile uzaklaştırabilme avantajına sahiptir.

Suyun, elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal olarak saflaştırılması fikri ilk kez 1889'da İngiltere'de ortaya çıkmıştır. 1909 yılında ABD'de alüminyum ve demir gibi çözünebilen elektrotların, atık suların arıtılmasında kullanılabileceğine yönelik bir patent alınmıştır. Daha geniş bir ölçekte, elektrokoagülasyonla içme suyunun saflaştırılması çalışmaları 1946 yılında yine ilk kez ABD'de uygulanmıştır [42].

Elektrokoagülasyon, elektroliz sonucu oluşan H_2 ve O_2 gazlarının Fe ve Al gibi aşınabilen anotların oksidasyonundan çok değerlikli kasyonların oluşturulmasına

dayalı olarak kombine bir avantaja sahiptir. Gaz kabarcıkları kirletici bileşenleri, daha kolay konsantre olabilecekleri, toplanabilecekleri ve daha kolay uzaklaştırılabilecekleri çözelti yüzeyine flotasyonla taşıyabilmektedir. Metal iyonları; H₂ gazının üretimi esnasında katotta oluşan OH⁻ iyonları ile reaksiyona girerek, çözünmeyen hidroksitler şeklinde bileşenleri çöktürebilir veya ortamda mevcut olabilen negatif yüklü kolloidal tanecikleri nötralize ederek koagülasyona katkıda bulunabilir. Elektrokoagülasyonla üretilen katı çamurun kimyasal koagülasyonla üretilen çamurdan daha yoğun olabileceği belirtilmektedir [39].

Elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon atık sularındaki organik maddelerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrooksidasyon prosesi genel olarak yükseltgenme, indirgenme, ayrışma ve toplanmadan ibaret iken, elektrokoagülasyon prosesi koagülasyon, adsorbsiyon, çökeltme ve flotasyon mekanizmalarını da kapsar [43].

Elektrokoagülasyon; çok küçük kolloidal tanecikleri uzaklaştırabilme, az miktarda kimyasal madde gerektirme, nispeten daha az çamur üretme, biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri giderebilme veya biyolojik arıtıma hazır hale getirme, koagülant dozajının kolayca kontrol edilebilmesi, hidroksitler şeklindeki çökelekler veya floklar üzerinde adsorpsiyonla ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilme, sürekli pH kontrolü gerektirmeme, iyi dizayn edilmiş sistemlerde %90 civarında yüksek verim elde edilebilme, yaklaşık 10 dakika gibi kısa temas süresi gerektirme ve nispeten düşük yatırım maliyeti gerektirme gibi avantajlara sahiptir. Ancak bu proses; katotta üretilen H₂ gazının çökeltmeyi engellemesi, arıtılan sudaki demir ve alüminyum iyonlarının konsantrasyonlarının nispeten yüksek olması, üretilmiş çözünmeyen hidroksitlerin elektrotlar arasında birikmesi gibi dezavantajlara da sahiptir [14].

Elektrokimyasal yöntemle atık su arıtımı son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Elektrokimyasal prosesler kullanılarak toksik bileşikler içeren organik kirleticilerin ve metal iyonlarının atık sularından uzaklaştırılmasının çevrenin korunmasına çok büyük katkılar sağlayacağı belirtilmiştir [34].

1.6 Adsorpsiyon İzotermi

Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçlarını denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade etmek mümkündür. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorbat molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı çözeltinin konsantrasyonuna veya gazın basıncına bağlı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta basınçla yada konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır ve adsorpsiyon izotermi, bir adsorbent yüzeyinde adsorplanan bir adsorbat için denge şartını tanımlar. Düşük konsantrasyonlarda yada düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi, adsorbent yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözüldü kalan madde miktarı arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder [26]. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyon proseslerini açıklamak için en yaygın olarak kullanılan izoterm, Freundlich, Langmuir ve BET izotermidir.

1.6.1 Freundlich İzotermi

Freundlich, çözelti fazından çeşitli adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemi türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.2)$$

K_F ve n , Freundlich sabitleri olup adsorbent ve adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Yukarıdaki denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınır,

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.3)$$

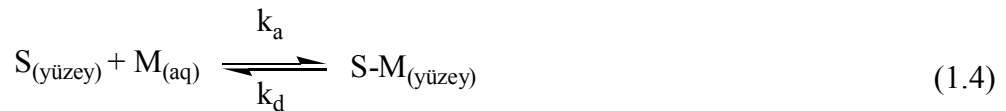
elde edilir. $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru verecektir. Doğrunun eğiminden n ve ekstrapolasyonundan K_F hesaplanır. $1/n$, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değişen değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sifıra yakın olur [25,44].

1.6.2 Langmuir İzotermi

Kimyasal adsorpsiyon için matematiksel eşitlikleri tanımlayan en önemli bağıntılardan biri Langmuir izotermidir. Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak için ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu izoterme göre:

1. Katı yüzeyinde bir adsorbatın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorbat molekülü için her bağ noktasının affinitesi aynıdır,
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir,
4. Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir.



Burada k_a ve k_d , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbentin yüzey alanı S_s ve adsorbat tarafından kaplanan kesir θ ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbat tarafından kaplanmış kesir $(1-\theta)$ ve çözeltinin konsantrasyonu (C_e) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d}{dt} = k_a(1 - \theta)C_e \quad (1.5)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir (θ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta \quad (1.6)$$

yazılabilir. Yukarıdaki eşitliğe göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat θ 'ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.7)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte:

$$K = k_a/k_d \quad (1.8)$$

yazılır ve düzenlenirse:

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1.9)$$

elde edilir. Burada K , adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar:

$$q_e = q_m \theta \quad (1.10)$$

ile verilir. θ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.11)$$

elde edilir. Burada q_m , adsorbentın tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir. C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı eğrisi, eğimi $1/q_m$ ve ekstrapolasyonu $1/q_m K$ olan düz bir doğru verecektir [25,26,45,46].

1.6.3 BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyon prosesinin açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorban yüzeyinde birden fazla adsorplanmış tabaka oluştuğunu varsaydığından Langmuir izotermının her bir tabakaya uygulanış şeklidir. BET izotermi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{C_e}{q_e(1-C_e)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{(c-1)}{q_m c} C_e \quad (1.12)$$

(1.12) denklemine göre $\frac{C_e}{q_e(1-C_e)}$ 'ın C_e 'ye karşı eğrisi, eğimi $(c-1)/(q_m c)$ ve ekstrapolasyonu $\frac{1}{q_m c}$ olan düz bir doğru verecektir. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti,

$$c \approx \exp[(q_1 - q_L)/RT] \Rightarrow c = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (1.13)$$

olarak verilmektedir. Buradaki q_1 , birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını (kJ/mol), q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını (kJ/mol); ve $q_1 - q_L = q$ net adsorpsiyon

ısısını (kJ/mol) göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğundan c sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın q_1 adsorpsiyon ısısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda q_1 çok büyük olacak ve q_1 sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca c sabitide çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denkleminde göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $1/q_m$ olur [46,47,48].

Bir adsorpsiyon prosesinin hangi izotermle daha iyi açıklanabileceğini belirlemek için deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine göre analiz edilmesi gerekir. Deneysel verilerin doğru oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunması yardımcı olur) izoterm çeşidinin, adsorpsiyon prosesini en iyi şekilde açıklayabileceği söylenebilir. Ancak bazı durumlarda bir veya daha fazla izoterm denklemleri deneysel verilerle uygunluk gösterebilmektedir.

1.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bu olay, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözültide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 ana basamağı içerebilir[49]:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse,

yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğunda adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar 2. ve 3. basamaklar olacaktır. 2. basamak adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise adsorpsiyon prosesinin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiğinden adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olabileceği söylenebilir.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Birinci derece Lagergren eşitliği [50]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.14)$$

Burada k_1 , Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1}); q_t herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mol/g); ve t zamandır (dakika).

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği [51]:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (1.15)$$

Burada k_2 , yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir (g/mol dak). Yukarıdaki denklemlerde $\ln(q_e - q_t)$ ve t/q_t değerleri t değerlerine karşı grafik edildiğinde doğruların eğimlerinden k_1 ve k_2 değerleri hesaplanabilir. Deneysel veriler yukarıdaki denklemler de kullanılarak en uygun adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon hız derecesi bulunabilir.

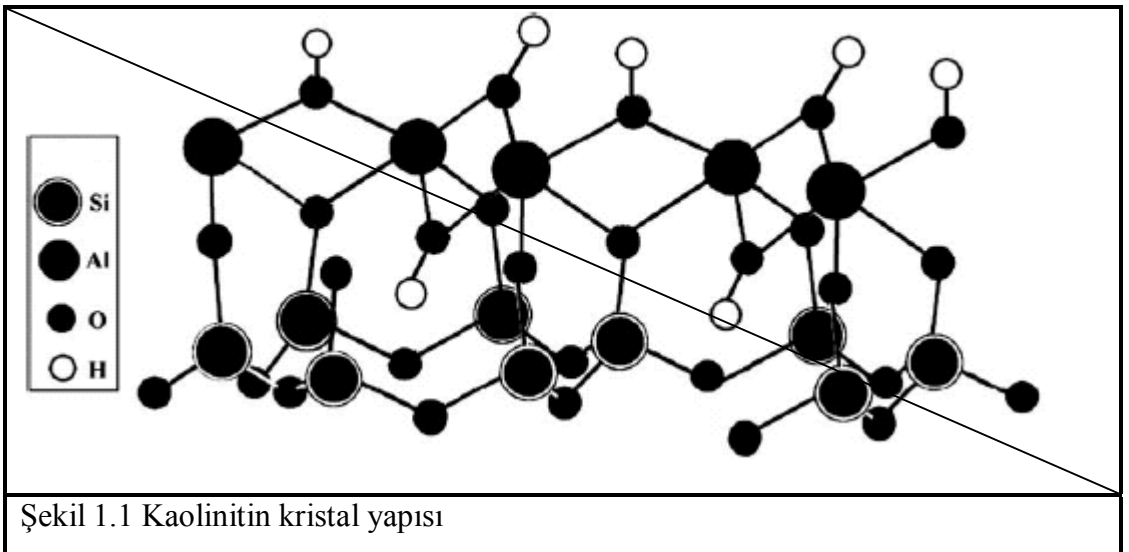
1.8 Kaolinit

Kaolen, bir kil mineralidir. En önemli minerali kaolinittir ($Al_2Si_2O_3(OH)_4$). Diğer mineralleri dikit, nakrit ve halloisiddir. Kaolinit alüminyum hidrosilikat bileşimlidir. Oluşum itibariyle, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaçların feldspatlarının bozunarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolinler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al_2O_3 içerikli sulu silikatça zengin kayaç kaolinit oluşur.

Türkiye'deki kaolin yataklarının hemen hepsi hidrotermal kökenli yataklardır. Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğünün, yapmış olduğu çalışmalara göre Türkiye'nin kaolin rezervi 100×10^6 tonun üzerindedir. Ancak bu rezervlerin tamamı işletmeye uygun değildir.

1.8.1 Kaolinit'in Özellikleri

Killer, mineralojik özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Bu özelliklerin başında kristal yapıları gelmektedir. Kaolinit, bir kil minerali olup, 2 tabakalı ve eş boyutlu özelliğinden dolayı diğer kil minerallerinden ayrılmaktadır.



Çizelge 1.1 Türkiye kaolin rezervleri

Bulunduğu yerler	Al ₂ O ₃ (%)	Kullanım alanı	Rezerv (Ton)	İşletilebilir (Ton)
Balıkesir-Sındırgı	13-33	İnce seramik, karo, refrakter, kağıt	70.000.000	25.000.000
Balıkesir-Ayvalık	15-32	Seramik ve karo fayans	1.000.000	500.000
Balıkesir-İvrindi	20-31	İnce seramik ve karo fayans	970.000	500.000
Balıkesir-Gönen	23-28	Seramik	150.000	50.000
Çanakkale-Çan	17-35	Seramik ve refrakter	5.000.000	2.000.000
Bursa-Kemalpaşa	20-24	Kağıt	1.000.000	1.000.000
İstanbul-Arnavutköy	15-35	Refrakter	800.000	-
TOPLAM			78.920.000	29.050.000
Eskişehir-Mihalıççık	20-33	Seramik ve karo fayans	3.330.380	1.000.000
Bilecik-Söğüt	15-23	Seramik	1.000.000	500.000
Kütahya-Gevrekseydi	20-24	Kağıt	724.924	200.000
Kütahya-Altıntaş	20-31	Seramik, karo, fayans, kağıt	1.206.000	500.000
Kütahya-Emet	20-30	Seramik, karo, fayans	1.070.286	100.000
Kütahya-Simav	20-24	Seramik, karo, fayans	370.000	50.000
Uşak-Karaçayır	11-21	Seramik, karo, fayans	800.000	500.000
TOPLAM			8.501.590	2.850.000
Kayseri-Felahiye	23-34	Seramik ve refrakter	450.000	20.000
Konya-Sağlık	15-30	Karo, fayans ve seramik	607.000	100.000
Nevşehir-Avanos	18-33	Seramik, elektroporselen, karo	1.277.000	100.000
Niğde-Aksaray	15-32	Karo, fayans ve kağıt	1.500.000	1.000.000
TOPLAM			3.834.000	1.220.000
Trabzon-Araklı, Arsin	14-23	Karo, fayans	200.000	50.000
Rize-Ardeşen, Fındıklı	14-23	Karo, fayans	275.000	50.000
Giresun-Bulancak	12-24	Karo, fayans	7.785.000	2.000.000
Ordu-Ulubey	17-23	Kağıt	730.000	100.000
Diğerleri				700.000
TOPLAM			8.990.000	2.900.000
GENEL TOPLAM			100.245.590	36.020.000

Bu ayrılma kristal yapısı dikkate alınarak yapılan bir mineralojik sınıflandırmadır. Fiziksel özellikleri ve bulunduğu ortam nedeniyle kaolinleşme, orijinal ana kayacın bozunma işleminin yerinde gerçekleşmesiyle oluşan cevherleşmedir. Yani bir kaolin yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orijinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır. Kil yatağında orijinal birincil mineralin başka mineral olması halinde kaolinden ayrılarak halloysit, illitik kil, montmorillonitik kil gibi isimlerle orijinal kayaktan ayrılmaktadır.

Çizelge1.2 Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması

Tabaka	Grup	Cins
2 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit Halloysit
3 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit
4 Tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

1.8.2 Aktif Sorpsiyon Merkezleri

Kaolinit, sedimentte ve toprakta bol miktarda bulunan minerallerden biri olması, toprağın mekanik stabilitesine katkıda bulunmak için diğer toprak elementleri ile etkileşmesi onun önemini daha da artırmıştır. Kaolinit hava etkisi prosesinin sonucu meydana gelen 1:1 katmanlı bir üründür. Mineralin bir katmanı, bir oktahedral alüminyum tabakası, ve oksijen atomlarının düzlemsel olarak paylaşıldığı ve hidrojen bağlarıyla tekrar oluşmuş ortak bir mineral katmanı olan bir tetrahedral silika tabakası içerir. Bu yapının sonucu olarak, silika/oksijen ve alümina/hidroksil tabakası meydana gelir ve toprakta farklı komponentlerle etkileşir.

Frost, alüminyum hidroksil tabakasının içindeki ve dışındaki hidroksilleri tartıştı. İç hidroksil grupları silika oksit tabakası üzerindeki kenarlarda ve düzlem boyunca paylaşılmış olarak lokalize olurken, dış hidroksil grupları alümina hidroksil tabakasının paylaşılmamış düzlemi boyunca yerleşmiştir. İç hidroksil düzleminin hareketi alümina ve silika arasındaki kimyasal bir bağın sonucu olarak sınırlıdır. Kaolinitin muntazam yapısının sonucu olarak, onun tanecikleri kolay olarak kırılmaz ve ayrılamaz. Bu nedenle, genelde adsorpsiyon olaylarının yapının yüzeyinde ve kenarlarında meydana geldiği ifade edilmektedir [52].

1.8.3 Kaolinit'in Kullanım Alanları

Dünya kaolin tüketiminde finansal ve üretim değerleri bakımından, ilk sırayı kağıt sanayii almaktadır. Kuşe-kaplama kağıtta, kaolinin kalite bakımından avantaj ve üstünlükleri vardır. Seramikte kaolin tüketimi, en çok sıhhi tesisat, porselen ve izalatör sanayiinde olmaktadır. Son yıllarda seramik sektörü dışında, kaolinin en büyük kullanıcısı çimento sektörüdür. Seramik ve çimento sektörü dışında kaolin, boya, lastik ve plastik sanayiinde dolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır. Tesis türü kaolinler, cam elyafı, kimya sanayi, ilaç sanayi gibi sektörlerde kullanılan ham maddedir.

1.9 Literatür Özeti

Maddelerin önemli özelliklerinden birisi de renktir. Boyar madde, uygulandığı malzemeye kalıcı bir şekilde rengini veren, yoğun renkli ve kompleks yapılu organik bileşiklerin genel adıdır. Bazı boyar maddeler biyolojik rutubete karşı dayanıklıdır ve metal-kompleks boyar maddeleri toksikdirler. Bu nedenlerden dolayı, renkli atık maddeleri içeren suların arıtılması gerekmektedir. Aktif karbon yaygın olarak kullanılan bir adsorbenttir ve organik bileşiklerin adsorpsiyonu için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak oldukça pahalı olup, rejenarasyonu ekstra maliyet gerektirmektedir. Bu nedenle aktif karbona alternatif olabilecek daha ucuz adsorbentler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [23]. Cameselle ve arkadaşları indigo boyar maddelerin elektrooksidasyon metodu ile giderimini inceledi ve bu metodun tekstil atık sularının giderimi için uygulanabileceğini

gösterdi [53]. Alkan ve arkadaşları sepiyolit ile sulu çözeltilerden acid yellow 49'un giderimini incelediler ve atık sulardan tekstil boyar maddelerin gideriminde sepiyolit bir adsorbent olarak kullanılabilirliğini belirlediler [23]. Alkan ve arkadaşları sepiyolit ile sulu çözeltilerden acid red 57'nin adsorpsiyonunu incelediler [54]. Doğan ve arkadaşları perlit yüzeyinde metilen mavisinin giderim mekanizmasını ve kinetiğini incelediler ve prosesin çok hızlı ve fiziksel olarak gerçekleştiğini ve deneysel verilerin ikinci derece kinetik modele uyduğunu buldular [55]. Alkan ve arkadaşları reactive blue 221 ve acid blue 62 anyonik boyar maddelerinin sepiyolit ile giderimini incelemişlerdir [56]. Lin ve arkadaşları, elektrokimyasal, elektrokoagülasyon ve aktif çamur kombinasyonu ile tekstil atık sularından renk giderimini araştırmışlardır [57]. Bipolar elektrokimyasal reaktör kullanarak tekstil atıklarından bazı azo boyaların renklerinin giderimini Öğütveren ve Koparal incelemiştir [37]. Diğer taraftan Korovin ve arkadaşları, alüminyum elektrotları kullanarak sulu çözeltilerden nikel, kadmiyum ve kromat iyonların giderimini [58]; Beck ve arkadaşları gıda atık sularının elektrokoagülasyonla giderimi çalışmalarını yapmışlardır [59]. Lin ve arkadaşları, toz aktif katbonu kullanarak disperse boyar maddelerin adsorpsiyon yolu ile giderimini incelemişlerdir [60]. Ayrıca, elektrokimyasal yöntemle çeşitli poliaromatik organik bileşikler ihtiva eden endüstriyel atık suların arıtımı sonucunda atık suyun renginin belirgin bir şekilde gittiği Paniza ve arkadaşları tarafından belirlenmiştir [61]. Gürses ve arkadaşları katyonik boyar madde ve metilen mavisinin kil kullanarak giderimini incelediler [62]. Karaca ve arkadaşları tarafından metilen mavisinin linyit ile giderimine değişik adsorpsiyon modelleri uygulamışlardır [63]. Yine Gürses ve arkadaşları tarafından bazı reaktif boyaların elektrokoagülasyon ile giderimini incelemişlerdir [64]. Karaca ve arkadaşları tarafından baykara linyiti kullanarak metilen mavisinin ön giderimini incelemişlerdir [65]. Gürses ve arkadaşları tarafından Rosa canina'dan elde edilen aktif karbon ile bazik boyar madde olan metilen mavisinin adsorpsiyon karakterizasyonu belirlenmiştir [66].

1.10 Çalışmanın Amacı

Ülkemizin bir tarım ülkesi olması ve tarıma dayalı sanayinin hammaddelerini üreterek ihracat gelirlerimizde önemli bir yer tutması, su ve toprak kaynaklarımızın

korunması gerekliliğini daha fazla önemli hale getirmektedir. Sanayileşmenin bir sonucu olarak ortaya çıkan sanayi atıklarının oluşturduğu kirlilikler kalıcı kirlenmeye neden olurlar. Bu tür kirlilikler kendilerini su ve toprakta gösterirler.

Sentetik boyalar, tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve kirlilik yaratan kaynakların başında yer alırlar. Günümüzde 100.000'nin üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır. Tekstil endüstrisi atıkları, arıtılmaları çok zor olabilen çok sayıda toksik bileşenleri içeren atık sular meydana getirmektedir. Sonuç olarak boyar maddelerin moleküler özellikleri ve çevre için taşıdıkları önem nedeni ile sulu ortamlardan gideriminin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Atık sulardan renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlar ile biyolojik arıtma sistemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atık sudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atık sulardan renk giderimi için en uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır. Boyar maddeler biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olduklarından, tekstil atık sularının arıtımda maliyeti düşük olan ileri oksidasyon, elektro oksidasyon ve ülkemizde kaolinitin rezervinin fazla olması ve ucuz bir adsorban olması nedeni ile adsorpsiyon prosesi tercih edilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kaolinit Örneklerinin Temini ve Özellikleri

Çalışmada kullanılan kaolinit örnekleri Aksaray'ın Yeşilyurt ilçesinden temin edilmiştir. Kaolinitin bazı fizikokimyasal özellikleri ve kimyasal bileşimi sırasıyla Çizelge 2.1 ve 2.2'de verilmektedir [67].

Çizelge 2.1. Kaolinit'in bazı fizikokimyasal özellikleri

Renk	Beyaz
Katyon değişim kapasitesi (meg/100g)	13.00
Yoğunluk (g/mL)	2.18
pH	7.90
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	17

Çizelge 2.2 Kaolinitin kimyasal bileşimi

Bileşenler	% bileşim
SiO ₂	53.0
Al ₂ O ₃	26.71
Na ₂ O	0.62
K ₂ O	1.39
CaO	0.57
Fe ₂ O ₃	0.37
MgO	0.28
Yakma kaybı	17.20

2.1.1 Kaolinit'in Safsızlıklarından Arındırılması

Kaolinit örneklerini safsızlıklarından ayırmak için % 1'lik kaolinit süspansiyonu hazırlanarak 24 saat süre ile oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 1-2 dakika dinlendirilmeye bırakılmış ve bunun ardından

dekantasyon işlemi ile orta kısımdaki faz, bir başka kaba aktarılmıştır. Böylece kaolinit örnekleri dibe çöken safsızlıklardan ayrılmış ve daha sonra nüçe erleni yardımıyla beyaz bantlı süzgeç kağıtından süzülerek 110 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler daha sonra 100 µm'lik elekten elenmiştir [26].

2.1.2 Kaolinit'in Asit Aktivasyonu

Kaolinitin asit aktivasyonu 0,2; 0,4 ve 0,6 M H₂SO₄ çözeltileri ile yapılmıştır. Yoğunluğu 1.86 g/mL olan H₂SO₄'den sırasıyla 9,8 mL; 19,6 mL ve 29,4 mL alınarak 920,2 mL; 910,4 mL ve 900,6 mL saf suyun üstüne ilave edildi. Asit çözeltilerinin üzerine daha 91,14 g kaolinit ilave edilerek 2 saat süreyle geri soğutucu altında reflüks edildi. Çözelti soğutulup süzüldü. Saf su ile BaCl₂ ile bulanıklık olmayıncaya kadar yıkandı. Etüvde 105 °C'de kurutuldu. Elde edilen örnekler sırasıyla 0,2; 0,4 ve 0,6 M H₂SO₄ ile aktive edilmiş örnekler olarak adlandırıldı [24].

2.1.3 Kaolinit'in Kalsinasyonu

Kaolinitten belli bir miktar alınıp kül fırınında 100, 300, 600 ve 800 °C'de 4 saat süreyle aktive edildi [67].

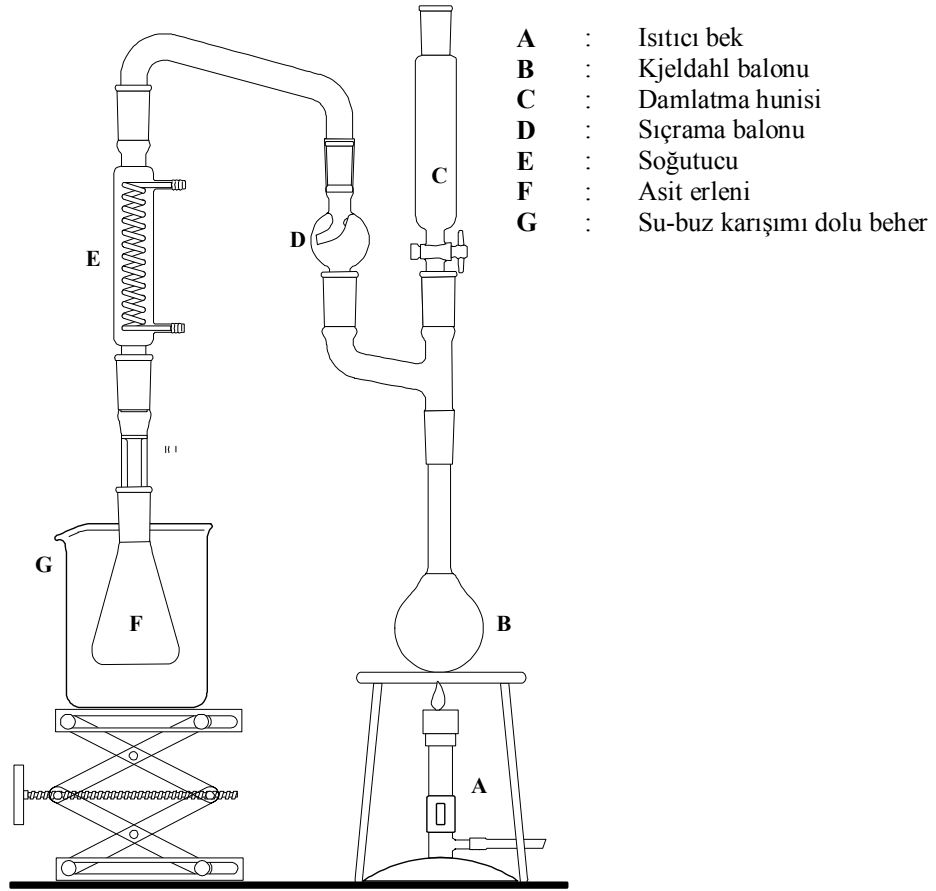
2.1.4 Katyon Değişim Kapasitesi

Katyon değişim kapasitesi sadece yüzey alanı büyüklüğüne bağlı olmayıp, aynı zamanda yüzeyin türüne ve kimyasal bileşimine de bağlıdır. 1 g kaolinit 100 mL'lik polietilen bir kaba alındı. Üzerine 0.1 N 50 mL amonyum asetat ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında çalkalayıcıda çalkalandı ve 10 dakika dinlendirildikten sonra siyah bant süzgeç kağıdından süzüldü. Kaolinit örneği amonyumun fazlasını uzaklaştırmak için 10 mL metanol ile yıkandı. NH₄-kaolinit haline gelen örnek bu kez 50 mL 0.1 N HCl ile 1 saat çalkalandı ve bir süre bekletilip süzülen çözelti Şekil 2.1'de gösterilen Kjeldahl düzeneğine alındı. Damlatma hunisine daha önceden hazırlanan 3,84 N NaOH çözeltisinden 10 mL konuldu ve eşit zaman aralıklarında bu çözelti kjedahl balonuna damlatıldı. Oluşan amonyak gazı, bir (su-buz) banyosuna daldırılmış bir erlen içindeki 60 mL 0,1 M HCl çözeltisi ile tutuldu. HCl'nin fazlası

metil kırmızısı indikatörü eşliğinde 0,1 N NaOH çözeltisi ile geri titre edildi. Katyon değişim kapasitesi aşağıdaki formüle göre hesaplandı:

$$KDK=(V_A.N_A-V_B.N_B).100 \text{ meg}/100\text{g kaolinit} \quad (2.1)$$

Burada V_A , HCl çözeltisinin hacmi (mL); N_A , HCl çözeltisinin normalitesi (N); V_B , sarf edilen NaOH çözeltisinin hacmi (mL); N_A , sarf edilen NaOH çözeltisinin normalitesi (N) dir [24].

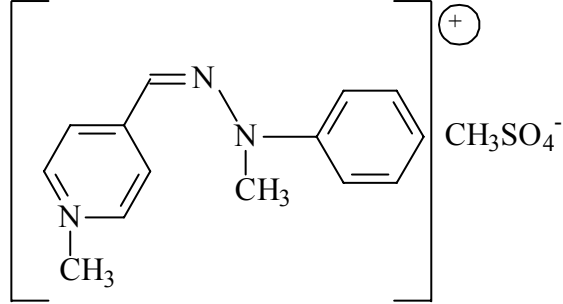


Şekil 2.1 Kjeldahl düzeneği

2.2 Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler

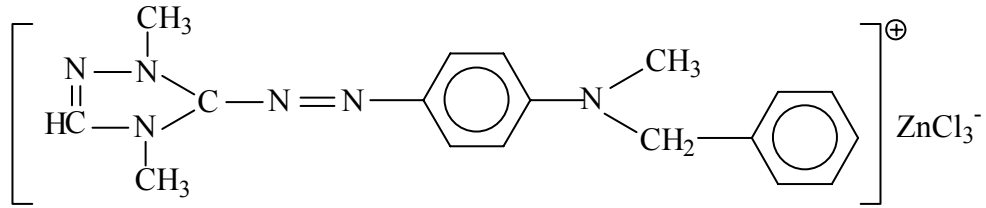
Tüm deneylerde maxilon yellow 4GL (MY 4GL), maxilon red GRL (MR GRL) ve reaktif blue 221 (RB221) gibi üç farklı tekstil boyası kullanıldı. Bu boyalardan katyonik bir boyar madde olan MY 4GL'nin molekül ağırlığı 337,4

g/mol olup maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu 410 nm'dir. MY 4GL'nin yapısı Şekil 2.2'de verilmektedir.



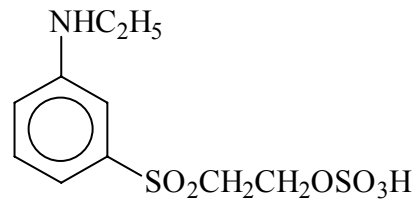
Şekil 2.2 MY 4GL'nin yapısı

Diğer bir katyonik boyar madde ise MR GRL olup, molekül ağırlığı 429,9 g/mol ve maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu 531 nm'dir. Bu boyanın kimyasal yapısı Şekil 2.3'de verilmektedir.



Şekil 2.3 MR GRL'nin kimyasal yapısı

Çalışmamızda kullanılan anyonik boyar madde ise RB221 olup bu boyar maddenin molekül ağırlığı 309 g/mol ve maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu ise 601,2 nm'dir. RB221'in kimyasal yapısı Şekil 2.4'de verilmektedir.



Şekil 2.4 RB221'in yapısı

2.3 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri pH, iyon şiddeti sıcaklık, kalsinasyon ve asit aktivasyonunun bir fonksiyonu olarak MY 4GL, MR GRL ve ve RB221'in 50 mL sulu çözeltisinin 0,5 gram kaolinit örneği ile MY 4GL ve MR GRL için 2,5 saat ve RB221 için 1 saat çalkalanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çalkalayıcı olarak çalkalamalı su banyosu kullanıldı. Deneyler MY 4GL, MR GRL ve RB221'in 2×10^{-3} mol/L'lık stok çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. İyon şiddetinin incelendiği deneylerde çözeltilerin iyon şiddeti KCl ile ayarlandı. Kaolinit örnekleri için MY 4GL, MR GRL ve RB221 çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları 1×10^{-5} - 25×10^{-5} mol/L aralığında değiştirildi. Çözeltinin pH'sı kombine elektrot ile donatılmış bir WTW 335 pH-metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce NBS tamponu ile kalibre edildi. Adsorpsiyon periyodu sonucunda çözelti 5000 rpm'de 15 dakika santrifüj edildi. Daha sonra geri kalan MY 4GL ve MR GRL çözeltileri belirli oranlarda seyreltilerek derişimleri bir Shimadzu 1601 UV-Visible spektrofotometre ile tayin edildi. Ölçümler MY 4GL, MR GRL ve RB221'in maksimum absorbanlarına karşılık gelen 410, 531 ve 601,2 nm dalga boylarında gerçekleştirildi. MY 4GL, MR GRL ve RB221 çözeltilerinin bulunmadığı kör örnekler her deney serisi için kullanıldı. Adsorplanmış MY 4GL, MR GRL ve RB221'in miktarları, adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözeltilerin derişimlerinden hesaplandı. Her bir deneysel nokta 2 bağımsız adsorpsiyon deneyinin ortalamasıdır [24,54,55,56].

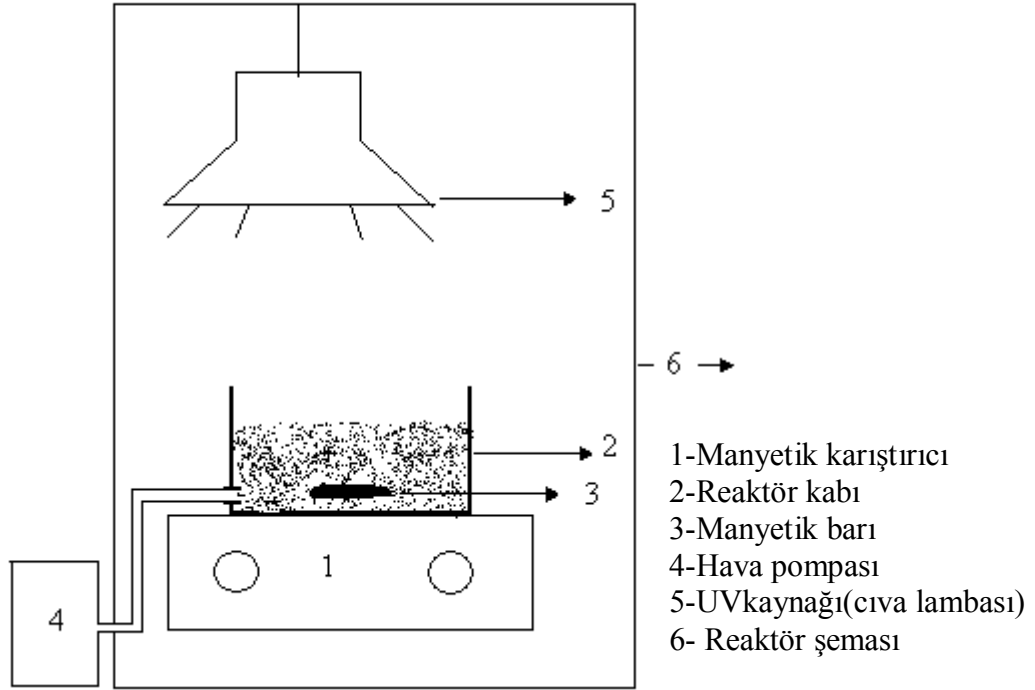
2.4 Adsorpsiyon Kinetiği Deneyleri

Tüm boyar maddelerin çözeltileri saf su ile hazırlanmıştır. Sistemde konsantrasyonun etkisinin incelendiği deneyler dışında boyar madde konsantrasyonları sabit tutuldu. Adsorpsiyon kinetiği deneyleri, boyar madde konsantrasyonunun, pH'nın, iyon şiddetinin, sıcaklığın, kalsinasyon ve asit aktivasyonunun bir fonksiyonu olarak MY 4GL, MR GRL ve RB221 çözeltilerinin 2 litresine 20 gram kaolinit örneği ilave edilerek gerçekleştirildi. Çözeltinin pH'sı kombine elektrot ile donatılmış bir WTW 330I pH metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce NBS tamponu ile kalibre

edildi. Ön denemeler yaklaşık 180 dakikalık bir zamanın adsorpsiyon prosesinin denge konsantrasyonuna erişmesi için yeterli olduğunu göstermiştir. Sistemde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler dışında karışım 30 °C ve 400 rpm'de MY 4GL ve MR GRL için 2,5 saat boyunca ve RB221 için 1 saat boyunca sürekli olarak bir mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Sıcaklığı sabit tutmak için bir sabit sıcaklık banyosu kullanıldı. Sistemlerden çeşitli zaman aralıklarında 2 mL'lik örnekler otomatik pipetle alınmıştır. Alınan çözeltiler 15 dakika boyunca 5000 rpm'de santrifüj edildi. Herhangi bir t anında kaolinit yüzeyinde MY 4GL, MR GRL ve RB221'in adsorplanmış miktarları maksimum absorbansın meydana geldiği dalga boylarında bir Shimadzu 1601 UV-Visible spektrofotometresi kullanılarak tayin edildi. MY 4GL, MR GRL ve RB221'in adsorplanmış miktarları adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözelti konsantrasyonları arasındaki farktan hesaplandı. Her bir deneysel nokta 2 bağımsız adsorpsiyon deneyinin ortalamasıdır [55].

2.5 İleri Oksidasyon Deneyleri (Advanced Oxidation Process, AOP)

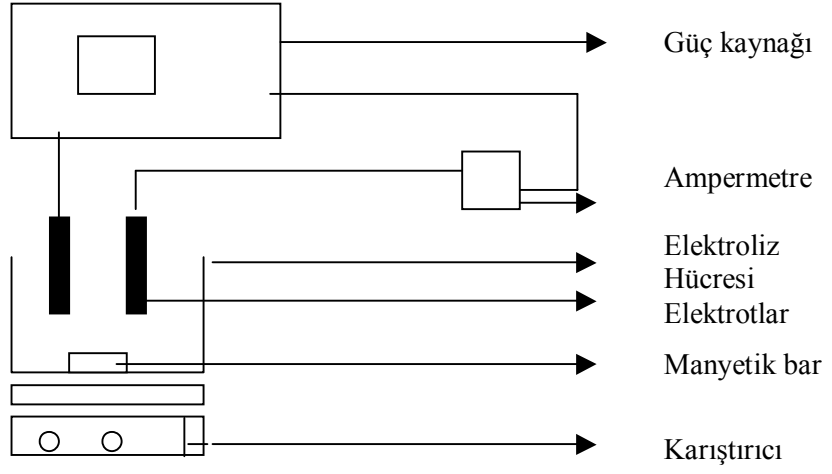
MY 4GL, MR GRL ve RB221 boya ları kullanılarak ileri oksidasyon deneyleri gerçekleştirildi. Zaman, H₂O₂ konsantrasyonu, pH ve TiO₂ miktarı parametreler olarak seçildi. UV kaynağı olarak OSRAM Ultra Vitalux 300 marka civa lambası kullanıldı. Deneylerin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 2.5'de verilmektedir. Tüm deneylerde, boya madde çözeltilerinden 500'er mL alınarak üzerlerine farklı konsantrasyonlarda %30'luk H₂O₂ ve TiO₂ maddeleri konularak sabit karıştırma ve hava girişine sahip reaktör kullanılarak gerçekleştirildi. Daha sonra tüm boya madde örneklerine ait maksimum dalga boyları ve absorbans değerleri belirlendi. Farklı parametrelerde gerçekleştirilen ileri oksidasyon deneylerinde oluşan renk değişimleri bu dalga boylarında ölçüldü. Daha sonra her bir boya için ayrı ayrı yüzde renk giderimleri belirlendi. Tüm deneylerde max absorbans ve dalga boylarının incelenmesinde Shimadzu 1601 UV-Visible spektrofotometresi kullanıldı. Ayrıca, pH'nın etkisinin incelendiği deneylerde çözeltinin pH'sını ayarlamak için NaOH ve HCl çözeltileri kullanıldı. Tüm deneyler iki kez tekrarlandı ve elde edilen sonuçların ortalaması kullanıldı [11].



Şekil 2.5 İleri oksidasyon deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek

2.6 Elektrooksidasyon Deneyleri

Deneylerde 76 mm x 40 mm x 5 mm ebatlarında grafit plakalı elektrotlar kullanıldı. Her bir elektroliz işleminden önce grafit elektrot, yüzeyindeki safsızlıkların giderilmesi amacıyla %15'lik HCl çözeltisi içerisinde 2 dakika süreyle bekletildi. Boya çözeltilerinden 200'er mL alınarak elektroliz hücresine konuldu. Karıştırma manyetik olarak yapıldı ve destek elektroliti olarak 0,035 M NaCl kullanıldı. Elektrooksidasyon deneylerinde zaman, voltaj, pH ve akım şiddetinin etkisi parametreler olarak seçildi. Güç kaynağı olarak sabit akım ve voltaj özelliklerine sahip Laboratory Power Supply (PS-303A) marka elektriksel alet kullanıldı. Anot-katot arası mesafe 2,0 cm de sabit tutuldu. Elektrokimyasal işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 2.6'da verilmektedir. Tüm deneylerde her üç boya örneği için elde edilen sonuçlardan renk giderim yüzdeleri belirlendi [32].



Şekil 2.6 Elektroliz deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek

3. BULGULAR

Boyar maddelerin adsorpsiyon, ileri oksidasyon ve elektrooksidasyon metotları ile giderimi incelenmiştir.

3.1 ADSORPSİYON

Çalışmanın bu kısmında kaolinit yüzeyine katyonik ve anyonik boyar maddelerin adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

3.1.1 Katyonik Boyar Maddelerin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu

Kaolinit örnekleri yüzeyinde katyonik boyar madde olan MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyonuna pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit ve ısıl aktivasyonunun etkileri incelenmiştir.

3.1.1.1 pH'nın Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyonu 3, 5, 7 ve 9 başlangıç çözelti pH'larında, 30 °C'de ve boyar maddelerin çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.1 ve 3.2 verilmiş olup, Şekil 3.1a ve b'de grafik edilmiştir. Çözelti pH'sının artmasıyla kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı bulundu.

Çizelge 3.1 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 30 °C; iyon şiddeti: 0 mol/L)

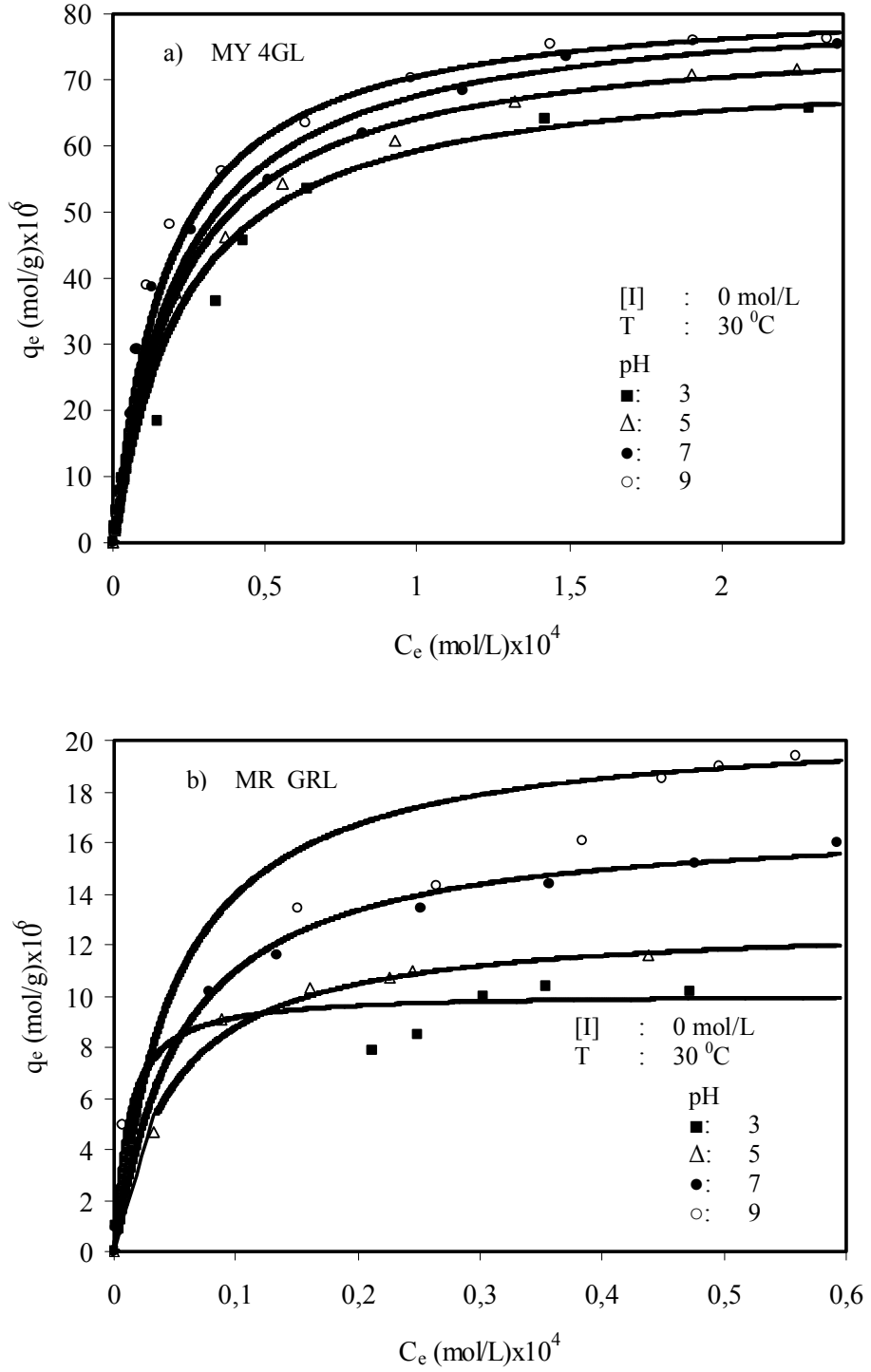
C_o (mol/L) $\times 10^5$	pH	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_e/q_e (g/L)
2,0	3	0,520	0,194	0,27
2,5		0,520	0,244	0,21
5,0		1,060	0,489	0,22
8,0		2,320	0,776	0,30
10,0		3,0400	0,969	0,31
20,0		14,400	1,850	0,78
40,0		34,300	3,650	0,94
50,0		42,800	4,570	0,94
60,0		64,100	5,350	1,19
80,0		142,000	6,410	2,22
90,0		229,000	6,570	3,48
2,0	5	0,41	0,195	0,21
2,5		0,52	0,244	2,11
5,0		1,34	0,486	0,27
8,0		2,32	0,776	0,30
10,0		3,42	0,965	0,35
20,0		7,71	1,920	0,40
40,0		20,50	3,790	0,54
50,0		36,70	4,630	0,79
60,0		55,60	5,440	1,02
70,0		92,90	6,070	1,53
80,0		132,00	6,670	1,98
90,0	190,00	7,090	2,68	
100,0	225,00	7,150	3,15	
2,0	7	0,52	0,194	0,25
2,5		0,85	0,241	0,35
5,0		1,45	0,485	0,30
8,0		2,23	0,776	0,30
10,0		3,32	0,966	0,34
20,0		5,95	1,940	0,31
30,0		7,77	2,920	0,23
40,0		13,20	3,860	0,34
50,0		25,70	4,740	0,54
60,0		50,90	5,490	0,92
70,0		81,90	6,180	1,32
80,0		115,00	6,840	1,68
90,0		149,00	7,360	2,02
100,0	238,00	7,540	3,15	

Çizelge 3.1'in devamı,

C_o (mol/L) $\times 10^5$	pH	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_e/q_e (g/L)
5,0	9	1,23	0,487	0,25
8,0		2,00	0,779	0,26
10,0		2,76	0,972	0,28
20,0		6,39	1,930	0,33
30,0		8,09	2,910	0,28
40,0		11,40	3,880	0,29
50,0		18,80	4,810	0,39
60,0		36,00	5,630	0,64
70,0		63,50	6,360	0,99
80,0		97,90	7,020	1,39
90,0		144,00	7,550	1,91
100,0		191,00	7,600	2,51
110,0		235,00	7,620	3,10

Çizelge 3.2 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonununun pH ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 30 °C; iyon şiddeti: 0 mol/L)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	pH	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_e/q_e (g/L)
1,0	3	0,13	0,986	0,13
10,0		21,20	0,787	2,70
11,0		24,90	0,850	2,93
13,0		30,30	0,996	3,04
14,0		35,40	1,040	3,40
15,0		47,20	1,020	4,62
5,0	5	3,34	0,466	0,72
10,0		8,81	0,911	0,97
12,0		16,00	1,030	1,55
13,0		22,60	1,070	2,11
15,0		24,40	1,100	2,22
16,0		43,80	1,160	3,77
1,0	7	0,21	0,098	0,22
11,0		7,80	1,020	0,76
13,0		13,30	1,160	1,15
16,0		25,10	1,340	1,87
18,0		35,70	1,440	2,48
20,0		47,70	1,520	3,14
22,0	59,30	1,600	3,71	
5,0	9	0,685	0,493	0,14
15,0		15,000	1,340	1,12
17,0		26,500	1,430	1,85
23,0		44,900	1,850	2,43
24,0		49,600	1,900	2,61
25,0		55,900	1,940	2,88



Şekil 3.1 Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

3.1.1.2 İyon Şiddetinin Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi 30 °C'de, çözeltinin doğal pH'sında, boyar maddelerin farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve 1×10^{-1} , 1×10^{-2} ve 1×10^{-3} mol/L KCl çözeltileri içerisinde incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.3 ve 3.4'de verilmiş olup Şekil 3.2a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile kaolinitin adsorpsiyon kapasitesinin her iki boyar madde için de azaldığı bulunmuştur.

Çizelge 3.3 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 30 °C; pH: 4,50)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	[I] (mol/L)	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L)
1,0	0	0,186	0,981	0,19
2,5		0,406	2,450	0,16
5,0		0,956	4,900	0,19
6,0		1,450	5,850	0,25
8,0		1,720	7,820	0,22
10,0		2,050	9,790	0,21
20,0		6,010	19,300	0,31
50,0		16,700	48,300	0,34
60,0		31,600	56,800	0,55
70,0		55,500	64,400	0,86
80,0		108,000	69,100	1,56
2,5		0,001	0,571	2,440
5,0	1,120		4,880	0,23
6,0	1,560		5,840	0,28
8,0	2,160		7,780	0,28
10,0	3,150		9,680	0,32
20,0	8,420		19,100	0,44
30,0	12,200		28,700	0,42
40,0	17,000		38,200	0,44
50,0	26,800		47,300	0,56
60,0	49,900		55,000	0,91
70,0	88,700		61,100	1,45
80,0	142,000		65,700	2,16

Çizelge 3.3'ün devamı

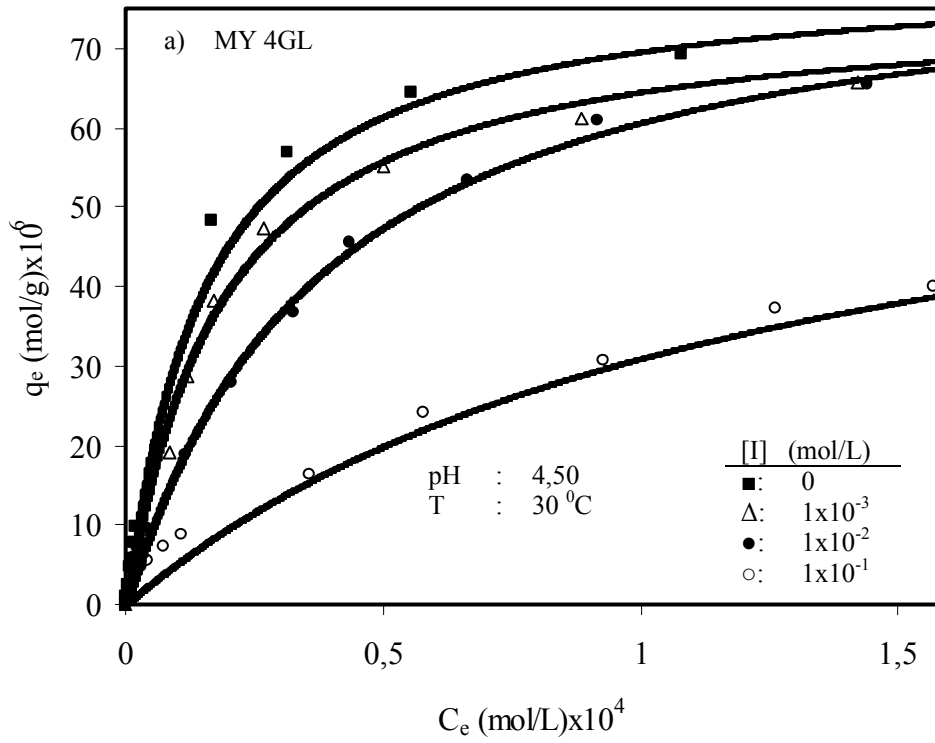
C_o (mol/L) $\times 10^5$	[I] (mol/L)	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L)
6,0	0,010	1,940	5,800	0,33
8,0		3,810	7,610	0,50
10,0		4,360	9,560	0,46
20,0		11,800	18,800	0,63
30,0		20,500	27,900	0,73
40,0		32,700	36,700	0,89
50,0		43,500	45,600	0,95
60,0		66,500	53,300	1,25
70,0		91,500	60,800	1,50
80,0		144,000	65,500	2,20
8,0		0,100	7,490	7,250
10,0	11,000		8,890	1,24
30,0	57,900		24,200	2,39
40,0	92,600		30,700	3,02
50,0	126,000		37,300	3,38
60,0	157,000		40,100	3,92

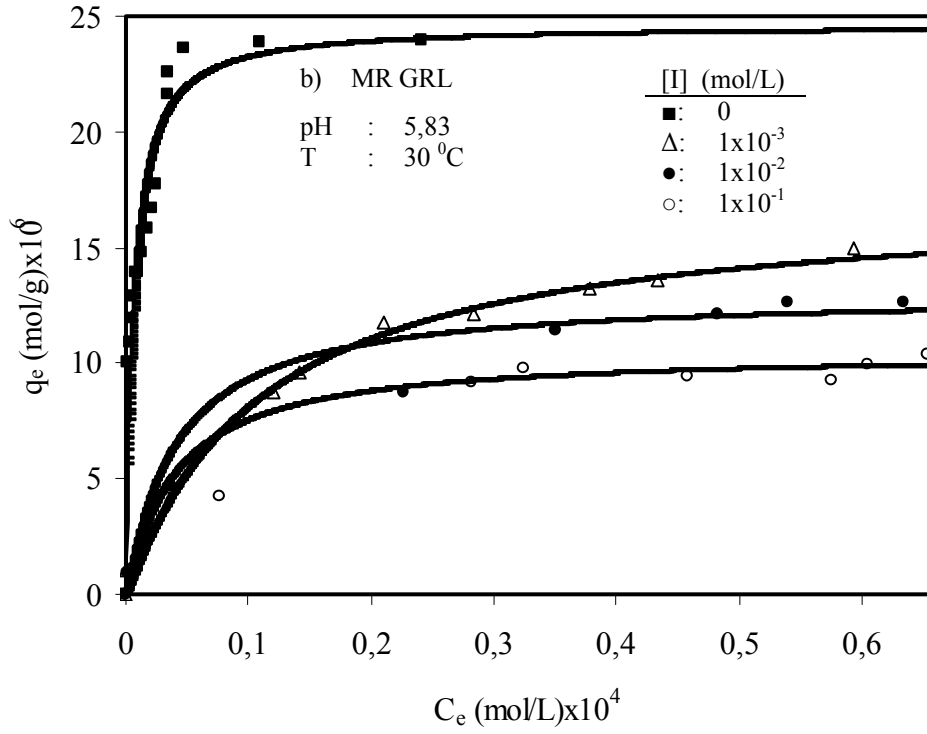
Çizelge 3.4 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'in adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 30 °C; pH: 5,83)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	[I] (mol/L)	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$	
10,0	0	0,172	1,000	0,172	
11,0		0,271	1,090	0,248	
12,0		0,480	1,190	0,376	
13,0		0,508	1,290	0,393	
14,0		0,882	1,390	0,634	
15,0		1,310	1,480	0,885	
16,0		1,780	1,580	1,126	
17,0		2,120	1,670	1,269	
18,0		2,480	1,770	1,401	
22,0		3,420	2,160	1,583	
23,0		3,460	2,260	1,530	
24,0		4,660	2,360	1,974	
25,0		10,900	2,390	4,560	
26,0		24,200	2,400	10,083	
5,0		0,001	3,560	0,464	7,672
10,0			1,210	0,878	13,781
11,0	1,420		0,957	14,838	
14,0	2,110		1,180	17,881	
15,0	2,830		1,210	23,388	
16,0	3,680		1,230	29,918	
17,0	3,780		1,320	28,636	
18,0	4,330		1,360	31,838	
21,0	5,930		2,040	29,068	

Çizelge 3.4'ün devamı

C_o (mol/L) $\times 10^5$	[I] (mol/L)	C_e (mol/L) $\times 10^5$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_o/q_e (g/L) $\times 10^1$
1,0	0,010	0,113	0,098	1,153
5,0		3,680	0,463	7,948
15,0		35,000	1,140	30,701
17,0		48,300	1,210	39,917
18,0		54,000	1,260	42,857
19,0		63,400	1,260	50,317
20,0		77,200	1,220	63,278
1,0	0,100	0,037	0,096	3,831
12,0		2,820	0,917	30,752
13,0		3,240	0,975	33,230
14,0		4,580	0,941	48,671
15,0		5,750	0,924	62,229
16,0		6,050	0,994	60,865
17,0		6,530	1,040	62,788





Şekil 3.2 Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi

3.1.1.3 Sıcaklığın Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit yüzeyinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 30, 40, 50 ve 60 °C'de ve çözeltinin tabii pH'sında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.5 ve 3.6'da verilmiş olup Şekil 3.3a ve b'de grafik edilmiştir. Her iki boyar madde için de artan sıcaklıkla adsorpsiyonunun azaldığı bulunmuştur.

Çizelge 3.5 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; pH: 4,50)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	T (°C)	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
1,0	30	0,186	0,981	1,896
2,5		0,406	2,450	1,657
5,0		0,956	4,900	1,951
6,0		1,450	5,850	2,478
8,0		1,720	7,820	2,199
10,0		2,050	9,790	2,093
20,0		6,010	19,300	3,113
50,0		16,700	48,300	3,457
60,0		31,600	56,800	5,563
70,0		55,500	64,400	8,618
80,0		108,000	69,100	15,629
2,5	40	0,791	2,420	3,268
5,0		1,170	4,880	2,397
6,0		1,450	5,850	2,478
8,0		1,940	7,800	2,487
10,0		2,710	9,720	2,788
20,0		7,880	19,200	4,104
30,0		12,300	28,700	4,285
40,0		17,100	38,200	4,476
50,0		24,000	47,500	5,052
60,0		41,100	55,800	7,365
70,0		72,700	62,700	11,594
80,0	118,000	66,500	17,744	
2,0	50	0,736	1,920	3,833
2,5		0,956	2,400	3,983
5,0		1,170	4,880	2,397
6,0		1,450	5,850	2,478
8,0		2,270	7,770	2,921
10,0		2,870	9,710	2,955
20,0		9,410	19,000	4,952
30,0		17,000	28,200	6,028
40,0		27,400	37,200	7,365
50,0		40,400	45,900	8,801
60,0		48,400	55,100	8,784
70,0		84,900	61,500	13,804
80,0		119,00	63,200	18,829

Çizelge 3.5'nin devamı

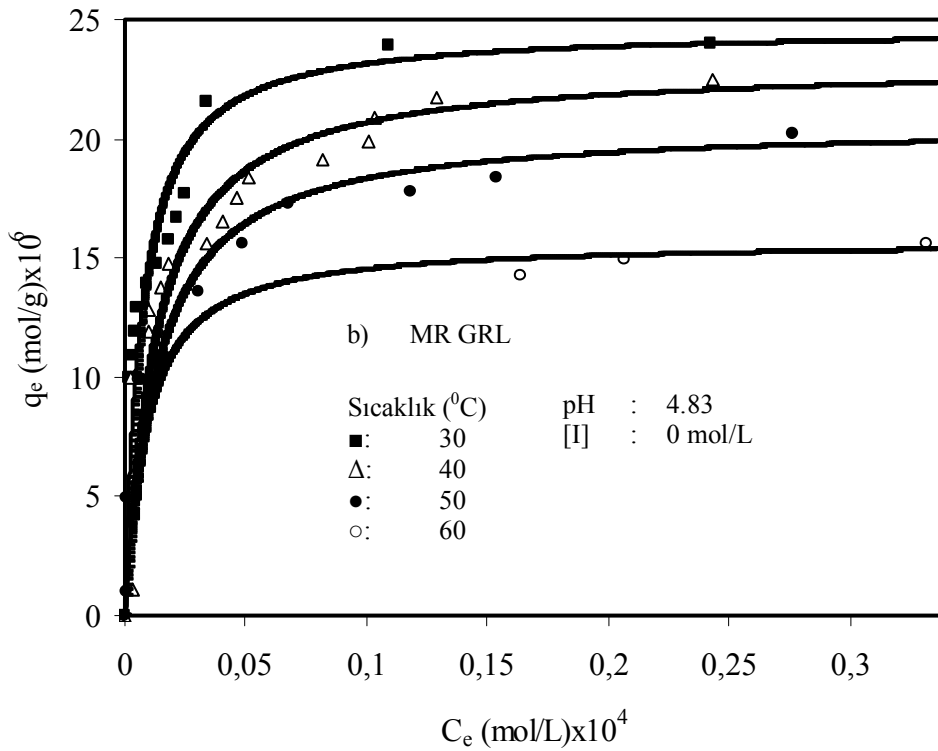
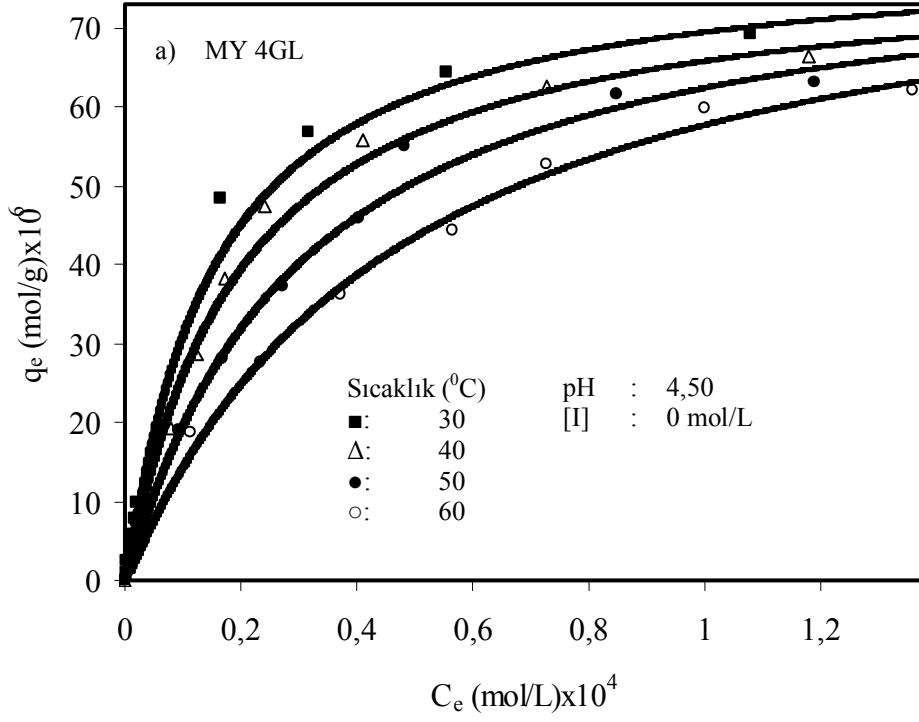
C_o (mol/L) $\times 10^5$	T (°C)	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
1,0	60	0,571	0,942	6,061
2,5		0,846	2,410	3,510
5,0		1,120	4,880	2,295
6,0		1,610	5,830	2,761
8,0		2,160	7,780	2,776
10,0		3,200	9,670	3,309
20,0		11,500	18,800	6,117
30,0		23,500	27,600	8,514
40,0		37,300	36,200	10,303
50,0		56,500	44,300	12,753
60,0		72,900	52,700	13,833
70,0		100,000	59,900	16,694
80,0		136,000	62,100	21,900

Çizelge 3.6 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonunun sıcaklık değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; pH: 5,83)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	T (°C)	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
10,0	30	0,172	1,000	0,172
11,0		0,271	1,090	0,248
12,0		0,480	1,190	0,376
13,0		0,508	1,290	0,393
14,0		0,882	1,390	0,634
15,0		1,310	1,480	0,885
16,0		1,780	1,580	1,126
17,0		2,120	1,670	1,269
18,0		2,480	1,770	1,401
22,0		3,420	2,160	1,583
23,0		3,460	2,260	1,530
24,0		4,660	2,360	1,974
25,0		10,900	2,390	4,560
26,0		24,200	2,400	10,083

Çizelge 3.6'nın devamı

C_o (mol/L) $\times 10^5$	T (°C)	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
10,0	40	0,212	0,997	0,212
12,0		0,961	1,190	0,807
13,0		1,020	1,280	0,796
14,0		1,530	1,380	1,108
15,0		1,840	1,480	1,243
16,0		3,360	1,560	2,153
17,0		4,030	1,650	2,442
18,0		4,640	1,750	2,651
19,0		5,120	1,840	2,782
20,0		8,190	1,910	4,287
21,0		10,100	1,990	5,075
22,0		10,300	2,090	4,928
23,0		12,900	2,170	5,944
25,0		24,300	2,250	10,800
1,0	50	0,054	0,099	0,547
5,0		0,113	0,498	0,226
10,0		0,744	0,992	0,750
11,0		1,730	1,080	1,601
14,0		3,090	1,360	2,272
16,0		4,840	1,560	3,102
18,0		6,810	1,730	3,936
19,0		11,800	1,780	6,629
20,0		15,400	1,840	8,369
23,0		27,600	2,020	13,663
5,0	60	0,291	0,497	0,585
10,0		0,567	0,994	0,570
11,0		1,370	1,180	1,161
16,0		16,400	1,430	11,468
17,0		20,700	1,490	13,892
21,0		33,200	1,560	21,282



Şekil 3.3 Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

3.1.1.4 Asit Aktivasyonun Etkisi

Hem asit/katı oranı ve hem de asit konsantrasyonu 0,2; 0,4 ve 0,6 Molar olacak şekilde hazırlanan asitle aktive edilmiş kaolinit yüzeyine sulu çözeltilerden MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyonu çözeltilerin tabii pH'sında ve 30 °C sıcaklıkta incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.7 ve 3.8'de verilmiş olup, Şekil 3.4a ve b'de grafik edilmiştir. Artan asit aktivasyonu ile adsorpsiyonun azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 3.7 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C; pH: 4,50)

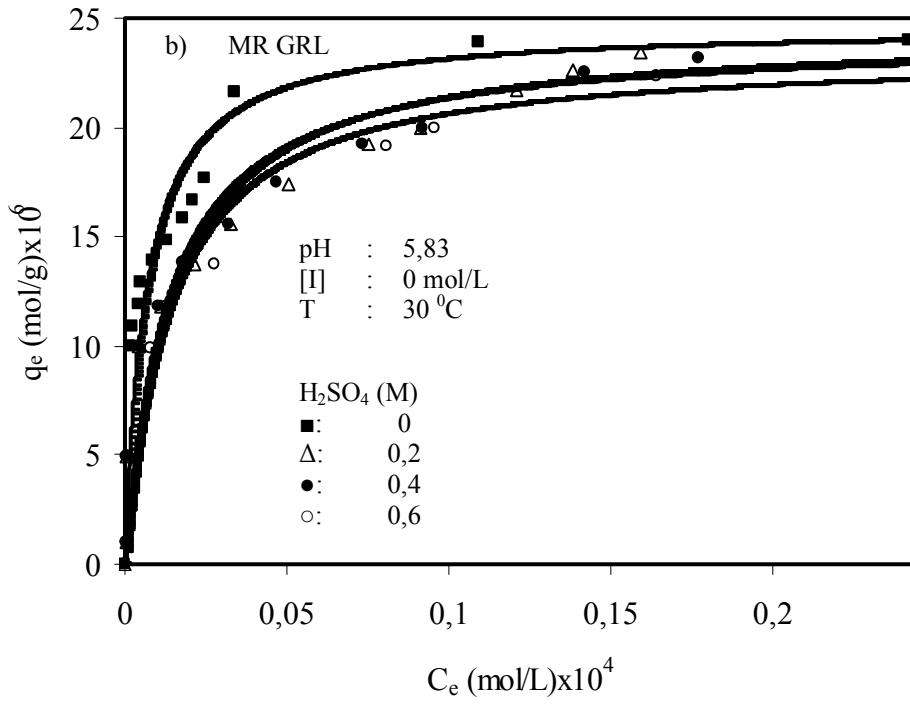
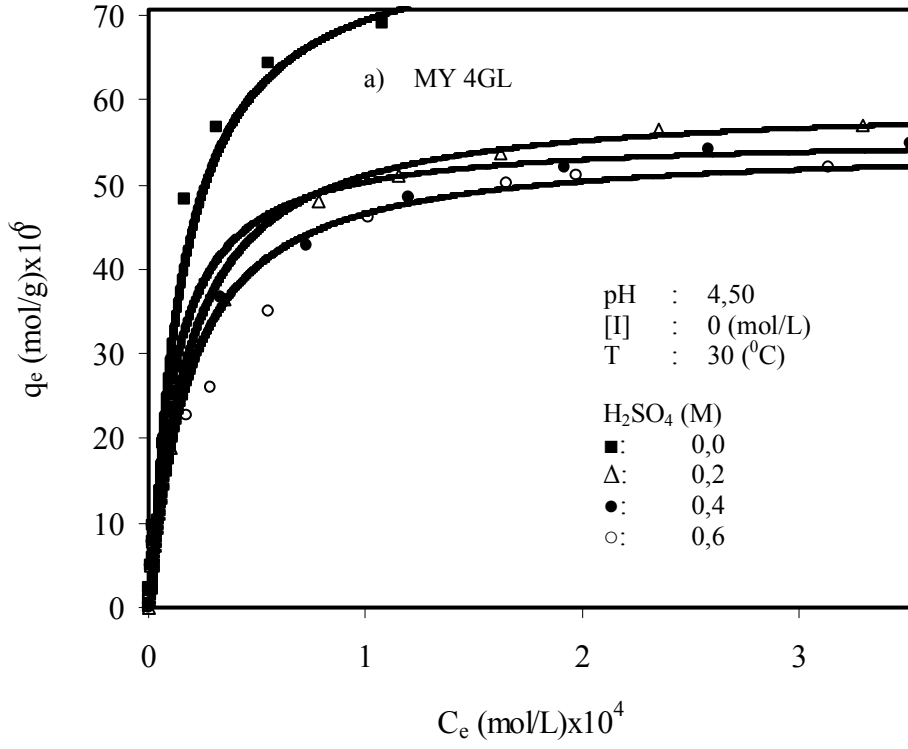
C_o (mol/L) $\times 10^5$	H ₂ SO ₄ (M)	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
1,0	0	0,186	0,981	1,896
2,5		0,406	2,450	1,657
5,0		0,956	4,900	1,951
6,0		1,450	5,850	2,478
8,0		1,720	7,820	2,199
10,0		2,050	9,790	2,093
20,0		6,010	19,300	3,113
50,0		16,700	48,300	3,457
60,0		31,600	56,800	5,563
70,0		55,500	64,400	8,618
80,0		108,000	69,100	15,629
2,0	0,2	0,046	1,950	2,080
2,5		0,062	2,430	2,580
5,0		0,128	4,870	2,630
8,0		0,216	7,780	2,780
10,0		0,282	9,710	2,900
20,0		1,000	18,900	5,290
30,0		1,780	28,200	6,310
40,0		3,510	36,400	9,640
50,0		7,880	48,000	16,400
60,0		11,500	51,000	22,500
70,0		16,200	53,700	30,200
80,0		23,500	56,400	41,700
90,0		29,500	57,000	57,700

Çizelge 3.7'nin devamı,

C_o (mol/L) $\times 10^5$	H_2SO_4 (M)	C_e (mol/L) $\times 10^5$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
2,0	0,4	0,009	1,990	0,442
2,5		0,013	2,480	0,528
5,0		0,046	4,950	0,931
8,0		0,139	7,860	1,770
10,0		0,211	9,780	2,160
20,0		0,766	19,200	3,990
30,0		1,350	28,600	4,720
40,0		3,340	36,600	9,130
50,0		7,270	42,700	17,000
60,0		12,000	48,500	24,700
70,0		19,200	52,000	36,900
80,0		25,800	54,100	47,700
90,0		35,100	54,800	64,100
2,0		0,6	0,041	1,950
2,5	0,041		2,450	1,660
5,0	0,106		4,890	2,170
8,0	0,216		7,780	2,780
10,0	0,282		9,710	2,900
20,0	0,996		19,000	5,240
30,0	1,760		22,800	7,720
40,0	2,880		26,000	11,000
50,0	5,570		35,000	15,900
60,0	10,100		46,000	22,000
80,0	19,700		50,100	32,900
90,0	31,300		51,100	38,600

Çizelge 3.8 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonuna asit aktivasyonunun etkisine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C ve pH: 5,83)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	H_2SO_4 (M)	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
10,0	0	0,172	10,00	0,172
11,0		0,271	10,90	0,248
12,0		0,480	11,90	0,376
13,0		0,508	12,90	0,393
14,0		0,882	13,90	0,634
15,0		1,310	14,80	0,885
16,0		1,780	15,80	1,126
17,0		2,120	16,70	1,269
18,0		2,480	17,70	1,401
22,0		3,420	21,60	1,583
23,0		3,460	22,60	1,530
24,0		4,660	23,60	1,974
25,0		10,900	23,90	4,560
26,0		24,200	23,58	10,083
1,0	0,2	0,0035	0,996	0,348
10,0		0,429	9,950	0,431
12,0		1,130	11,800	0,957
14,0		2,140	13,700	1,562
16,0		3,240	15,600	2,076
18,0		5,040	17,400	2,896
20,0		7,500	19,200	3,906
21,0		9,120	20,000	4,560
23,0		12,100	21,700	5,576
24,0		13,800	22,600	6,106
25,0		15,900	23,400	6,794
1,0	0,4	0,003	0,996	0,348
10,0		0,429	9,950	0,431
12,0		1,060	11,800	0,898
14,0		1,770	13,800	1,282
16,0		3,200	15,600	2,051
18,0		4,700	17,500	2,685
20,0		7,350	19,200	3,828
21,0		9,200	20,000	4,600
24,0		14,200	22,500	6,311
25,0		17,700	23,200	7,629
1,0		0,6	0,003	0,996
10,0	0,784		9,920	0,790
12,0	1,310		11,800	1,110
14,0	2,770		13,700	2,021
20,0	8,080		19,100	4,230
21,0	9,570		20,000	4,785
24,0	16,400		22,300	7,354



Şekil 3.4 Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna asit aktivasyonunun etkisi

3.1.1.5 Isıl Aktivasyonunun Etkisi

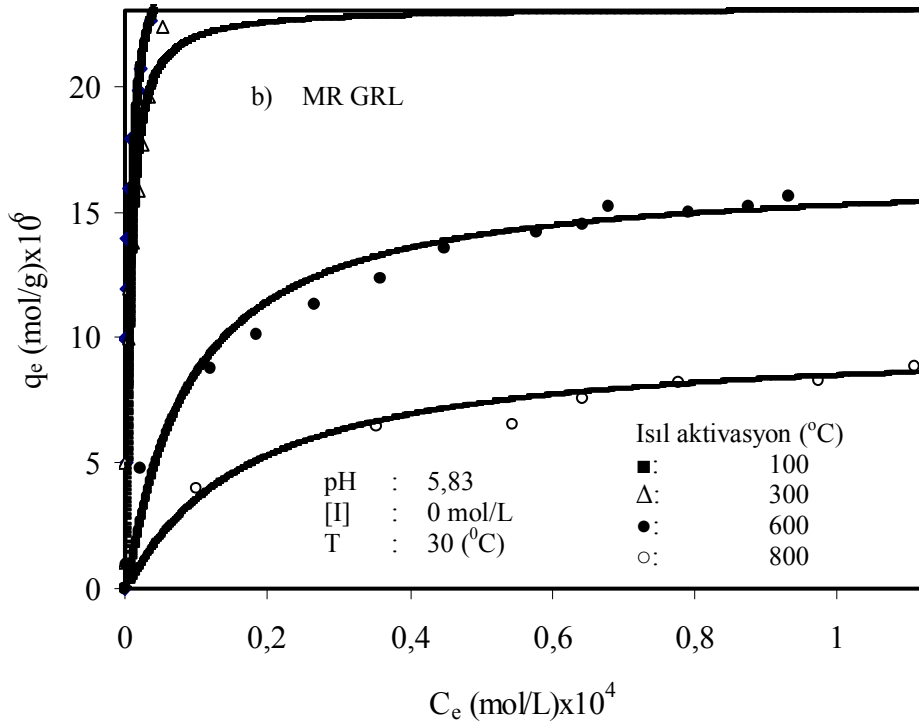
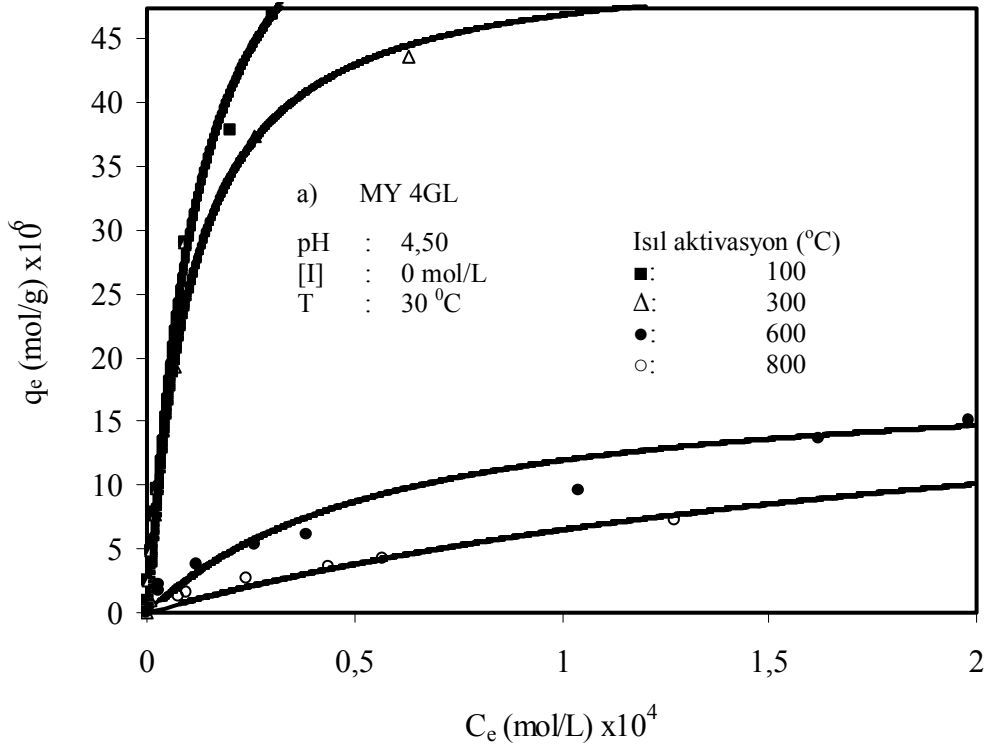
MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit yüzeyinde adsorpsiyonuna ısı aktivasyonunun etkisi 100, 300, 600 ve 800 °C'de kalsine edilmiş kaolinit örnekleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.9 ve 3.10'da verilmiş olup, Şekil 3.5a ve b'de grafik edilmiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile katyonik boyar maddelerin adsorplanmış miktarının azaldığı bulunmuştur.

Çizelge 3.9 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonuna ısı aktivasyonunun etkisine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C; pH: 4,50)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_o/q_e (g/L) $\times 10^1$
2,5	100	0,131	2,480	0,528
5,0		0,901	4,900	1,838
8,0		1,610	7,830	2,056
10,0		2,430	9,750	2,492
20,0		6,340	19,300	3,284
30,0		9,250	29,000	3,189
40,0		20,100	37,900	5,303
50,0		30,400	46,900	6,481
60,0		61,700	53,800	11,468
70,0		104,000	59,800	17,478
2,5	300	0,571	2,440	2,340
5,0		0,901	4,900	1,838
8,0		1,780	7,720	2,305
10,0		2,320	9,760	2,377
20,0		6,610	19,300	3,424
30,0		9,250	29,000	3,189
40,0		26,000	37,300	6,970
50,0		63,200	43,600	14,495
60,0		120,000	48,000	25,052
2,0	600	2,870	1,710	16,783
5,0		12,100	3,780	32,010
8,0		25,900	5,400	47,962
10,0		38,600	6,130	118,248
20,0		104,000	9,550	132,000
30,0		162,000	13,700	148,240
2,0	800	7,800	1,210	65,123
2,5		9,740	1,520	64,078
5,0		23,9	2,600	91,923
8,0		43,700	3,620	120,718
10,0		57,000	4,260	133,802
20,0		127,000	7,230	185,410

Çizelge 3.10 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonuna ısıl aktivasyonunun etkisine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C; pH: 5,83)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
5,0	100	0,192	4,980	0,385
10,0		0,133	9,980	0,133
12,0		0,231	11,900	0,194
14,0		0,350	13,900	0,251
16,0		0,508	15,900	0,319
18,0		0,882	17,900	0,492
20,0		1,840	19,800	0,929
21,0		2,280	20,700	1,101
23,0		3,720	22,600	1,646
24,0		4,680	23,500	1,991
25,0		6,040	24,300	2,485
26,0		7,750	25,22	3,176
1,0		300	0,035	0,996
5,0	0,074		4,990	0,148
10,0	0,429		9,950	0,431
12,0	0,665		11,900	0,558
14,0	1,170		13,800	0,847
16,0	1,900		15,800	1,202
18,0	2,570		17,700	1,451
20,0	3,460		19,600	1,765
23,0	5,370		22,400	2,397
24,0	8,020		23,100	3,471
30,0	10,000		23,200	4,310
50,0	82,300		23,000	35,782
1,0	600		0,153	0,984
5,0		2,360	4,760	4,957
10,0		12,000	8,790	13,651
12,0		18,400	10,100	18,217
14,0		26,700	11,300	23,628
16,0		36,000	12,300	29,268
18,0		44,900	13,500	33,259
20,0		57,900	14,200	40,774
21,0		64,400	14,500	44,413
22,0		67,800	15,200	44,605
23,0		79,200	15,000	52,800
24,0		87,700	15,200	57,697
25,0		93,300	15,600	59,807
5,0	800	10,000	3,990	25,062
10,0		35,300	6,460	54,643
14,0		64,400	7,550	85,298
16,0		77,700	8,220	94,525
18,0		97,300	8,260	117,796
20,0		111,000	8,830	125,707



Şekil 3.5 Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna kalsinasyonun etkisi

3.1.2 Anyonik Boyar Maddenin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu

Kaolinit örnekleri yüzeyinde anyonik boyar madde olan RB221'in adsorpsiyonuna pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit aktivasyonu ve kalsinasyonunun etkileri incelenmiştir.

3.1.2.1 pH'nın Etkisi

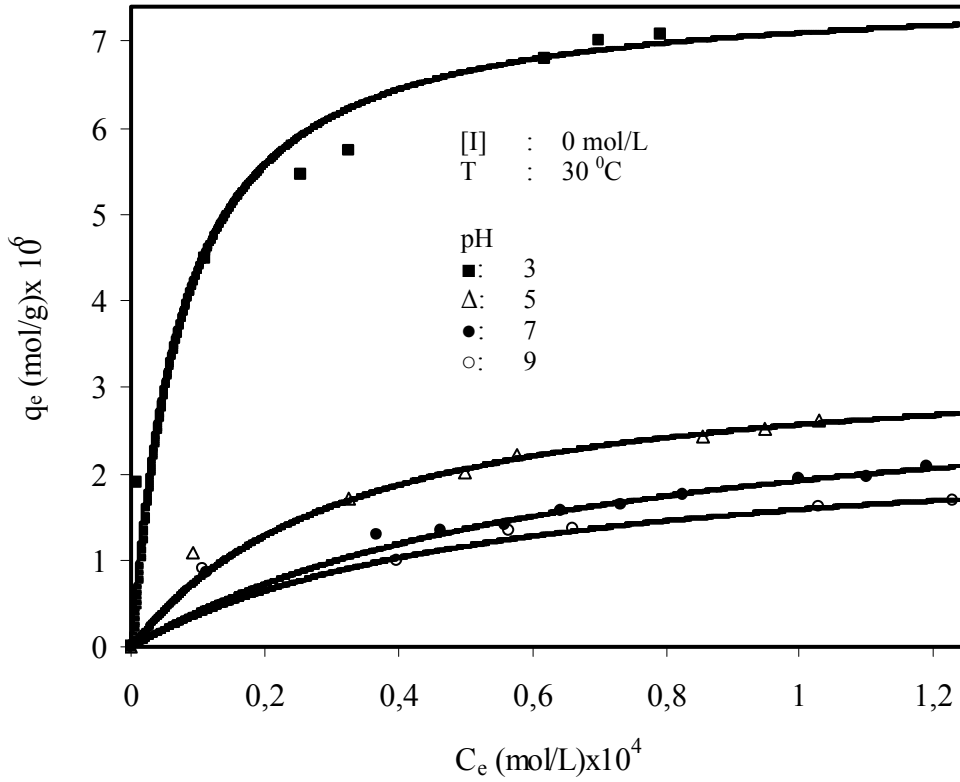
RB221'in kaolinit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyonu 3, 5, 7 ve 9 başlangıç çözelti pH'larında, 30 °C'de ve boyar maddenin farklı başlangıç konsantrasyonlarında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.11'de verilmiş olup, Şekil 3.6'da grafik edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi çözelti pH'sının artmasıyla adsorpsiyonunun azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 3.11 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 30 °C; iyon şiddeti: 0 mol/L)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	pH	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
2,0	3	0,967	1,90	5,089
6,0		11,100	4,48	24,776
8,0		25,300	5,46	46,337
9,0		32,500	5,74	56,620
13,0		61,800	6,81	90,748
14,0		69,900	7,00	99,857
15,0		79,100	7,08	111,723
5,0	5	32,700	1,72	190,116
7,0		49,800	2,01	247,761
8,0		57,800	2,21	261,538
11,0		85,600	2,43	352,263
12,0		94,800	2,51	377,685
13,0		103,000	2,62	393,129
6,0	7	46,400	1,35	343,703
7,0		55,800	1,41	395,744
8,0		64,200	1,57	408,917
9,0		73,400	1,65	444,848
10,0		82,400	1,75	470,857
12,0		100,000	1,94	515,463
13,0		110,000	1,97	558,375
14,0		119,000	2,08	572,115

Çizelge 3.11'in devamı

C_o (mol/L) $\times 10^5$	pH	C_e (mol/L) $\times 10^6$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
2,0	9	10,900	0,90	260,000
5,0		39,900	1,00	399,000
7,0		56,500	1,34	421,641
8,0		62,200	1,37	483,211
12,0		103,000	1,62	635,802
14,0		123,000	1,68	732,142



Şekil 3.6 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

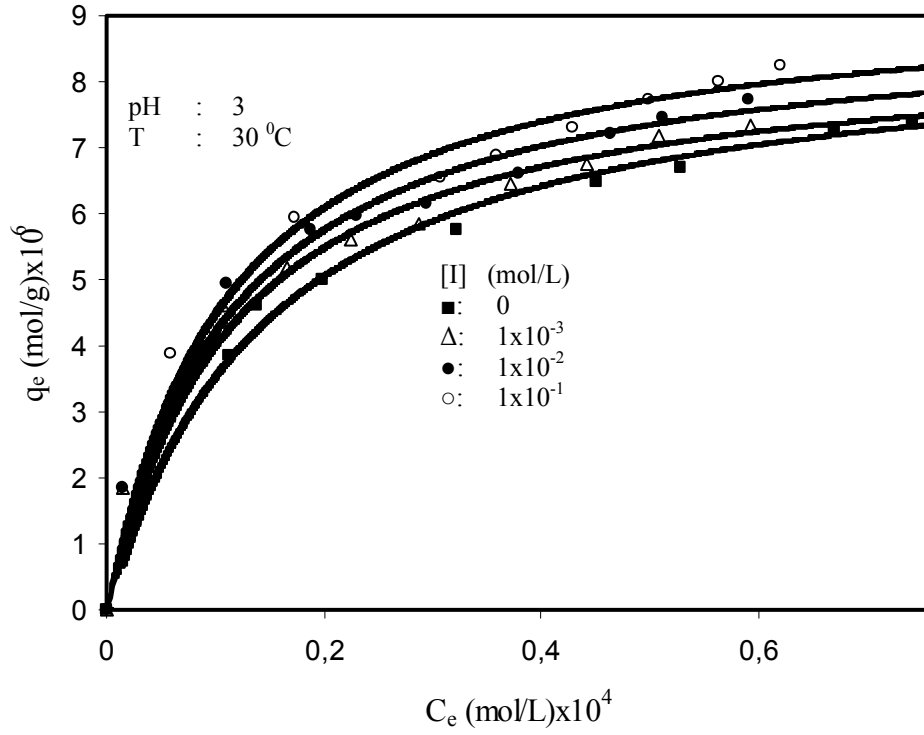
3.1.2.2 İyon Şiddetinin Etkisi

RB221'in kaolinit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi 30 °C'de, pH 3'de, boyar maddenin çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında ve 1×10^{-1} , 1×10^{-2} ve 1×10^{-3} mol/L KCl çözeltileri içerisinde incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.12'de verilmiş olup, Şekil 3.7'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü

gibi artan iyon şiddeti ile kaolinit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.12 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (T: 30 °C; pH: 3)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	[I] (mol/L)	C_e (mol/L) $\times 10^5$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
5,0	0	1,130	3,860	29,274
6,0		1,380	4,610	29,934
7,0		1,980	5,010	39,520
9,0		3,220	5,770	55,805
11,0		4,510	6,480	69,598
12,0		5,280	6,710	78,688
14,0		6,700	7,290	91,906
15,0		7,420	7,400	100,270
5,0	0,001	1,060	4,620	22,943
6,0		1,660	5,180	32,046
7,0		2,250	5,600	40,178
8,0		2,870	5,860	48,976
9,0		3,720	6,450	57,674
10,0		4,410	6,750	65,333
11,0		5,080	7,180	70,752
12,0		5,930	7,340	80,790
5,0	0,010	1,110	4,940	22,469
6,0		1,880	5,760	32,638
7,0		2,300	5,960	38,590
8,0		2,950	6,160	47,889
9,0		3,790	6,620	57,250
10,0		4,640	7,200	64,444
11,0		5,110	7,440	68,682
12,0		5,900	7,740	76,227
2,0	0,100	0,593	3,880	15,283
5,0		1,730	5,930	29,173
7,0		3,070	6,550	46,870
8,0		3,590	6,880	52,180
9,0		4,290	7,310	58,686
10,0		4,980	7,740	64,341
11,0		5,630	8,000	70,037
12,0		6,200	8,230	75,334



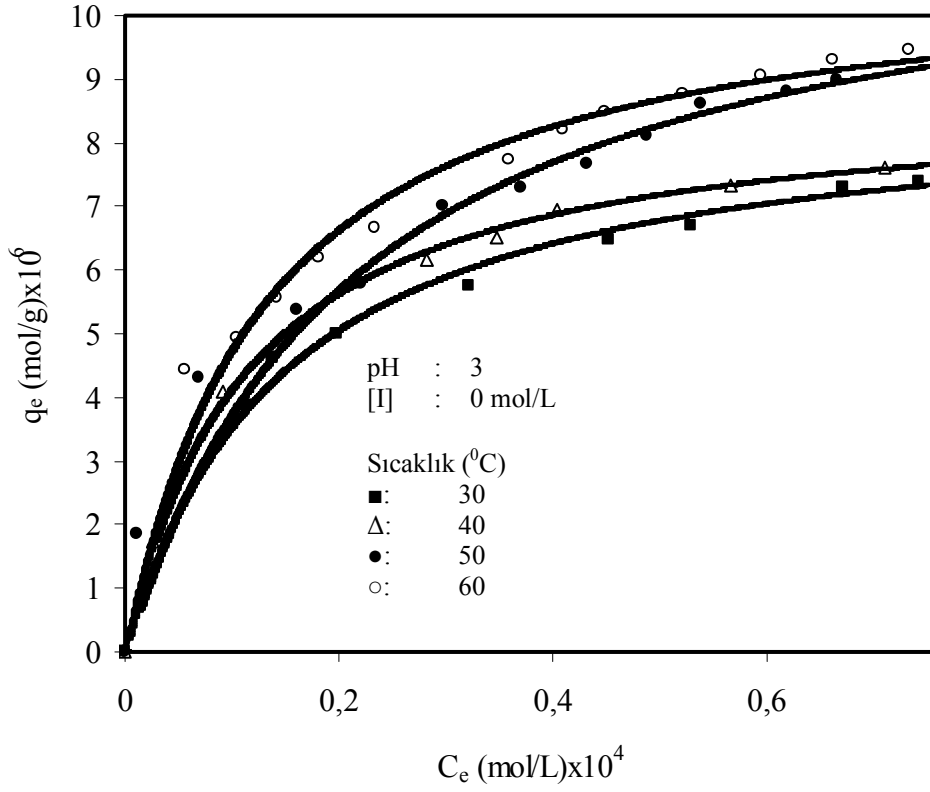
Şekil 3.7 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi

3.1.2.3 Sıcaklığın Etkisi

RB221'in kaolinit yüzeyinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 30, 40, 50 ve 60 °C'de, pH 3'de incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.13'de verilmiş olup, Şekil 3.8'de grafik edilmiştir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonun arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.13 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; pH: 3)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	T (°C)	C_e (mol/L) $\times 10^5$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
5,0	30	1,130	3,860	29,274
6,0		1,380	4,610	29,934
7,0		1,980	5,010	39,520
9,0		3,220	5,770	55,805
11,0		4,510	6,480	69,598
12,0		5,280	6,710	78,688
14,0		6,700	7,290	91,906
15,0		7,420	7,400	100,270
2,0	40	0,270	1,720	15,697
5,0		0,916	4,080	22,450
9,0		2,820	6,170	45,705
10,0		3,470	6,520	53,220
11,0		4,040	6,950	58,129
13,0		5,650	7,340	76,975
15,0		7,090	7,600	93,289
7,0	50	1,610	5,380	22,925
8,0		2,200	5,790	37,996
10,0		2,970	7,020	42,307
11,0		3,690	7,300	50,547
12,0		4,310	7,680	56,119
13,0		4,880	8,110	60,172
14,0		5,380	8,610	62,485
15,0		6,180	8,810	70,147
16,0		6,650	9,000	73,888
5,0	60	0,568	4,430	12,821
6,0		1,040	4,950	21,010
7,0		1,410	5,580	25,268
8,0		1,810	6,180	29,288
9,0		2,330	6,660	34,984
11,0		3,590	7,750	46,322
12,0		4,090	8,200	49,878
13,0		4,490	8,500	52,823
14,0		5,210	8,780	59,339
15,0		5,930	9,060	65,452
16,0		6,600	9,300	70,967
17,0		7,320	9,450	77,460



Şekil 3.8 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

3.1.2.4 Asit Aktivasyonunun Etkisi

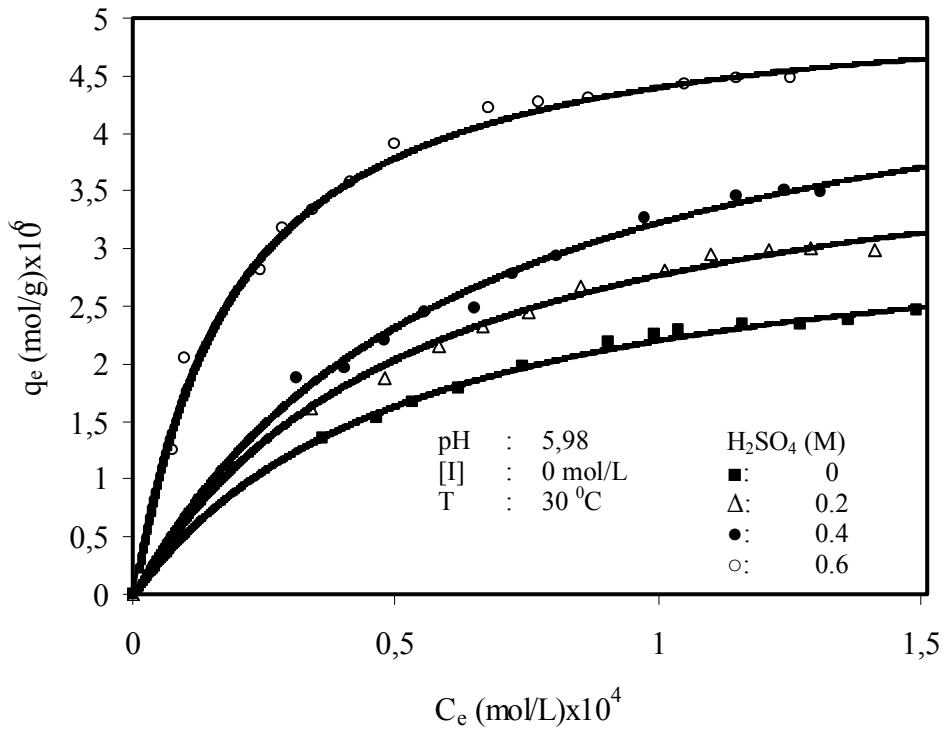
Hem asit/katı oranı ve hem de asit konsantrasyonu 0,2; 0,4 ve 0,6 Molar olacak şekilde hazırlanan asitle aktive edilmiş kaolinit yüzeyine sulu çözeltilerden RB221'in adsorpsiyonu çözeltinin tabii pH'sında ve 30 °C sıcaklıkta incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.14'de verilmiş olup, Şekil 3.9'da grafik edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi artan asit aktivasyonu ile adsorpsiyonun arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.14 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C; pH: 5,98)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	H ₂ SO ₄ (M)	C_e (mol/L) $\times 10^5$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
2,0	0	3,630	1,360	266,911
5,0		4,640	1,530	300,326
6,0		5,320	1,670	318,562
8,0		6,200	1,790	346,368
10,0		7,420	1,980	374,747
11,0		9,060	2,180	415,596
12,0		9,920	2,250	440,888
13,0		10,400	2,290	454,148
14,0		11,600	2,340	495,726
15,0		12,700	2,340	542,735
16,0		13,600	2,380	571,428
17,0		14,900	2,460	606,504
2,0		0,2	1,180	0,810
5,0	3,370		1,620	208,024
6,0	4,800		1,880	255,319
8,0	5,830		2,160	269,907
9,0	6,670		2,320	287,500
10,0	7,540		2,450	307,755
11,0	8,510		2,680	317,537
13,0	10,100		2,820	358,156
14,0	11,000		2,950	372,881
15,0	12,100		2,990	404,682
16,0	12,900	3,010	428,571	
17,0	14,100	2,990	471,571	
5,0	0,4	3,120	1,870	166,844
6,0		4,020	1,970	204,060
7,0		4,780	2,210	216,289
8,0		5,550	2,440	227,459
9,0		6,500	2,490	260,649
10,0		7,220	2,770	275,085
11,0		8,060	2,930	298,466
13,0		9,730	3,260	333,333
15,0		11,500	3,450	353,276
16,0		12,400	3,510	375,358

Çizelge 3.14'nin devamı,

C_0 (mol/L) $\times 10^5$	H_2SO_4 (M)	C_e (mol/L) $\times 10^5$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
2,0	0,6	0,742	1,250	59,360
5,0		1,000	2,050	48,780
6,0		2,430	2,820	86,170
7,0		2,870	3,170	90,536
8,0		3,430	3,330	103,003
9,0		4,140	3,580	115,642
10,0		5,000	3,900	128,205
11,0		6,770	4,220	160,426
12,0		7,720	4,270	180,796
13,0		8,680	4,310	201,392
15,0		10,500	4,420	237,556
16,0		11,500	4,480	256,696
17,0		12,500	4,480	279,017



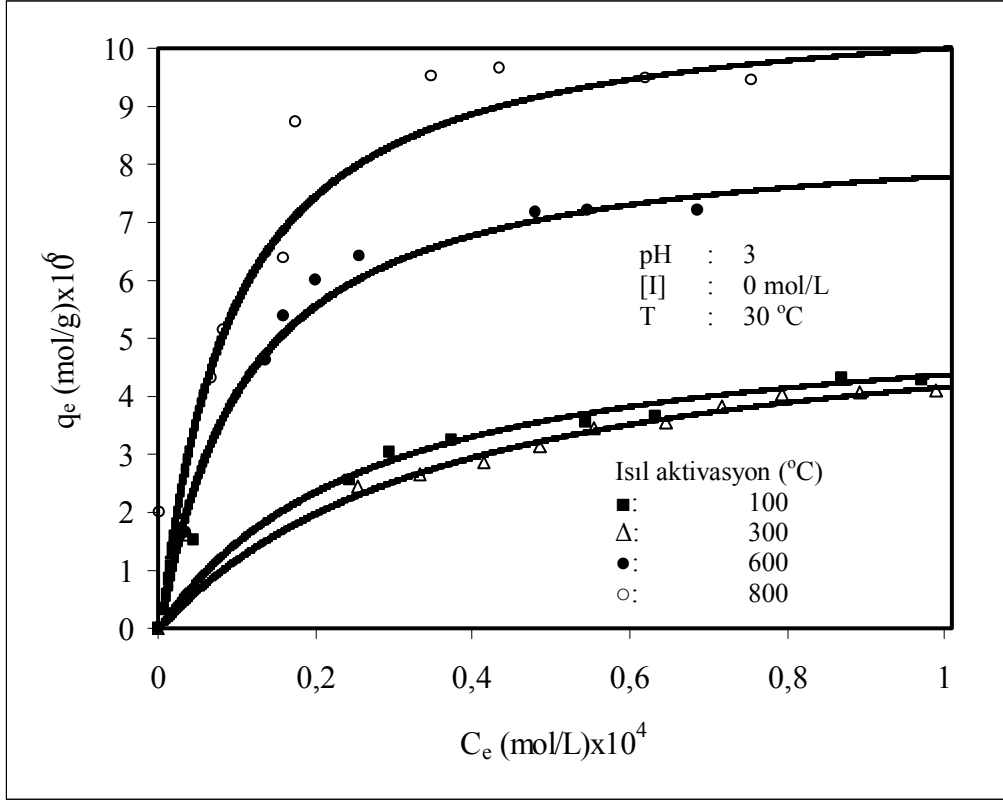
Şekil 3.9 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna asit aktivasyonunun etkisi

3.1.2.5 Isıl Aktivasyonunun Etkisi

RB221'in kaolinit yüzeyinde adsorpsiyonuna ısıl aktivasyonun etkisi 100, 300, 600 ve 800 °C'de kalsine edilmiş kaolinit örnekleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.15'de verilmiş olup, Şekil 3.10'da grafik edilmiştir. Artan ısıl aktivasyon sıcaklık değeri ile adsorpsiyonun arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.15 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonunun kalsinasyon sıcaklığı ile değişimine ait deneysel veriler ([I]: 0 mol/L; T: 30 °C; pH: 3)

C_o (mol/L) $\times 10^5$	Kalsinasyon (°C)	C_e (mol/L) $\times 10^5$	q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/q_e (g/L) $\times 10^1$
5,0	100	2,450	2,540	96,456
6,0		2,950	3,040	97,039
7,0		3,740	3,250	115,076
9,0		5,430	3,560	152,528
10,0		6,320	3,670	201,392
13,0		8,680	4,310	226,107
5,0	300	2,550	2,440	104,508
6,0		3,320	2,670	124,344
7,0		4,140	2,850	145,263
8,0		4,860	3,130	155,271
9,0		5,530	3,460	159,826
10,0		6,450	3,540	182,203
11,0		7,170	3,820	187,696
12,0		7,940	4,050	219,950
13,0	8,930	4,060	240,389	
2,0	600	0,346	1,650	20,969
6,0		1,380	4,610	29,934
7,0		1,610	5,380	29,925
8,0		2,000	5,990	33,388
9,0		2,570	6,420	40,031
12,0		4,810	7,180	66,991
13,0		5,460	7,200	75,833
15,0		6,850	7,220	94,875
5,0	800	0,692	4,300	16,093
6,0		0,841	5,150	16,330
8,0		1,610	6,380	25,235
10,0		1,760	8,730	36,449
11,0		3,470	9,520	44,974
14,0		4,340	9,650	65,263
15,0		6,200	9,500	79,788



Şekil 3.10 Kaolinit yüzeyinde RB221 'in adsorpsiyonuna ısıl aktivasyonunun etkisi

3.1.3 Boyar Maddelerin Kaolinit Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği

Katyonik ve anyonik boyar maddelerin kaolinit yüzeyinde adsorpsiyon hızına farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir.

3.1.3.1 Katyonik Maddelerin Kaolinit Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyon hızı, farklı karıştırma hızlarında, başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında, pH'larda, iyon şiddetlerinde, sıcaklıklarda, asit/katı oranlarında ve değişik ısıl aktivasyon sıcaklıklarında incelenmiştir.

3.1.3.1.1 Karıştırma Hızının Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi doğal başlangıç çözelti pH'sında, 30 °C'de ve sırasıyla 5×10^{-4} ve 2×10^{-4} mol/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda 200, 400 ve 600 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.16 ve 3.17'de verilmiş olup, Şekil 3.11a ve b'de grafik edilmiştir. Karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon hızında belirgin bir değişimin meydana gelmediği gözlenmiştir.

Çizelge 3.16 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler (C_0 : 5×10^{-4} M; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L ve pH: 4,50)

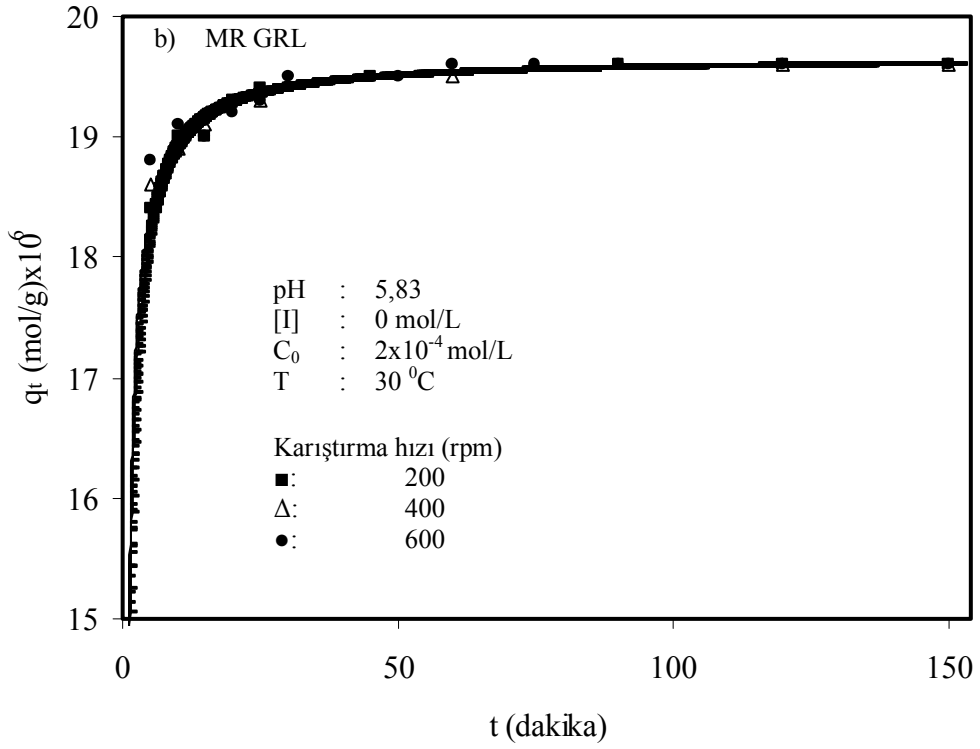
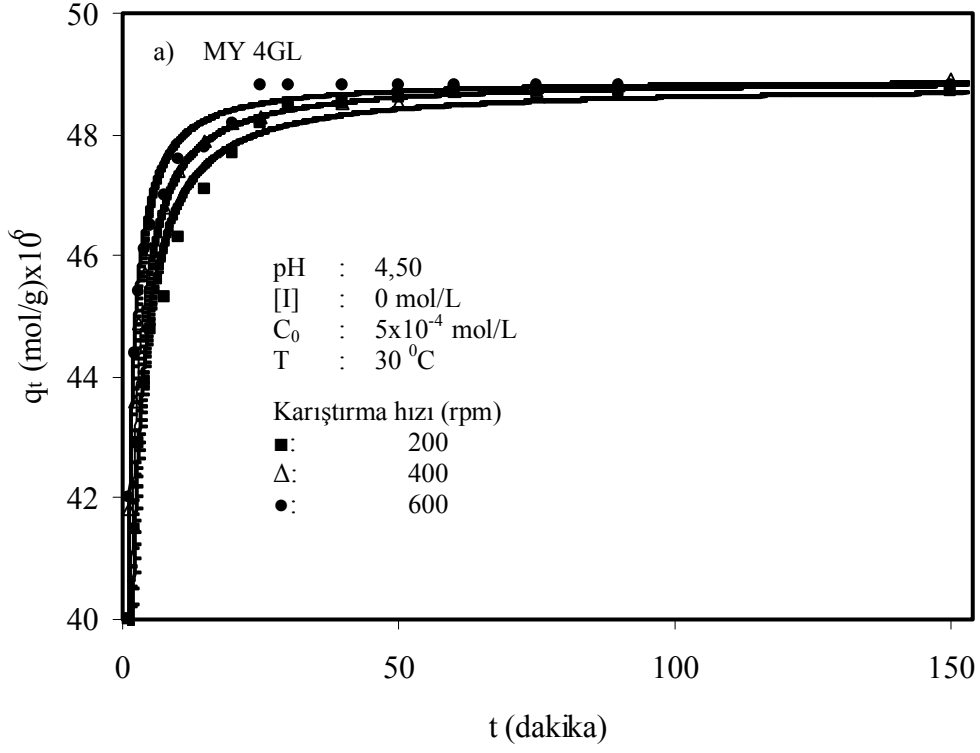
Zaman (dakika)	Karıştırma hızı (rpm)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	200	4,00	0,250
3		4,29	0,699
5		4,48	1,116
7,5		4,53	1,655
10		4,63	2,159
15		4,71	3,184
20		4,77	4,192
25		4,82	5,186
30		4,85	6,185
40		4,85	8,247
50		4,86	10,288
60		4,87	12,320
75		4,87	15,400
90		4,87	18,480
150		4,87	30,800

Çizelge 3.16'nın devamı,

Zaman (dakika)	Karıştırma hızı (rpm)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	400	4,18	0,239
3		4,49	0,668
5		4,61	1,084
7,5		4,68	1,602
10		4,74	2,109
15		4,79	3,131
20		4,82	4,149
25		4,83	5,175
30		4,85	6,185
40		4,85	8,247
50		4,85	10,309
60		4,87	12,320
75		4,87	15,400
90		4,88	18,442
150		4,89	30,674
1	600	4,20	0,238
3		4,54	0,660
5		4,65	1,075
7,5		4,70	1,595
10		4,76	2,100
15		4,78	3,138
20		4,82	4,149
25		4,88	5,122
30		4,88	6,147
40		4,88	8,196
50		4,88	10,245
60		4,88	12,295
75		4,88	15,368
90		4,88	18,442
150		4,88	30,737

Çizelge 3.17 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler (C_0 : 2×10^{-4} mol/L; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: 4,83)

Zaman (dakika)	Karıştırma hızı (rpm)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
5	200	1,84	2,717
10		1,90	5,263
15		1,90	7,894
20		1,93	10,362
25		1,94	12,886
30		1,95	15,384
45		1,95	13,076
60		1,96	30,612
75		1,96	38,265
90		1,96	45,918
120		1,96	61,224
150		1,96	76,530
5	400	1,86	2,688
7,5		1,87	4,010
10		1,89	5,291
15		1,91	7,853
25		1,93	12,953
60		1,95	30,769
120		1,96	61,224
150		1,96	76,530
5	600	1,88	2,659
10		1,91	5,235
15		1,90	7,894
20		1,92	10,416
25		1,93	12,953
30		1,95	15,484
50		1,95	25,641
60		1,96	30,612
75		1,96	38,265
90		1,96	45,918
120		1,96	61,224
150		1,96	76,530



Şekil 3.11 Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

3.1.3.1.2 Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi, 30 °C'de ve doğal çözelti pH'ında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.18 ve 3.19'de verilmiş olup, Şekil 3.12a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi kaolinit örnekleri yüzeyinde artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.18 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisine ait deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: 4,50)

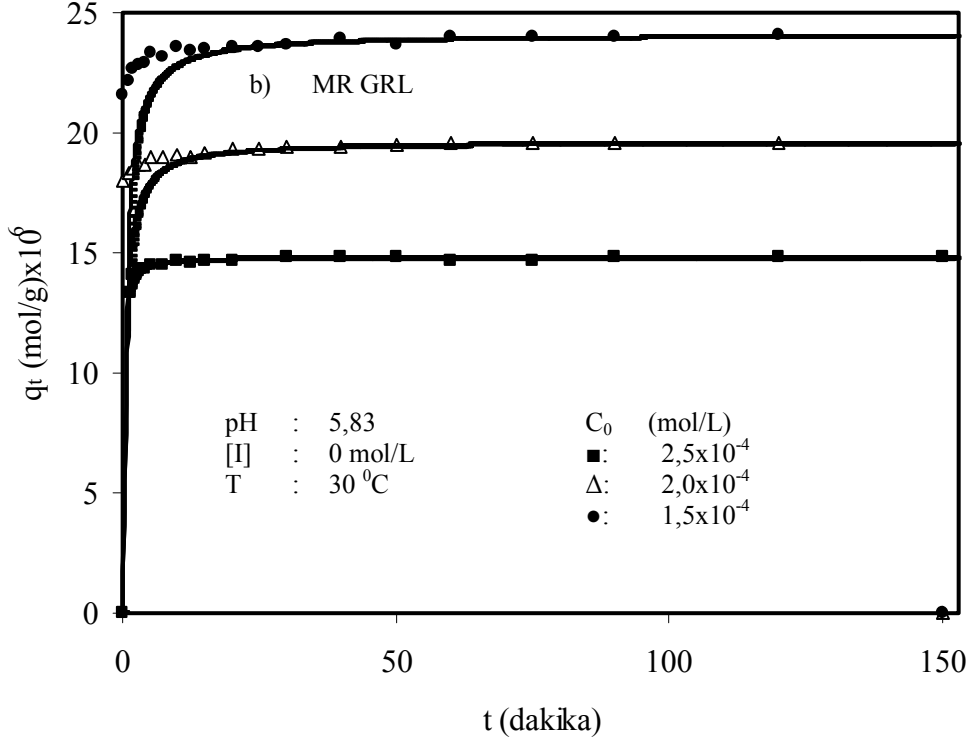
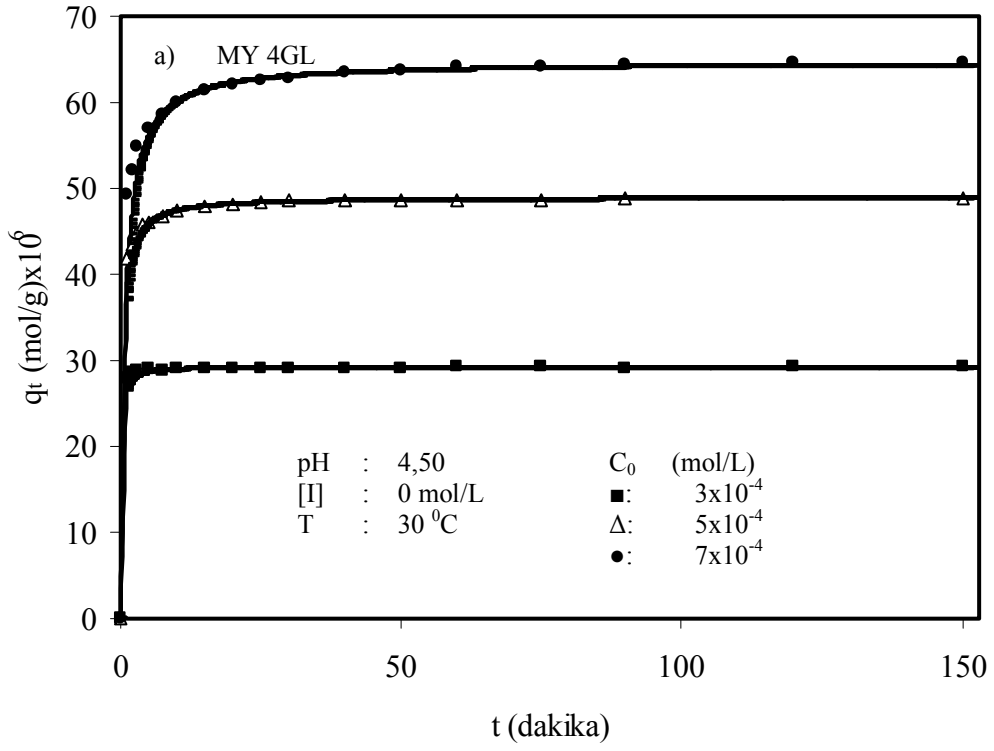
Zaman (dakika)	C ₀ (mol/L) x10 ⁴	q _t (mol/g) x10 ⁵	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁵
1	3,0	2,80	0,357
3		2,88	1,041
5		2,90	1,724
7,5		2,89	2,595
10		2,90	3,448
15		2,90	5,172
20		2,90	6,896
25		2,90	8,620
30		2,91	10,309
40		2,90	13,793
50		2,91	17,182
60		2,92	20,547
75		2,92	25,684
90		2,91	30,927
120		2,92	41,095
150		2,92	51,369

Çizelge 3.18'in devamı,

Zaman (dakika)	C_o (mol/L) $\times 10^4$	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	5,0	4,18	0,239
3		4,49	0,458
5		4,61	1,084
7,5		4,68	1,602
10		4,74	2,109
15		4,79	3,131
20		4,82	4,149
25		4,83	5,175
30		4,85	6,185
40		4,85	8,247
50		4,85	10,309
60		4,87	12,320
75		4,87	15,400
90		4,88	18,442
150		4,89	30,674
1	7	4,92	0,203
3		5,49	0,546
5		5,70	0,877
7,5		5,87	1,277
10		6,01	1,663
15		6,13	2,446
20		6,22	3,215
25		6,25	4,000
30		6,28	4,777
40		6,34	6,309
50		6,38	7,836
60		6,41	9,360
75		6,43	11,664
90		6,45	13,953
120		6,46	18,575
150	6,46	23,219	

Çizelge 3.19 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: 5,83)

Zaman (dakika)	C _o (mol/L) x10 ⁴	q _t (mol/g) x10 ⁵	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁵
5	2,5	2,29	2,18
10		2,32	4,31
15		2,34	6,41
20		2,35	8,51
25		2,36	10,60
30		2,36	12,70
40		2,37	16,90
50		2,39	20,90
60		2,37	25,30
75		2,40	31,30
90		2,40	37,50
120		2,40	50,00
150		2,41	62,20
5		2,0	1,87
10	1,90		5,26
15	1,90		7,89
20	1,92		10,40
25	1,93		13,00
30	1,93		15,50
40	1,94		20,60
50	1,94		25,80
60	1,95		30,80
75	1,96		38,30
90	1,96		45,90
120	1,96		61,20
150	1,96		76,50
5	1,5		1,45
10		1,47	6,80
15		1,47	10,20
20		1,47	13,60
30		1,48	20,30
40		1,48	27,00
50		1,48	33,80
60		1,47	40,80
75		1,47	51,00
90		1,48	60,80
120		1,48	81,10
150		1,48	101,00



Şekil 3.12 Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

3.1.3.1.3 Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH'nın Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon hızı 3, 5, 7 ve 9 başlangıç çözelti pH'larında, 30 °C'de ve 400 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.20 ve 3.21'de verilmiş olup, Şekil 3.13a ve b'de grafik edilmiştir. Çözelti pH'sının artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 3.20 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 5×10^{-4} mol/L; T: 30 °C; $[I]$: 0 mol/L)

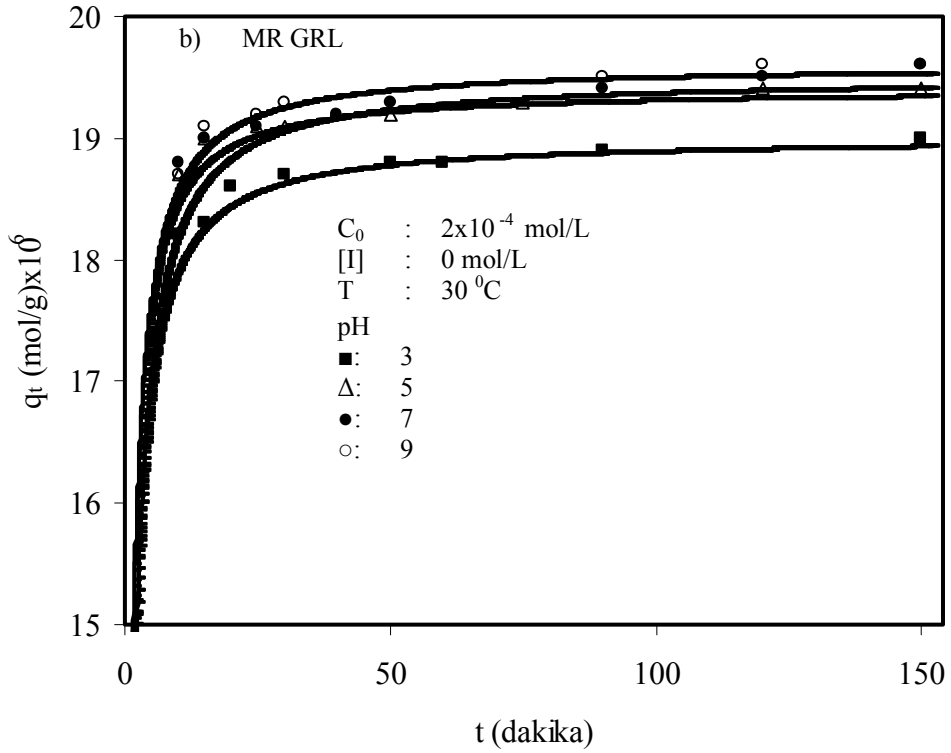
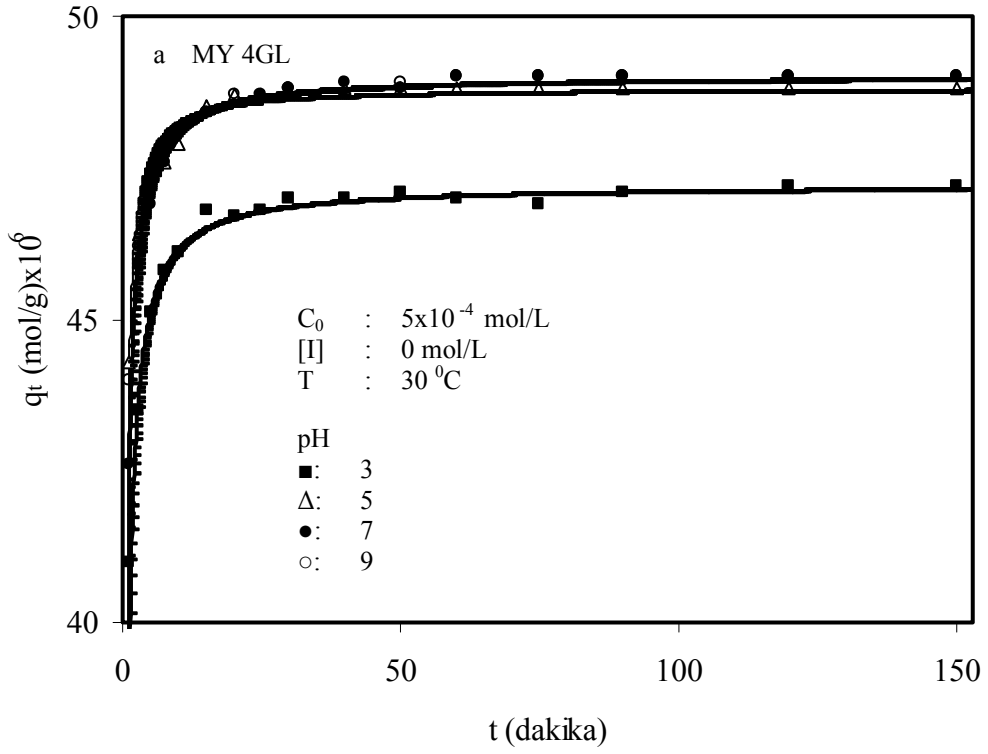
Zaman (dakika)	pH	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	3	4,10	0,243
3		4,35	0,689
5		4,51	1,108
7,5		4,58	1,637
10		4,61	2,169
15		4,68	3,205
20		4,67	4,282
25		4,68	5,341
30		4,70	6,382
40		4,70	8,510
50		4,71	10,615
60		4,70	12,765
75		4,69	15,991
90		4,71	19,108
120		4,72	25,423
150	4,72	31,779	
1	5	4,43	0,225
3		4,64	0,646
5		4,73	1,057
7,5		4,76	1,575
10		4,79	2,087
15		4,85	3,092
20		4,87	4,106
25		4,87	5,133
30		4,87	6,160
40		4,88	8,196
50		4,88	10,245
60		4,88	12,295
75		4,88	15,368
90		4,88	18,442
120		4,88	24,590
150	4,88	30,737	

Çizelge 3.20'in devamı,

Zaman (dakika)	pH	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	7	4,26	0,234
3		4,59	0,653
5		4,69	1,066
7,5		4,76	1,575
10		4,81	2,079
15		4,84	3,099
25		4,87	5,133
30		4,88	6,147
40		4,89	8,179
50		4,88	10,245
60		4,90	12,244
75		4,90	15,306
90		4,90	18,367
120		4,90	24,489
150		4,90	30,612
1	9	4,40	0,227
3		4,62	0,649
5		4,72	1,059
7,5		4,76	1,575
10		4,81	2,079
15		4,84	3,099
20		4,87	4,106
30		4,88	6,147
50		4,89	10,224
60		4,90	12,244
75		4,90	15,306
90		4,90	18,367
120		4,90	24,489
150		4,90	30,612

Çizelge 3.21 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 2×10^{-4} mol/L; T: 30 °C ve [I]: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	pH	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
10	3	1,82	5,494
15		1,83	8,196
20		1,86	10,752
30		1,87	16,042
50		1,88	26,595
60		1,88	31,914
90		1,89	47,619
150		1,90	78,947
10		5	1,87
15	1,90		7,894
25	1,91		13,089
30	1,91		15,700
50	1,92		26,041
75	1,93		38,860
120	1,94		61,855
150	1,94		77,319
10	7	1,88	5,319
15		1,90	7,894
25		1,91	13,089
40		1,92	20,833
50		1,93	25,906
90		1,94	46,391
120		1,95	61,538
150		1,96	76,530
10	9	1,87	5,347
15		1,91	7,853
25		1,92	13,020
30		1,93	15,544
90		1,95	46,153
120		1,96	61,224
150		1,96	76,530



Şekil 3.13 Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi

3.1.3.1.4 İyon Şiddetinin Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit yüzeyinde adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi 30 °C'de, doğal pH'da ve 1×10^{-1} , 1×10^{-2} ve 1×10^{-3} mol/L KCl çözeltileri içerisinde incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.22 ve 3.23'de verilmiş olup, Şekil 3.14a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyon hızının azaldığı bulunmuştur.

Çizelge 3.22 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 5×10^{-4} mol/L; T:30 °C; pH: 4,50)

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^5$
1	0	4,18	0,239
3		4,49	0,668
5		4,61	1,084
7,5		4,68	1,602
10		4,74	2,109
15		4,79	3,131
20		4,82	4,149
25		4,83	5,175
30		4,85	6,185
40		4,85	8,247
50		4,85	10,309
60		4,87	12,320
75		4,87	15,400
90		4,88	18,442
150		4,89	30,674

Çizelge 3.22'in devamı,

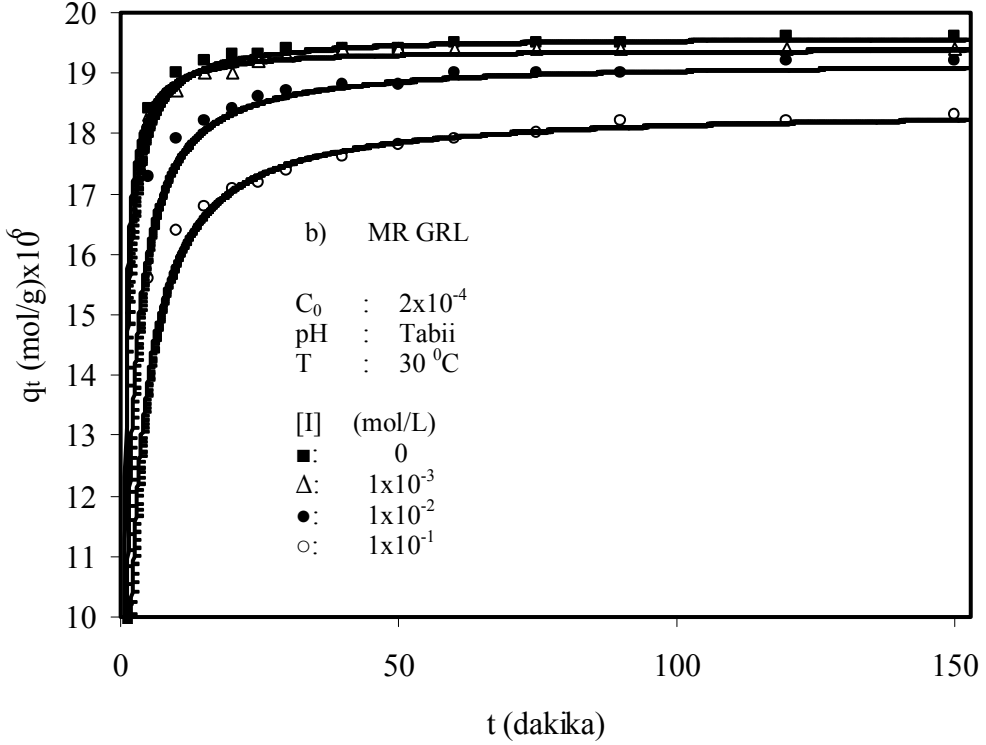
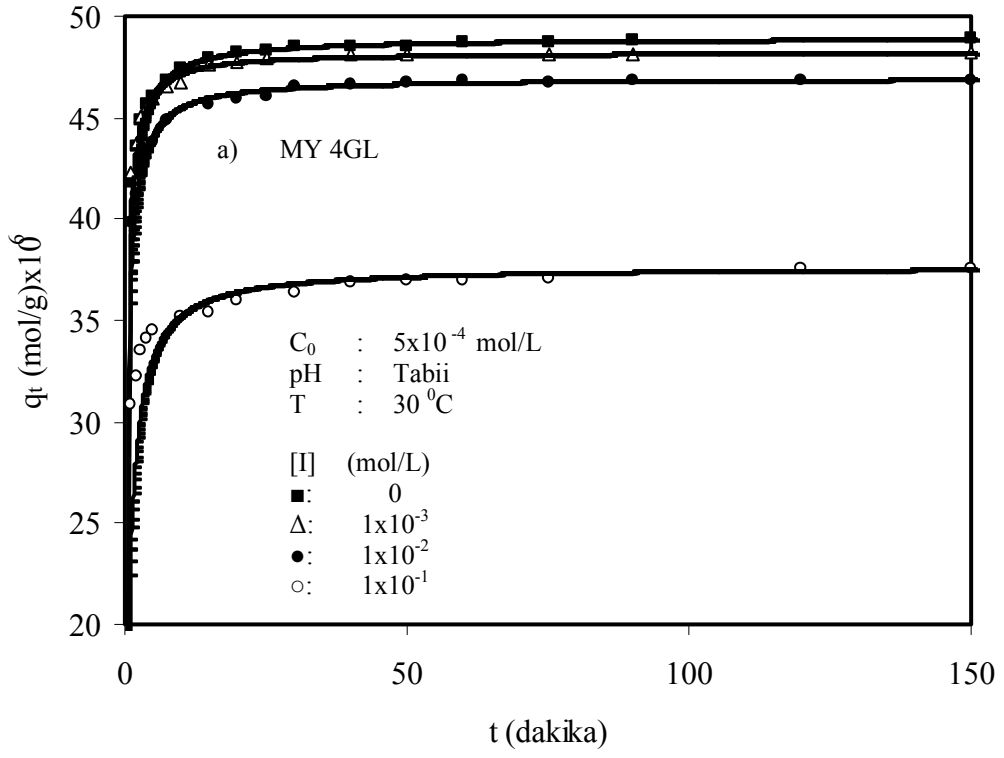
Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	0,001	4,23	0,236
3		4,51	0,665
5		4,60	1,086
7,5		4,65	1,612
10		4,67	2,141
15		4,76	3,151
20		4,77	4,192
25		4,79	5,219
40		4,81	8,316
50		4,81	10,395
75		4,81	15,592
90		4,81	18,711
150		4,82	31,120
1		0,010	3,98
3	4,12		0,707
5	4,24		0,921
7,5	4,34		1,141
15	4,38		3,282
20	4,49		4,347
25	4,57		5,422
30	4,60		6,451
40	4,61		8,583
50	4,65		10,706
60	4,66		12,820
75	4,67		16,059
90	4,68		19,230
120	4,68		25,641
150	4,68	32,051	
1	0,100	3,09	0,323
3		3,35	0,895
5		3,45	1,449
10		3,52	2,840
15		3,54	4,237
20		3,60	5,555
30		3,64	8,241
40		3,69	10,840
50		3,70	13,513
60		3,70	16,216
75		3,71	20,215
120		3,76	31,914
150		3,76	39,893

Çizelge 3.23 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 2×10^{-4} mol/L; T: 30 °C; pH: 5,83)

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$	
5	0	1,84	2,717	
10		1,90	5,263	
15		1,92	7,812	
20		1,93	10,362	
25		1,93	12,953	
30		1,94	15,463	
40		1,94	20,618	
50		1,94	25,773	
60		1,95	30,769	
75		1,95	38,461	
90		1,95	46,153	
120		1,96	61,224	
150		1,96	76,530	
5		0,001	1,83	2,732
10			1,87	5,347
15	1,90		7,894	
20	1,90		10,526	
25	1,92		13,020	
30	1,93		15,544	
40	1,94		20,618	
50	1,94		25,773	
60	1,94		30,927	
75	1,94		38,659	
90	1,94		46,391	
120	1,94		61,855	
150	1,94		77,319	
5	0,010		1,73	2,890
10			1,79	5,586
15		1,82	8,241	
20		1,84	10,869	
25		1,86	13,440	
30		1,87	16,042	
40		1,88	21,276	
50		1,88	26,595	
60		1,90	31,578	
75		1,90	39,473	
90		1,90	47,368	
120		1,92	62,500	
150		1,92	78,125	

Çizelge 3.23'ün devamı

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
5	0,100	1,56	3,205
10		1,64	6,097
15		1,68	8,928
20		1,71	11,695
25		1,72	14,534
30		1,74	17,241
40		1,76	22,727
50		1,78	28,089
60		1,79	33,519
75		1,80	41,666
90		1,82	49,450
120		1,82	65,934
150		1,83	81,967



Şekil 3.14 Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi

3.1.3.1.5 Adsorpsiyon Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit yüzeyinde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi doğal çözelti pH'sında, 400 rpm karıştırma hızında ve 30, 40, 50 ve 60 °C'lerde incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.24 ve 3.25'de verilmiş olup, Şekil 3.15a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan sıcaklık ile kaolinit yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyon hızının azaldığı bulunmuştur.

Çizelge 3.24 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 5×10^{-4} mol/L; pH: 4,50; [I]: 0 mol/L)

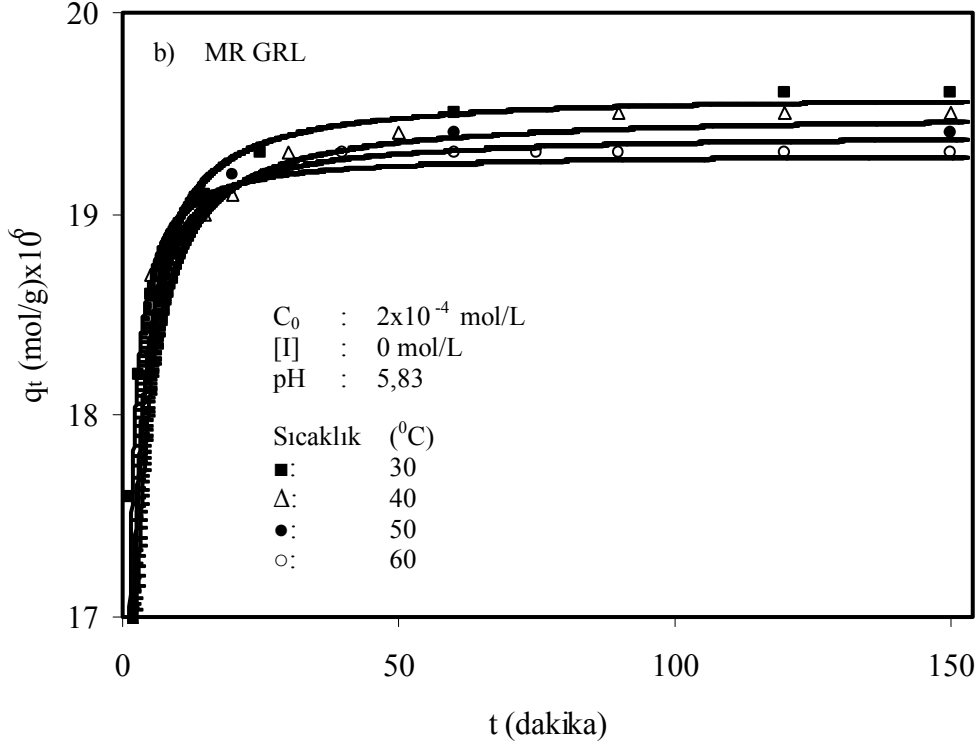
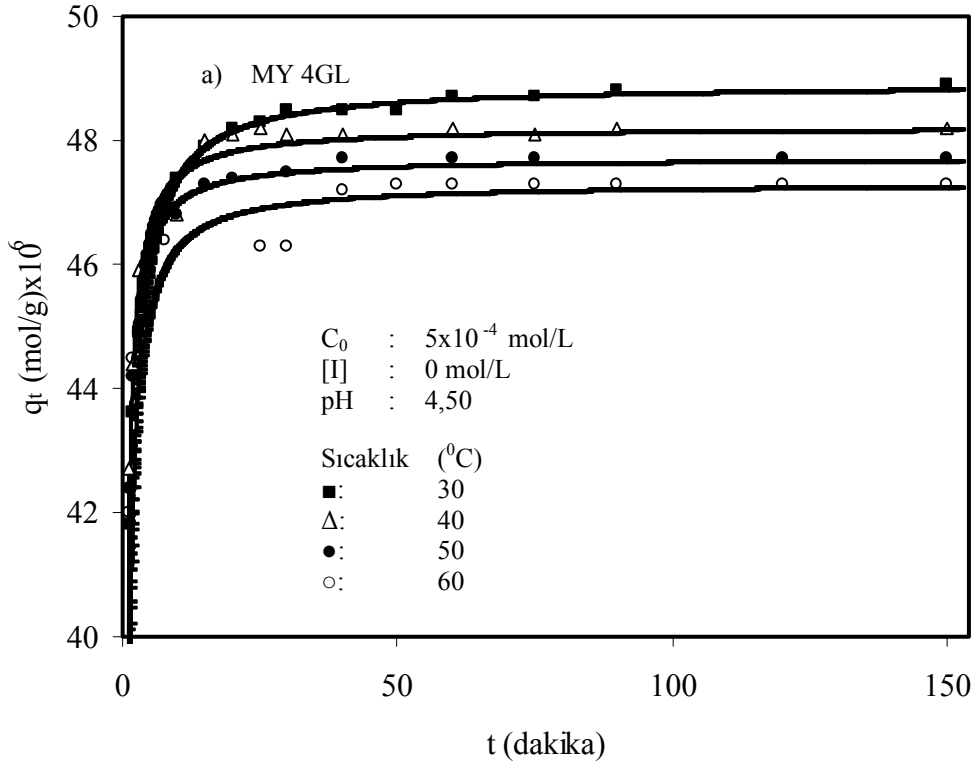
Zaman (dakika)	T (°C)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	30	4,18	0,239
3		4,49	0,668
5		4,61	1,084
7,5		4,68	1,602
10		4,74	2,109
15		4,79	3,131
20		4,82	4,149
25		4,83	5,175
30		4,85	6,185
40		4,85	8,247
50		4,85	10,309
60		4,87	12,320
75		4,87	15,400
90		4,88	18,442
150		4,89	30,674

Çizelge 3.24'ün devamı

Zaman (dakika)	T (⁰ C)	q _t (mol/g) x10 ⁵	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁵
1	40	4,27	0,234
3		4,59	0,653
5		4,55	1,098
7,5		4,69	1,599
10		4,68	2,136
15		4,80	3,125
20		4,81	4,158
25		4,82	5,186
30		4,81	6,237
40		4,81	8,316
60		4,82	12,448
75		4,81	15,592
90		4,82	18,672
150		4,82	31,120
1	50	4,24	0,235
3		4,49	0,668
5		4,63	1,079
7,5		4,70	1,595
10		4,68	2,136
15		4,73	3,171
20		4,74	4,219
30		4,75	6,315
40		4,77	8,385
60		4,77	12,578
75		4,77	15,723
120		4,77	25,157
150		4,77	31,446
1		60	4,20
3	4,49		0,668
5	4,59		1,089
7,5	4,64		1,616
25	4,63		5,399
30	4,63		6,479
40	4,72		8,474
50	4,73		10,570
60	4,73		12,684
75	4,73		15,856
90	4,73		19,027
120	4,73		25,369
150	4,73		31,712

Çizelge 3.25 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'in adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 2×10^{-4} mol/L; pH: 5,83; [I]: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	T ($^{\circ}$ C)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	30	1,76	0,568
3		1,82	1,648
5		1,86	2,688
7,5		1,87	4,010
10		1,89	5,291
15		1,91	7,853
25		1,93	12,953
60		1,95	30,769
120		1,96	61,224
150		1,96	76,530
5		40	1,87
10	1,89		5,291
15	1,90		7,894
20	1,91		10,471
25	1,92		13,020
30	1,93		15,544
50	1,94		25,773
90	1,95		46,153
120	1,95		61,538
150	1,95		76,923
5	50	1,83	2,732
10		1,88	5,319
20		1,92	10,416
30		1,93	15,544
150		1,94	77,319
5	60	1,86	2,688
10		1,88	5,319
15		1,91	7,853
40		1,93	20,725
60		1,93	31,088
75		1,93	38,860
90		1,93	46,632
120		1,93	62,176
150		1,93	77,720



Şekil 3.15 Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

3.1.3.1.6 Adsorpsiyon Hızı Üzerine Asit Aktivasyonunun Etkisi

0,2; 0,4 ve 0,6 M H₂SO₄ ile aktive edilmiş kaolinit örnekleri yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyon hızı 400 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.26 ve 3.27'de verilmiş olup, Şekil 3.16a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan asit aktivasyonu ile kaolinit yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyon hızının azaldığı bulunmuştur.

Çizelge 3.26 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyon hızına asit aktivasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C₀: 5x10⁻⁴ mol/L; pH: 4,50; [I]: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	H ₂ SO ₄ (M)	q _t (mol/g) x10 ⁵	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁵
1	0	4,18	0,239
3		4,49	0,668
5		4,61	1,084
7,5		4,68	1,602
10		4,74	2,109
15		4,79	3,131
20		4,82	4,149
25		4,83	5,175
30		4,85	6,185
40		4,85	8,247
50		4,85	10,309
60		4,87	12,320
75		4,87	15,400
90		4,88	18,442
150		4,89	30,674
1	0,2	3,55	0,281
3		3,93	0,763
5		4,11	1,216
7,5		4,22	1,777
10		4,33	2,309
15		4,45	3,370
20		4,50	4,444
25		4,55	5,494
30		4,60	6,521
40		4,63	8,639
50		4,65	10,752
75		4,67	14,453
90		4,70	19,148
120		4,71	25,477
150		4,71	31,847

Çizelge 3.26'nın devamı,

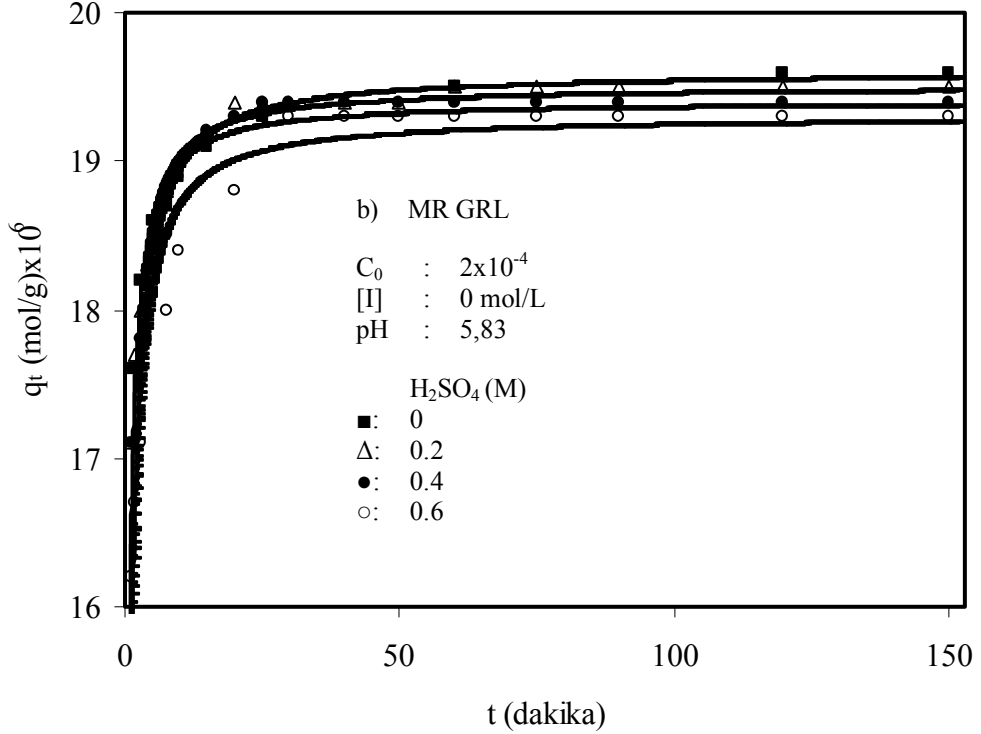
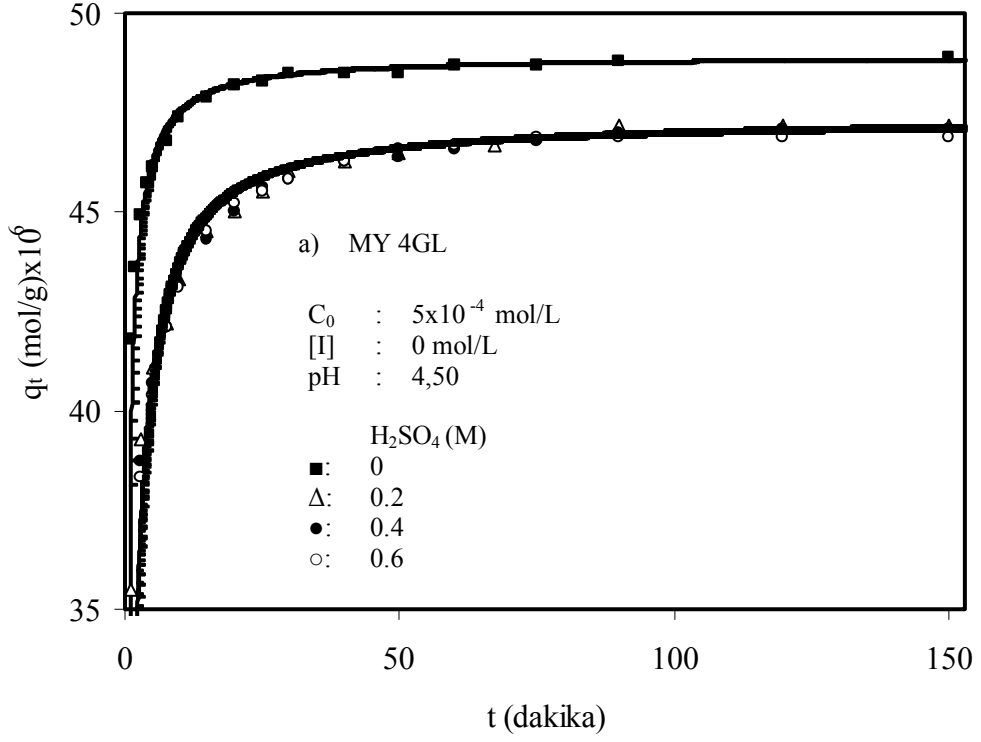
Zaman (dakika)	H ₂ SO ₄ (M)	q _t (mol/g) x10 ⁵	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁵
1	0,4	3,23	0,309
3		3,87	0,775
5		4,07	1,228
7,5		4,21	1,781
10		4,32	2,314
15		4,43	3,386
20		4,50	4,444
25		4,56	5,482
30		4,58	6,550
40		4,63	8,639
50		4,64	10,775
60		4,66	12,875
75		4,68	16,025
90		4,70	19,148
120		4,71	25,477
150		4,71	31,847
1	0,6	3,31	0,302
3		3,83	0,783
5		4,04	1,237
7,5		4,21	1,781
10		4,31	2,320
15		4,45	3,370
20		4,52	4,424
25		4,55	5,494
30		4,58	6,550
40		4,63	8,639
50		4,66	10,729
60		4,67	12,847
75		4,69	15,991
90		4,71	19,108
120		4,73	25,369
150		4,72	31,779

Çizelge 3.27 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyon hızına asit aktivasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 2×10^{-4} mol/L; pH: 5,83; $[I]$: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	H ₂ SO ₄ (M)	q _t (mol/g) $\times 10^5$	t/q _t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	0	1,76	0,568
3		1,82	1,648
5		1,86	2,688
7,5		1,87	4,010
10		1,89	5,291
15		1,91	7,853
25		1,93	12,953
60		1,95	30,769
120		1,96	61,224
150		1,96	76,530
1		0,2	1,71
3	1,80		1,666
5	1,83		2,732
7,5	1,88		3,989
10	1,90		5,263
15	1,92		7,812
20	1,94		10,309
25	1,94		12,886
30	1,94		15,463
40	1,94		20,618
50	1,94		25,773
60	1,95		30,769
75	1,95		38,461
90	1,95		46,153
120	1,95		61,538
150	1,95		76,923
1	0,4		1,71
3		1,78	1,685
5		1,81	2,762
7,5		1,85	4,054
10		1,89	5,291
15		1,92	7,812
20		1,93	10,362
25		1,94	12,886
30		1,94	15,463
40		1,94	20,618
50		1,94	25,773
60		1,94	30,927
75		1,94	38,659
90		1,94	46,391
120		1,94	61,855
150		1,94	77,319

Çizelge 3.27'nin devamı,

Zaman (dakika)	H ₂ SO ₄ (M)	q _t (mol/g) x10 ⁵	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁵
1	0,6	1,62	0,617
3		1,71	1,754
7,5		1,80	4,166
10		1,84	5,434
20		1,88	10,638
25		1,93	12,953
30		1,93	15,544
40		1,93	20,725
50		1,93	25,906
60		1,93	31,088
75		1,93	38,860
90		1,93	46,632
120		1,93	62,176
150		1,93	77,720



Şekil 3.16 Asitle aktive edilmiş kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyon hızı

3.1.3.1.7 Adsorpsiyon Hızı Üzerine Isıl Aktivasyon Etkisi

100, 300, 600 ve 800 °C’de kalsine edilmiş kaolinit örnekleri yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL’nin adsorpsiyon hızı 400 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.28 ve 3.29’de verilmiş olup, Şekil 3.17a ve b’de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan ısıl aktivasyon sıcaklığı ile kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL’nin adsorpsiyon hızının azaldığı bulunmuştur.

Çizelge 3.28 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL’nin adsorpsiyon hızına kalsinasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 5×10^{-4} mol/L; pH: 4,50; [I]: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	100	3,98	0,251
3		4,38	0,684
5		4,52	1,106
7,5		4,65	1,612
10		4,69	2,132
15		4,76	3,151
20		4,79	4,175
25		4,81	5,197
30		4,82	6,224
40		4,82	8,298
50		4,84	10,330
60		4,85	12,371
75		4,85	15,463
90		4,85	18,556
120		4,86	24,691
150	4,86	30,864	
1	300	3,55	0,281
3		3,91	0,767
5		4,04	1,237
7,5		4,19	1,789
10		4,25	2,352
15		4,37	3,432
20		4,43	4,514
25		4,45	5,617
30		4,51	6,651
40		4,56	8,771
50		4,58	10,917
60		4,60	13,043
75		4,64	16,163
90		4,66	19,313
120		4,69	25,586
150	4,72	31,779	

Çizelge 3.28'in devamı,

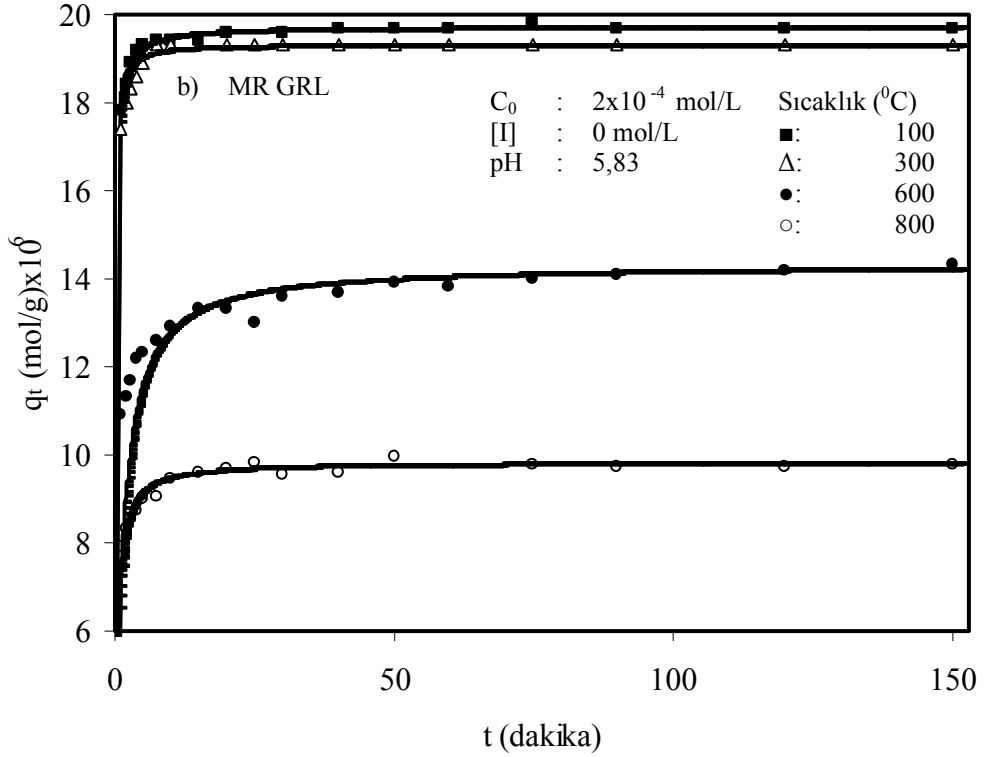
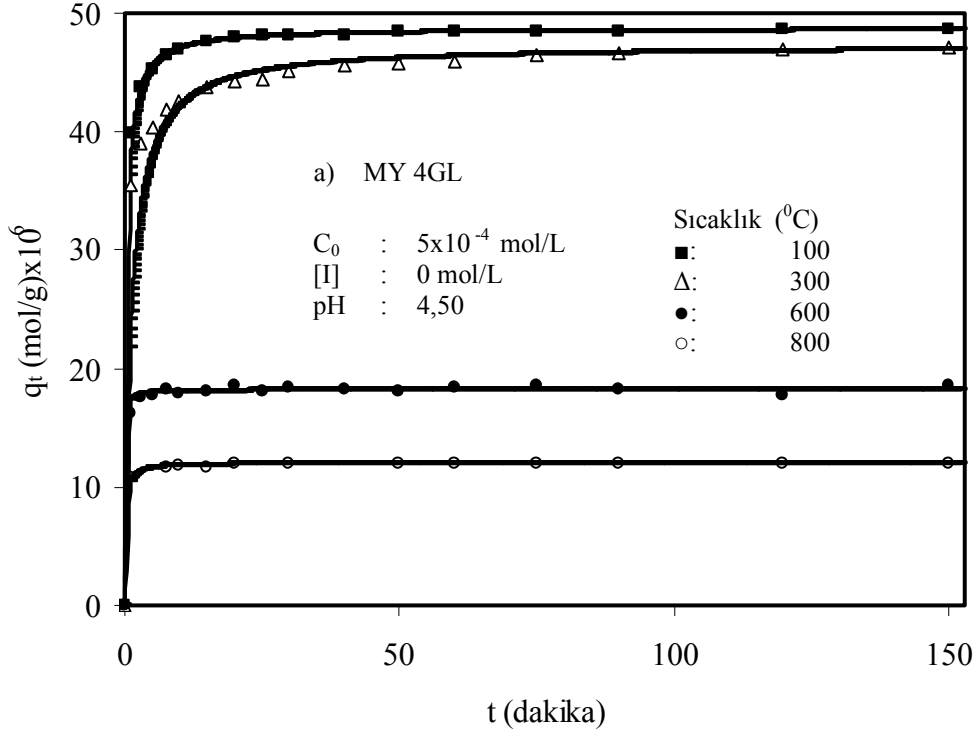
Zaman (dakika)	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	600	1,63	0,613
3		1,76	1,704
5		1,78	2,808
7,5		1,82	4,120
10		1,79	5,586
15		1,81	8,287
20		1,85	10,810
25		1,81	13,812
30		1,84	16,304
40		1,82	21,978
50		1,81	27,624
60		1,84	32,608
75		1,85	40,540
90		1,82	49,450
120		1,77	67,796
150		1,85	81,081
1	800	1,08	0,925
7,5		1,17	6,410
10		1,18	8,474
15		1,17	12,820
20		1,20	16,666
30		1,20	25,000
50		1,20	41,666
60		1,20	50,000
75		1,20	62,500
90		1,20	75,000
120		1,20	100,000
150		1,20	125,000

Çizelge 3.29 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyon hızına kalsinasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 2×10^{-4} mol/L; pH: 5,83; [I]: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	Kalsinasyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	100	1,78	0,561
3		1,89	1,587
5		1,93	2,590
7,5		1,94	3,865
10		1,94	5,154
15		1,94	7,731
20		1,96	10,204
30		1,96	15,306
40		1,97	20,304
50		1,97	25,380
60		1,97	30,456
75		1,98	37,878
90		1,97	45,685
120		1,97	60,913
150		1,97	76,142
1	300	1,74	0,574
3		1,83	1,639
5		1,89	2,645
7,5		1,93	3,886
10		1,93	5,181
20		1,93	10,362
25		1,93	12,953
30		1,93	15,544
40		1,93	20,725
50		1,93	25,906
60		1,93	31,088
75		1,93	38,860
90		1,93	46,632
120		1,93	62,176
150		1,93	77,720

Çizelge 3.29'un devamı,

Zaman (dakika)	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	600	1,09	0,917
3		1,17	2,564
5		1,23	4,005
7,5		1,26	5,952
10		1,29	7,751
15		1,33	11,278
20		1,33	15,037
25		1,30	19,230
30		1,36	22,058
40		1,37	29,197
50		1,39	35,971
60		1,38	43,478
75		1,40	53,571
90		1,41	63,829
120		1,42	84,507
150	1,43	104,895	
1	800	0,79	1,264
3		0,85	3,508
5		0,89	5,567
7,5		0,90	8,305
10		0,94	10,582
15		0,95	15,673
20		0,97	20,618
25		0,98	25,406
30		0,95	31,446
40		0,96	41,666
50		0,99	50,150
75		0,97	76,765
90		0,97	92,307
120		0,97	123,329
150		0,97	153,217



Şekil 3.17 Kaolinit yüzeyinde a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin adsorpsiyon hızına ısıl aktivasyonunun etkisi

3.1.3.2 Anyonik Boyar Maddenin Kaolinit Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği

RB221'in kaolinit yüzeyine adsorpsiyon hızı, farklı karıştırma hızlarında, başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında, pH'larda, iyon şiddetlerinde, sıcaklıklarda, asit/katı oranlarında ve değişik kalsinasyon sıcaklıklarında incelenmiştir.

3.1.3.2.1 Karıştırma Hızının Etkisi

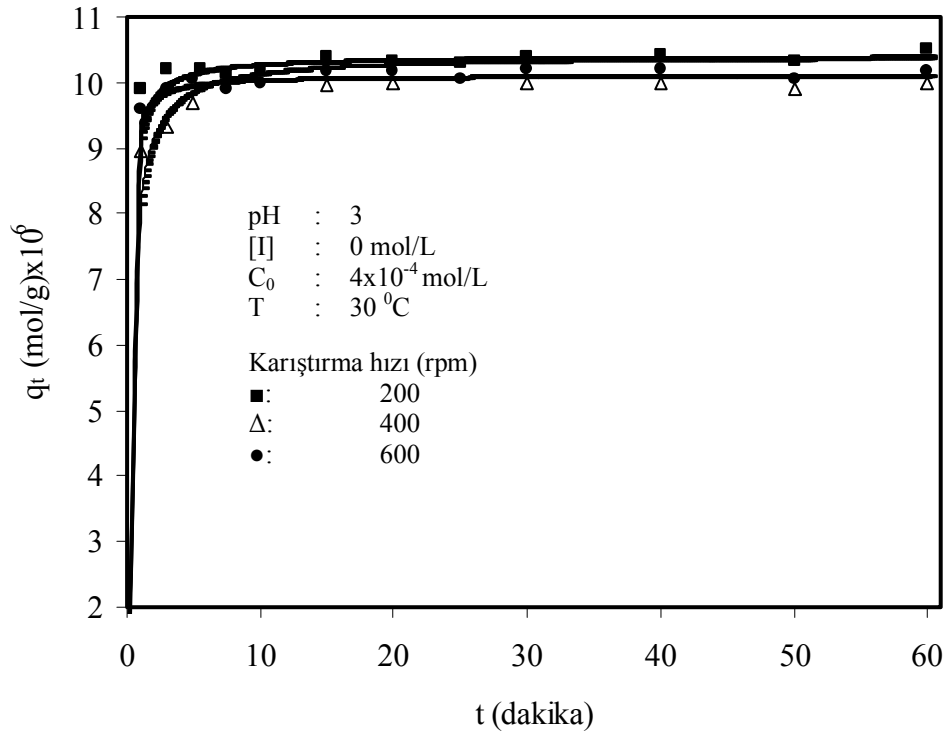
RB221'in kaolinit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi pH 3'de, 30 °C'de ve 4×10^{-4} mol/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda 200, 400 ve 600 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.30'da verilmiş olup, Şekil 3.18'de grafik edilmiştir. Karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon hızında belirgin bir değişimin meydana gelmediği gözlenmiştir.

Çizelge 3.30 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler (C_0 : 4×10^{-4} mol/L; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: 3)

Zaman (dakika)	Karıştırma hızı (rpm)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^5$
1	200	0,99	1,010
3		1,02	2,935
5		1,02	5,381
7,5		1,01	7,396
10		1,02	9,823
15		1,04	14,423
20		1,03	19,342
25		1,03	24,271
30		1,04	28,846
40		1,04	38,387
50		1,03	48,355
60		1,05	57,088
1	400	0,89	1,116
3		0,93	3,215
5		0,97	5,154
7,5		0,97	7,731
10		0,97	10,309
15		0,99	15,075
20		1,00	20,000
30		1,00	30,000
40		1,00	40,000
50		0,99	50,505
60		1,00	60,000

Çizelge 3.30'un devamı,

Zaman (dakika)	Karıştırma hızı (rpm)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	600	0,96	1,041
3		0,99	3,030
5		1,01	4,970
7,5		0,99	7,575
10		1,00	10,000
15		1,02	14,734
20		1,02	19,646
25		1,01	24,850
30		1,02	29,354
40		1,02	39,138
50		1,01	49,701
60		1,02	58,939



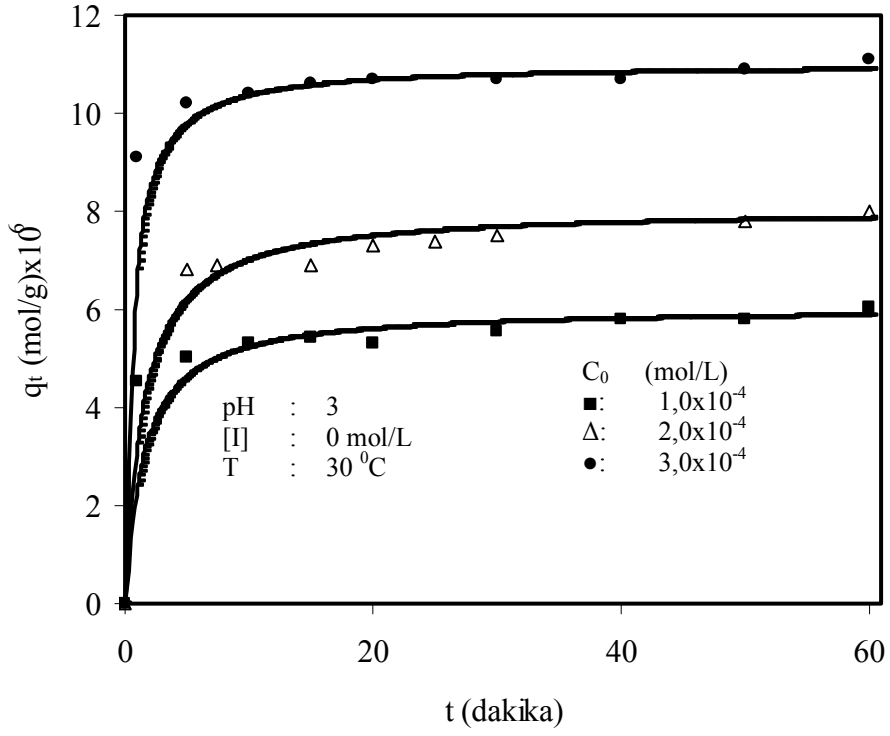
Şekil 3.18 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

3.1.3.2.2 Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

RB221'in kaolinit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi 30 °C'de, pH=3'de ve 400 rpm'de incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.31 verilmiş olup, Şekil 3.19'da grafik edilmiştir. Grafikden görüldüğü gibi kaolinit yüzeyinde artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.31 Kaolinit yüzeyinde RB221 'in adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: 3)

Zaman (dakika)	C _o (mol/L) x10 ⁴	q _t (mol/g) x10 ⁶	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁵
1	1,0	4,54	2,20
5		5,04	9,92
10		5,29	18,90
15		5,41	27,70
20		5,29	37,80
30		5,54	54,20
40		5,79	69,10
50		5,79	86,40
60		6,03	99,50
1		2,0	6,40
5	6,80		7,35
7,5	6,90		10,90
15	6,90		21,70
20	7,30		27,40
25	7,40		33,80
30	7,50		40,00
50	7,80		64,10
60	8,00		75,00
1	3,0		0,91
5		1,02	4,90
10		1,04	9,62
15		1,06	1,42
20		1,07	1,87
30		1,07	2,80
40		1,07	3,74
50		1,09	4,59
60		1,11	5,41



Şekil 3.19 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

3.1.3.2.3 Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH'nın Etkisi

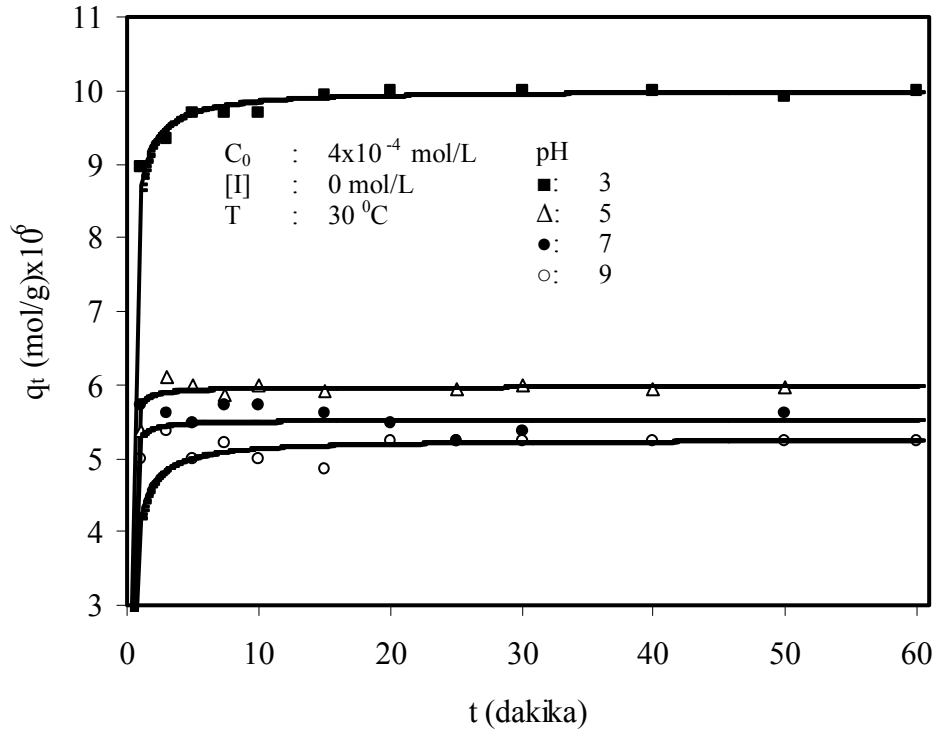
RB221'in kaolinit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon hızı 3, 5, 7 ve 9 başlangıç çözelti pH'larında 30 °C'de ve 400 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.32'de verilmiş olup, Şekil 3.20'de grafik edilmiştir. Çözelti pH'sının artmasıyla adsorpsiyon hızının azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 3.32 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 4×10^{-4} mol/L; T : 30°C ; $[I]$: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	pH	q_t (mol/g) $\times 10^6$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	3	8,96	1,116
3		9,33	3,215
5		9,70	5,154
7,5		9,70	7,731
10		9,70	10,309
15		9,95	15,075
20		10,00	20,000
30		10,00	30,000
40		10,00	40,000
50		9,90	50,505
60		10,00	60,000
1		5	5,36
3	6,10		4,918
5	6,00		8,333
7,5	5,85		12,820
10	5,98		16,722
15	5,90		25,423
25	5,95		42,016
30	5,98		50,167
40	5,94		67,340
50	5,96		83,892
1	7	5,73	1,745
3		5,61	5,347
5		5,48	9,124
7,5		5,73	13,089
10		5,73	17,452
15		5,61	26,737
20		5,48	36,496
25		5,23	47,801
30		5,36	55,970
50		5,61	89,126

Çizelge 3.32'nin devamı,

Zaman (dakika)	pH	q_t (mol/g) $\times 10^6$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	9	4,99	2,004
3		5,36	5,597
5		4,99	10,020
7,5		5,20	14,423
10		4,99	20,040
15		4,86	30,864
20		5,23	38,240
25		5,23	47,801
30		5,23	57,361
40		5,23	76,481
50		5,23	95,602
60		5,23	114,722



Şekil 3.20 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna pH'in etkisi

3.1.3.2.4 İyon Şiddetinin Etkisi

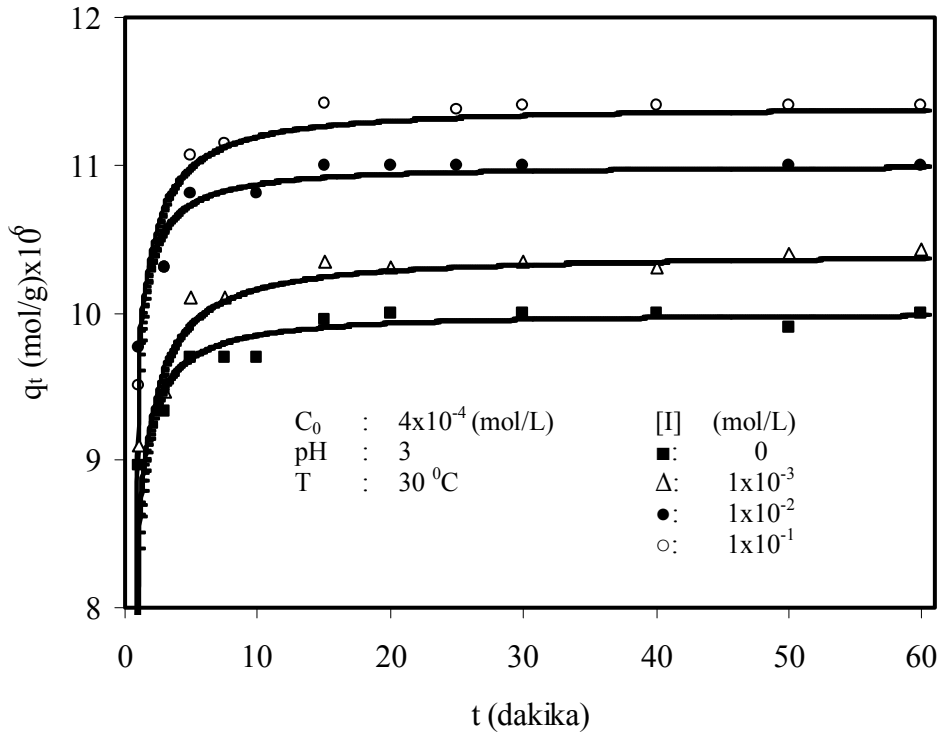
RB221'in kaolinit yüzeyinde adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi 30 °C'de, pH 3'de ve 1×10^{-1} , 1×10^{-2} ve 1×10^{-3} mol/L KCl çözeltileri içerisinde incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.33'de verilmiş olup, Şekil 3.21'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.33 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 4×10^{-4} mol/L; T: 30 °C; pH: 3)

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	q_t (mol/g) $\times 10^6$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	0	8,96	1,116
3		9,33	3,215
5		9,70	5,154
7,5		9,70	7,731
10		9,70	10,309
15		9,95	15,075
20		10,00	20,000
30		10,00	30,000
40		10,00	40,000
50		9,90	50,505
60		10,00	60,000
1		0,001	0,91
3	0,95		3,171
5	1,01		4,950
7,5	1,01		7,425
15	1,03		14,506
20	1,03		19,417
30	1,03		29,013
40	1,03		38,834
50	1,04		48,653
60	1,04		57,526
1	0,01	0,95	1,024
3		1,03	2,912
5		1,08	4,629
10		1,08	9,259
15		1,10	13,636
20		1,10	18,181
25		1,10	22,727
30		1,10	27,272
50		1,10	45,454
60		1,10	54,545

Çizelge 3.33'ün devamı

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	0,1	0,95	1,052
3		1,03	2,912
5		1,11	4,520
7,5		1,12	6,726
15		1,14	13,134
25		1,14	21,987
30		1,14	26,315
40		1,14	35,087
50		1,14	43,859
60		1,14	52,631



Şekil 3.21 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi

3.1.3.2.5 Adsorpsiyon Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi

RB221'in kaolinit yüzeyinde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi pH=3'de, 400 rpm karıştırma hızında ve 30, 40, 50 ve 60 °C'de incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.34'de verilmiş olup, Şekil 3.22'de grafik edilmiştir.

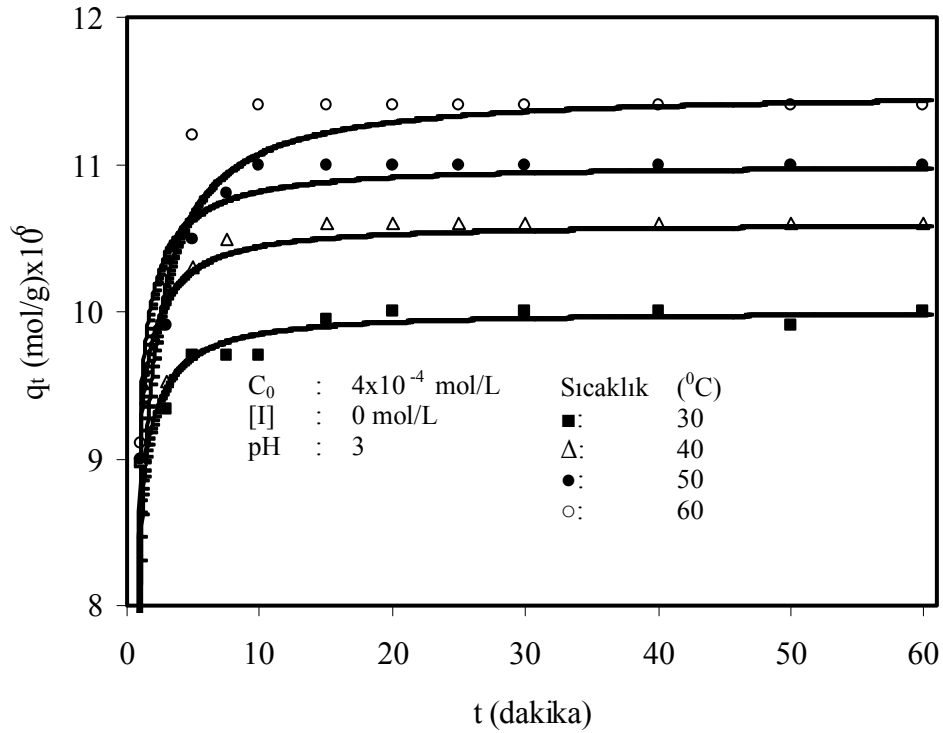
Grafiklerden görüldüğü gibi artan sıcaklık ile kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.34 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 4×10^{-4} mol/L; pH: 5,98; [I]: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	T ($^{\circ}$ C)	q_t (mol/g) $\times 10^6$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	30	8,96	1,116
3		9,33	3,215
5		9,70	5,154
7,5		9,70	7,731
10		9,70	10,309
15		9,95	15,075
20		10,0	20,000
30		10,0	30,000
40		10,0	40,000
50		9,90	50,505
60		10,00	60,000
1		40	9,00
3	9,53		3,147
5	10,30		4,854
7,5	10,50		7,149
15	10,60		14,150
20	10,60		18,867
25	10,60		23,584
30	10,60		28,301
40	10,60		37,735
50	10,60		47,169
60	10,60		56,603
1	50		9,00
3		9,90	3,030
5		10,50	4,766
7,5		10,80	6,944
10		11,00	9,090
15		11,00	13,636
20		11,00	18,181
25		11,00	22,727
30		11,00	27,272
40		11,00	36,363
50		11,00	45,454
60		11,00	54,545

Çizelge 3.34'ün devamı,

Zaman (dakika)	T (°C)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	60	9,10	1,098
5		11,20	4,464
7,5		11,40	6,578
10		11,40	8,771
15		11,40	13,157
20		11,40	17,543
25		11,40	21,929
30		11,40	26,315
40		11,40	35,087
50		11,40	43,859
60		11,40	52,631



Şekil 3.22 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

3.1.3.2.6 Adsorpsiyon Hızı Üzerine Asit Aktivasyonunun Etkisi

0,2; 0,4 ve 0,6 M H_2SO_4 ile aktive edilmiş kaolinit örnekleri yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızı 400 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen

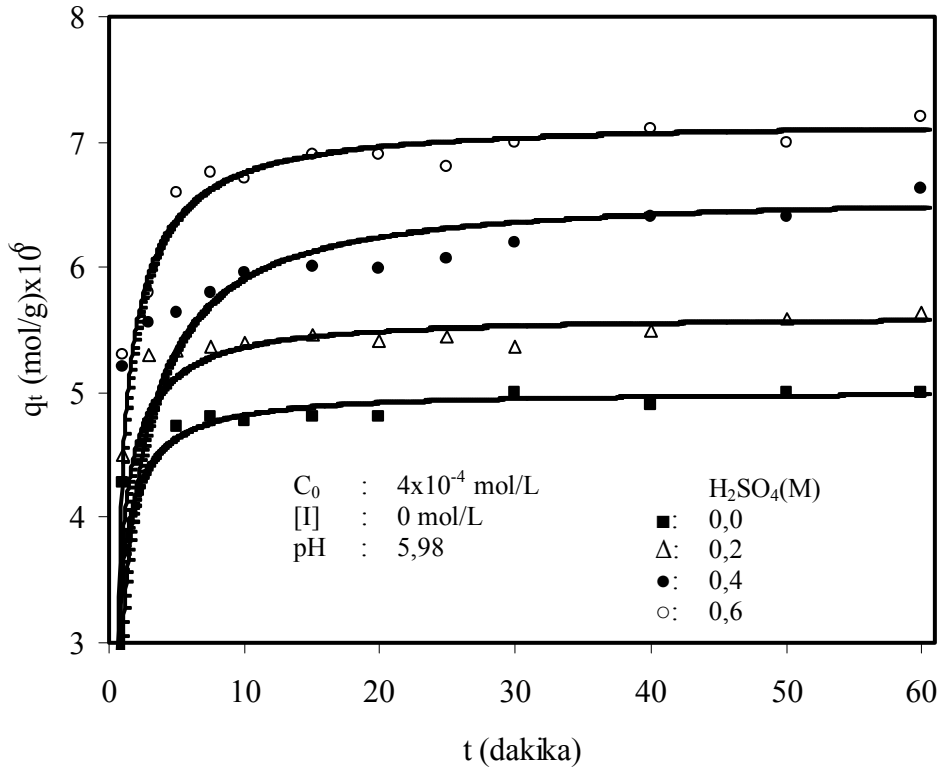
deneysel veriler Çizelge 3.35’de verilmiş olup, Şekil 3.23’de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan asit aktivasyonu ile kaolinit yüzeyinde RB221’in adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.35 Kaolinit yüzeyinde RB221’in adsorpsiyon hızına asit aktivasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 4×10^{-4} mol/L; pH: 5,98; $[I]$: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	H ₂ SO ₄ (M)	q _t (mol/g) x10 ⁶	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁵
1	0	4,27	2,341
3		4,74	6,329
5		4,73	10,570
7,5		4,80	15,625
10		4,78	20,920
15		4,80	31,250
20		4,80	41,666
30		5,00	60,000
40		4,90	81,632
50		5,00	100,000
60		5,00	120,000
1	0,2	4,50	2,222
3		5,30	5,660
5		5,34	9,363
7,5		5,37	13,966
10		5,40	18,518
15		5,46	27,472
20		5,41	36,968
25		5,44	45,955
30		5,37	55,865
40		5,49	72,859
50		5,59	89,445
60	5,63	106,571	
1	0,4	5,20	1,923
3		5,56	5,395
5		5,63	8,880
7,5		5,80	12,931
10		5,95	16,806
15		6,00	25,000
20		5,98	33,444
25		6,07	41,186
30		6,20	48,387
40		6,40	62,500
50		6,41	78,003
60	6,63	90,497	

Çizelge 3.35'in devamı,

Zaman (dakika)	H ₂ SO ₄ (M)	q _t (mol/g) x10 ⁶	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁵
1	0,6	5,30	1,886
3		5,80	3,103
5		6,60	7,575
7,5		6,76	11,094
10		6,70	14,925
15		6,90	21,739
20		6,90	28,985
25		6,80	36,764
30		7,00	42,857
40		7,10	56,338
50		7,00	71,428
60		7,20	83,333



Şekil 3.23 Asitle aktive edilmiş kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızı

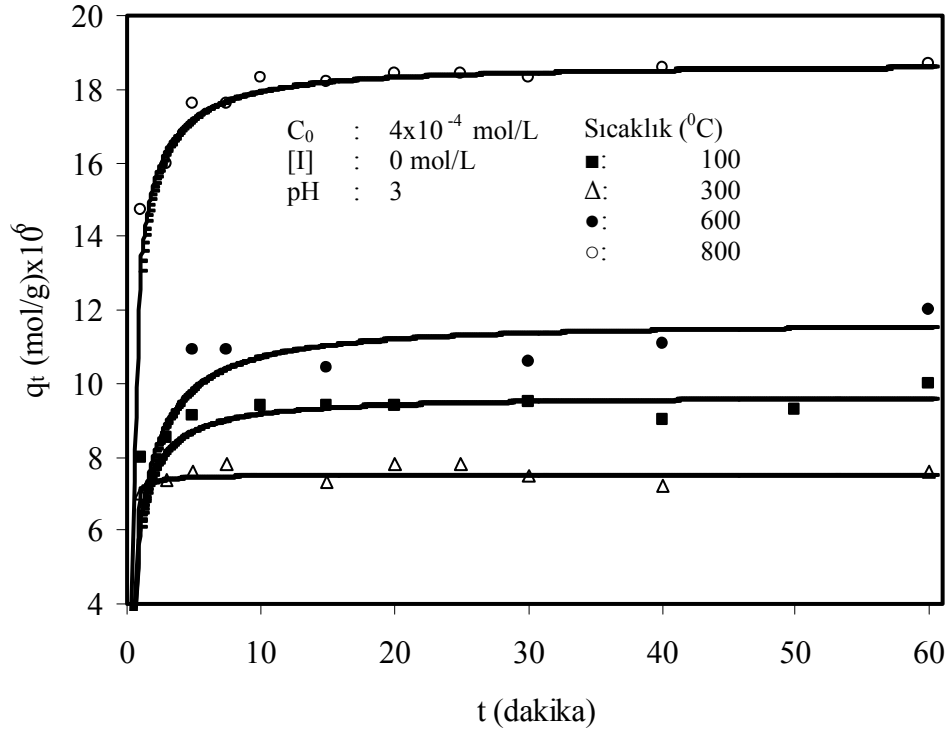
3.1.3.2.7 Adsorpsiyon Hızı Üzerine Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

100, 300, 600 ve 800 °C'de kalsine edilmiş kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızı 400 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen deneysel

veriler Çizelge 3.36’da verilmiş olup, Şekil 3.24’de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan kalsinasyon sıcaklığı ile kaolinit yüzeyinde RB221’in adsorpsiyon hızının 300 °C’ye kadar azaldığı ve daha sonra arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.36 Kaolinit yüzeyinde RB221’in adsorpsiyon hızına kalsinasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; C_0 : 4×10^{-4} mol/L; pH: 3 ve [I]: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	q_t (mol/g) $\times 10^6$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
1	100	8,00	1,250
3		8,50	3,529
5		9,10	5,494
10		9,40	10,638
15		9,40	15,957
20		9,40	21,276
30		9,50	31,578
40		9,00	44,444
50		9,30	53,763
60		10,00	60,000
15	300	7,30	20,547
20		7,80	25,641
25		7,80	32,051
30		7,50	40,000
40		7,20	55,555
60	7,60	78,947	
1	600	11,00	0,909
3		11,20	2,678
5		10,90	4,587
7,5		10,90	6,880
15		10,40	14,423
30		10,60	28,301
40		11,10	36,036
60		12,00	50,000
1	800	14,70	0,680
3		16,00	1,875
5		17,60	2,840
7,5		17,60	4,261
10		18,30	5,464
15		18,20	8,241
20		18,40	10,869
25		18,40	13,586
30		18,30	16,393
40		18,60	21,505
60		18,70	32,085



Şekil 3.24 Kaolinit yüzeyinde RB221 'in adsorpsiyon hızına ısıl aktivasyonunun etkisi

3.2 BOYAR MADDELERİN İLERİ OKSİDASYON METODU İLE GİDERİMİ

Katyonik ve anyonik boyar maddelerin ileri oksidasyon metodu ile giderimi incelenmiştir.

3.2.1 Katyonik Boyar Maddelerin İleri Oksidasyon Metodu İle Giderimi

MY 4GL ve MR GRL'nin ileri oksidasyon metodu ile giderimine H_2O_2 konsantrasyonu, boyar madde konsantrasyonu, katalizör ve pH'nın etkisi incelenmiştir.

3.2.1.1 H_2O_2 Konsantrasyonunun Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin ileri oksidasyon metodu ile boya giderim hızına H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi $25\ ^\circ C$ 'de ve doğal çözelti pH'sında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.37 ve 3.38'de verilmiş olup, Şekil 3.25a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan H_2O_2 miktarı ile MY 4GL ve MR GRL'nin giderim hızının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.37 İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL'nin giderim hızına H_2O_2 konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (C_0 : 4×10^{-5} mol/L; pH: 4,50; V: 500 mL)

Zaman (dakika)	H_2O_2 (mM)	C_e (mol/L) $\times 10^5$	C_e/C_0 $\times 10^1$
5	0	3,72	9,310
10		3,65	9,210
15		3,54	8,850
20		3,46	8,660
25		3,36	8,410
30		3,24	8,110
40		3,05	7,630
50		2,82	7,060
60		2,60	6,500

Çizelge 3.37'in devamı,

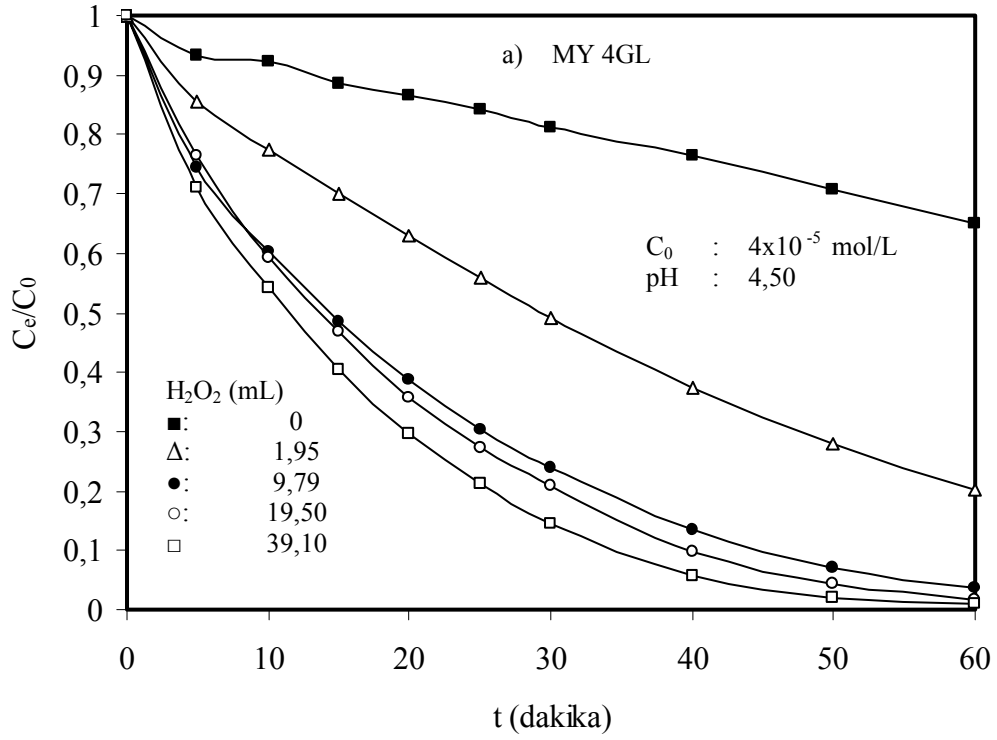
Zaman (dakika)	H ₂ O ₂ (mM)	C _e (mol/L) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	1,95	3,42	8,560
10		3,10	7,750
15		2,79	6,990
20		2,51	6,280
25		2,23	5,580
30		1,97	4,930
40		1,50	3,750
50		1,11	2,790
60		0,80	2,020
5		9,79	2,97
10	2,41		6,020
15	1,94		4,850
20	1,54		3,860
25	1,21		3,040
30	0,95		2,380
40	0,54		1,360
50	0,28		0,719
60	0,15		0,376
5	19,5		3,05
10		2,37	5,940
15		1,87	4,670
20		1,43	3,570
25		1,09	2,730
30		0,83	2,090
40		0,38	0,967
50		0,17	0,431
60		0,07	0,184
5		39,1	2,84
10	2,16		5,410
15	1,62		4,050
20	1,18		2,950
25	0,84		2,120
30	0,58		1,460
40	0,23		0,582
50	0,08		0,211
60	0,04		0,101

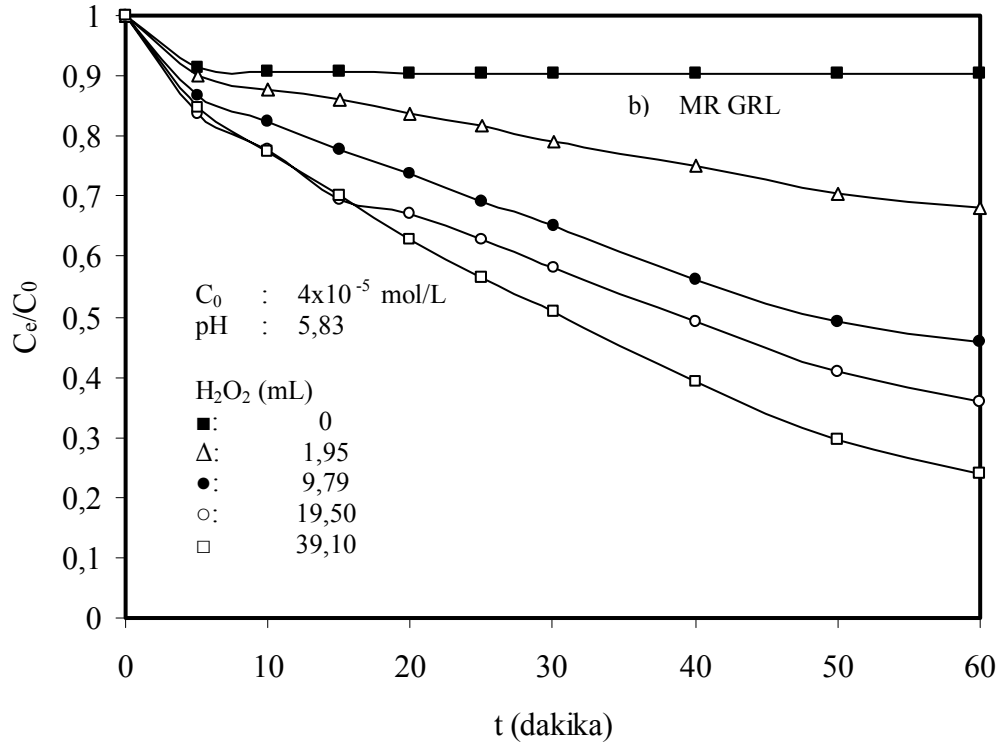
Çizelge 3.38 İleri oksidasyon metodu ile MR GRL'nin giderim hızına H₂O₂ konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (C₀: 4x10⁻⁵ mol/L; pH: 5,83 ve V: 500 mL)

Zaman (dakika)	H ₂ O ₂ (mM)	C _e (mol/L) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	0	3,64	9,120
10		3,62	9,070
15		3,62	9,070
20		3,62	9,055
25		3,62	9,055
30		3,62	9,055
40		3,62	9,055
50		3,61	9,053
60		3,61	9,052
5		1,95	3,60
10	3,51		8,780
15	3,43		8,590
20	3,34		8,370
25	3,27		8,180
30	3,17		7,920
40	3,00		7,520
50	2,82		7,050
60	2,63		6,590
5	9,79		3,47
10		3,30	8,250
15		3,11	7,790
20		2,94	7,360
25		2,76	6,910
30		2,60	6,520
40		2,24	5,620
50		1,96	4,910
60		1,76	4,410
5		19,5	3,34
10	3,10		7,760
15	2,77		6,930
20	2,68		6,710
25	2,51		6,290
30	2,33		5,830
40	1,96		4,910
50	1,64		4,100
60	1,25		3,140

Çizelge 3.38'in devamı,

Zaman (dakika)	H ₂ O ₂ (mM)	C _e (mol/L) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	39,1	3,38	8,450
10		3,09	7,740
15		2,80	7,010
20		2,51	6,280
25		2,25	5,640
30		2,03	5,080
40		1,56	3,908
50		1,18	2,950
60		0,84	2,400





Şekil 3.25 İleri oksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına H_2O_2 konsantrasyonunun etkisini

3.2.1.2 Değişik Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

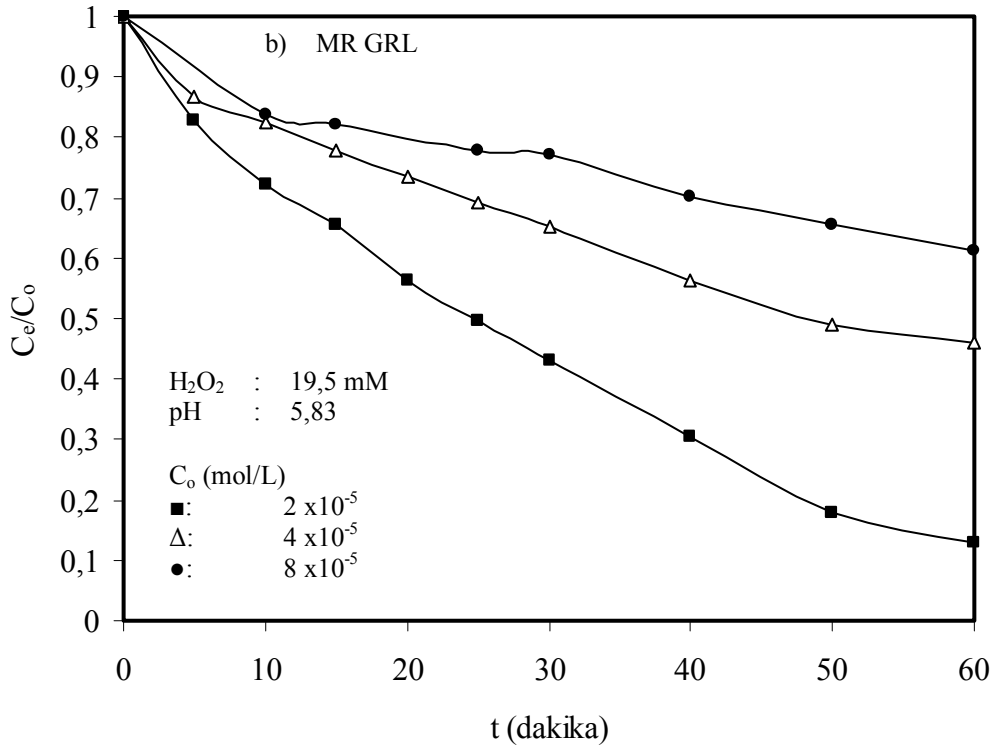
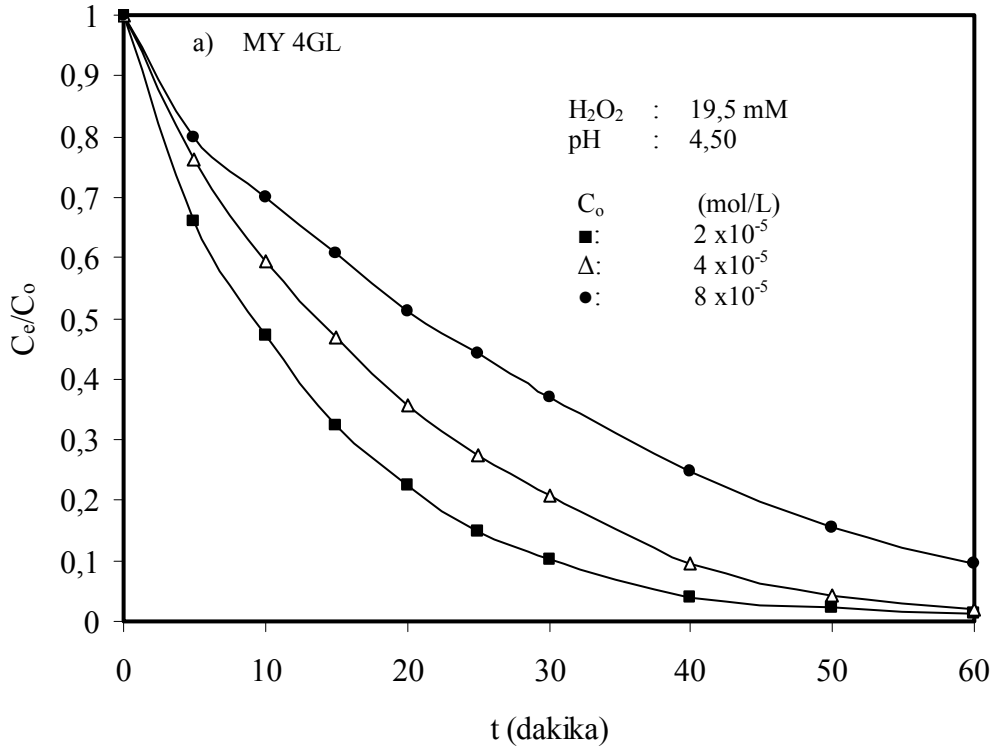
MY 4GL ve MR GRL'nin ileri oksidasyon metodu ile renk giderim hızına boyar madde konsantrasyonunun etkisi $25^{\circ}C$ 'de ve doğal çözelti pH'sında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.39 ve 3.40'da verilmiş olup, Şekil 3.26a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan başlangıç konsantrasyonu ile MY 4GL ve MR GRL'nin renk giderim hızının azaldığı bulunmuştur..

Çizelge 3.39 İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına boyar madde konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (H₂O₂: 19,5 mM; pH: 4,50; V: 500 mL)

Zaman (dakika)	C ₀ (mol/L) x10 ⁵	C _e (mol/L) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	2	1,32	6,600
10		0,94	4,730
15		0,65	3,250
20		0,45	2,260
25		0,29	1,490
30		0,20	1,020
40		0,07	0,395
50		0,07	0,395
60		0,07	0,395
5		4	3,05
10	2,37		5,940
15	1,87		4,670
20	1,43		3,570
25	1,09		2,730
30	0,83		2,090
40	0,38		0,967
50	0,17		0,431
60	0,07		0,184
5	8		6,38
10		5,85	7,310
15		4,85	6,060
20		4,09	5,120
25		3,54	4,430
30		2,96	3,710
40		1,96	2,460
50		1,23	1,540
60		0,76	0,957

Çizelge 3.40 İleri oksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (H₂O₂: 19,5 mM; pH: 5,83 ve V: 500 mL)

Zaman (dakika)	C ₀ (mol/L) x10 ⁵	C _e (mol/L) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	2	1,65	8,280
10		1,44	7,220
15		1,31	6,570
20		1,12	5,640
25		0,99	4,970
30		0,85	4,290
40		0,60	3,030
50		0,40	1,800
60		0,24	1,290
5		4	3,34
10	3,10		7,760
15	2,77		6,930
20	2,68		6,710
25	2,51		6,290
30	2,33		5,830
40	1,96		4,910
50	1,64		4,100
60	1,25		3,140
10	8		5,03
15		4,92	8,210
25		4,67	7,790
30		4,62	7,710
40		4,21	7,020
50		3,94	6,570
60		3,67	6,110



Şekil 3.26 İleri oksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına boyar madde konsantrasyonunun etkisi

3.2.1.3 Katalizörün Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin ileri oksidasyon metodu ile renk giderim hızına katalizörün etkisi 25 °C'de ve doğal çözelti pH'sında ortalama farklı miktarlarda TiO₂ ilave edilerek incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.41 ve 3.42'da verilmiş olup, Şekil 3.27a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan katalizör miktarı ile MY 4GL ve MR GRL'nin giderim hızının arttığı bulundu.

Çizelge 3.41 İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına katalizör etkisini gösteren deneysel veriler (H₂O₂: 19,5 mM ; pH: 4,50; C₀: 4x10⁻⁵ mol/L; V: 500 mL)

Zaman (dakika)	TiO ₂ (g/500 mL)	C _e (mol/L) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	0	3,05	7,640
10		2,37	5,940
15		1,87	4,670
20		1,43	3,570
25		1,09	2,730
30		0,83	2,090
40		0,38	0,967
50		0,17	0,431
60		0,07	0,184
5		0,0062	3,06
10	1,96		4,920
15	1,49		3,740
20	1,16		2,900
25	0,76		1,910
30	0,45		1,130
40	0,10		0,266
50	0,02		0,060
60	0,02		0,060
5	0,0125		3,00
10		2,23	5,580
15		1,73	4,340
20		1,23	3,090
25		0,84	2,120
30		0,51	1,290
40		0,12	0,321
50		0,04	0,115
60		0,02	0,053

Çizelge 3.41'in devamı,

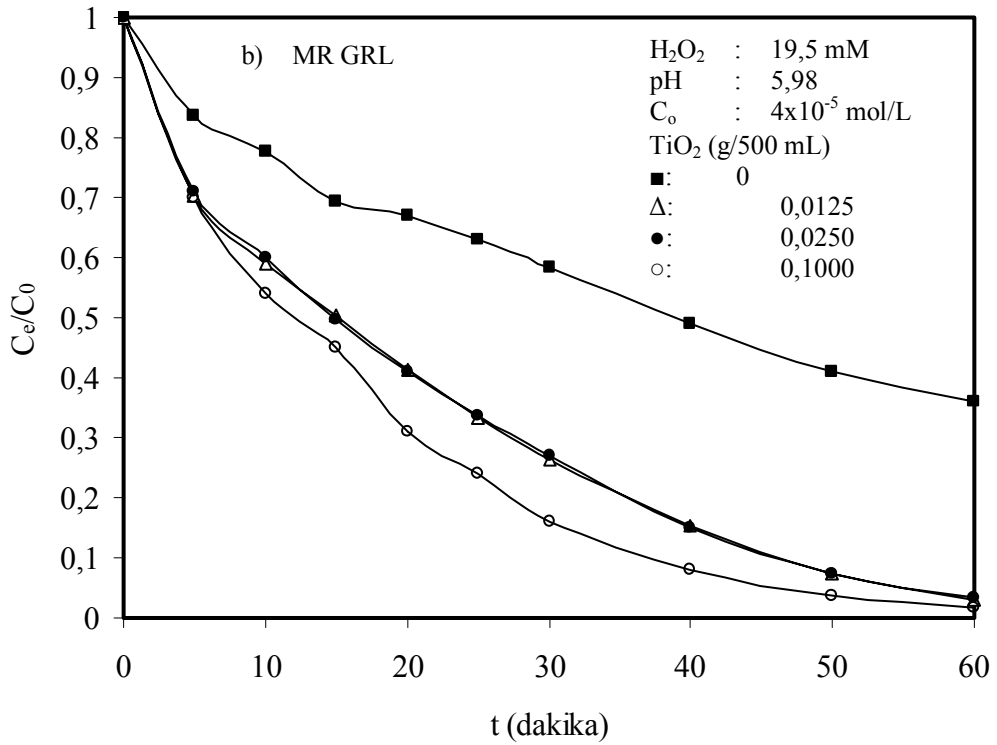
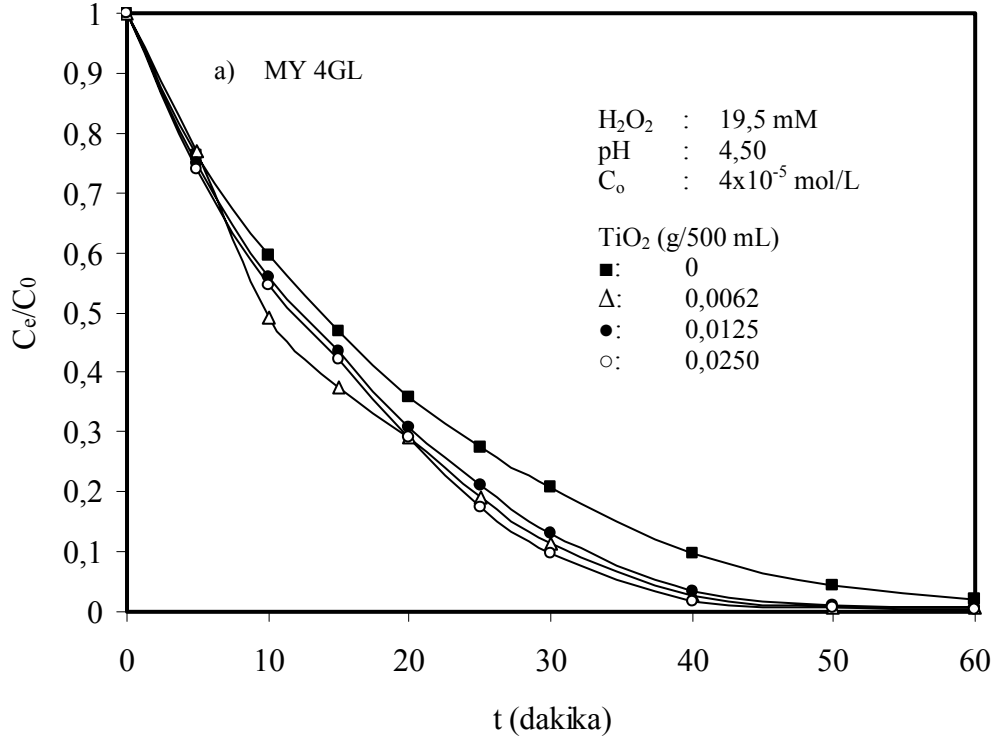
Zaman (dakika)	TiO ₂ (g/500 mL)	C _e (mol/L) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	0,025	3,49	8,720
10		2,27	5,690
15		1,74	4,360
20		1,16	2,910
25		0,69	1,730
30		0,38	0,967
40		0,06	0,170
50		0,02	0,053
60		0,001	0,019

Çizelge 3.42 İleri oksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına katalizörün etkisini gösteren deneysel veriler (H₂O₂: 19,5 mM ; pH: 5,83; C₀: 4x10⁻⁵ mol/L; V: 500 mL)

Zaman (dakika)	TiO ₂ (g/500 mL)	C _e (mol/g) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	0	3,34	8,360
10		3,10	7,760
15		2,77	6,930
20		2,68	6,710
25		2,51	6,290
30		2,33	5,830
40		1,96	4,910
50		1,64	4,100
60		1,25	3,140
5		0,0125	2,81
10	2,36		5,900
15	2,01		5,020
20	1,65		4,130
25	1,34		3,350
30	1,06		2,650
40	0,61		1,540
50	0,29		0,748
60	0,11		0,297

Çizelge 3.42'in devamı,

Zaman (dakika)	TiO ₂ (g/500 mL)	C _e (mol/g) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	0,0250	2,83	7,098
10		2,40	6,000
15		1,99	4,980
20		1,63	4,090
25		1,35	3,370
30		1,07	2,690
40		0,59	1,490
50		0,29	0,733
60		0,13	0,343
5		0,1000	4,22
10	3,28		5,400
15	2,71		4,500
20	1,87		3,100
25	1,46		2,400
30	0,97		1,600
40	0,48		0,800
50	0,23		0,380
60	0,09		0,160



Şekil 3.27 İleri oksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına katalizörün etkisi

3.2.1.4 pH'nin Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin ileri oksidasyon metodu ile renk giderim hızına pH'nin etkisi 25 °C'de, 4×10^{-5} mol/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda incelendi. Elde edilen veriler, Çizelge 3.43 ve 3.44'de verilmiş olup, Şekil 3.28a ve b'de grafik edilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi artan pH ile her iki boyar maddenin renk giderim hızında önemli bir değişimin meydana gelmediği bulundu.

Çizelge 3.43 İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına pH'nin etkisini gösteren deneysel veriler (H_2O_2 : 19,5 mM ; C_0 : 4×10^{-5} mol/L; V: 500 mL)

Zaman (dakika)	pH	C_e (mol/L) $\times 10^5$	C_e/C_0 $\times 10^1$
5	3	3,01	7,540
10		2,52	6,310
15		2,05	5,120
20		1,63	4,090
25		1,30	3,260
30		0,96	2,420
40		0,50	1,260
50		0,23	0,582
60		0,10	0,252
5		5	2,65
10	2,01		5,040
15	1,52		3,810
20	1,13		2,830
25	0,82		2,050
30	0,57		1,430
40	0,26		0,650
50	0,11		0,280
60	0,51		0,129
5	7		2,74
10		2,11	5,290
15		1,68	4,220
20		1,32	3,300
25		1,02	2,570
30		0,77	1,940
40		0,41	1,030
50		0,19	0,486
60		0,09	0,220

Çizelge 3.43'ün devamı,

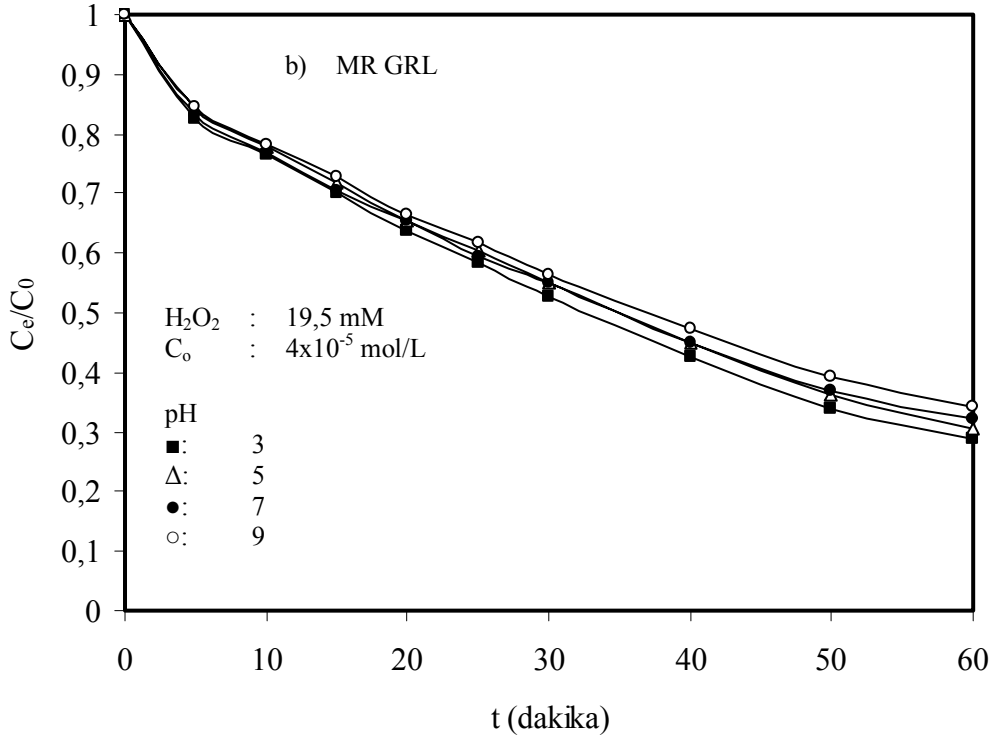
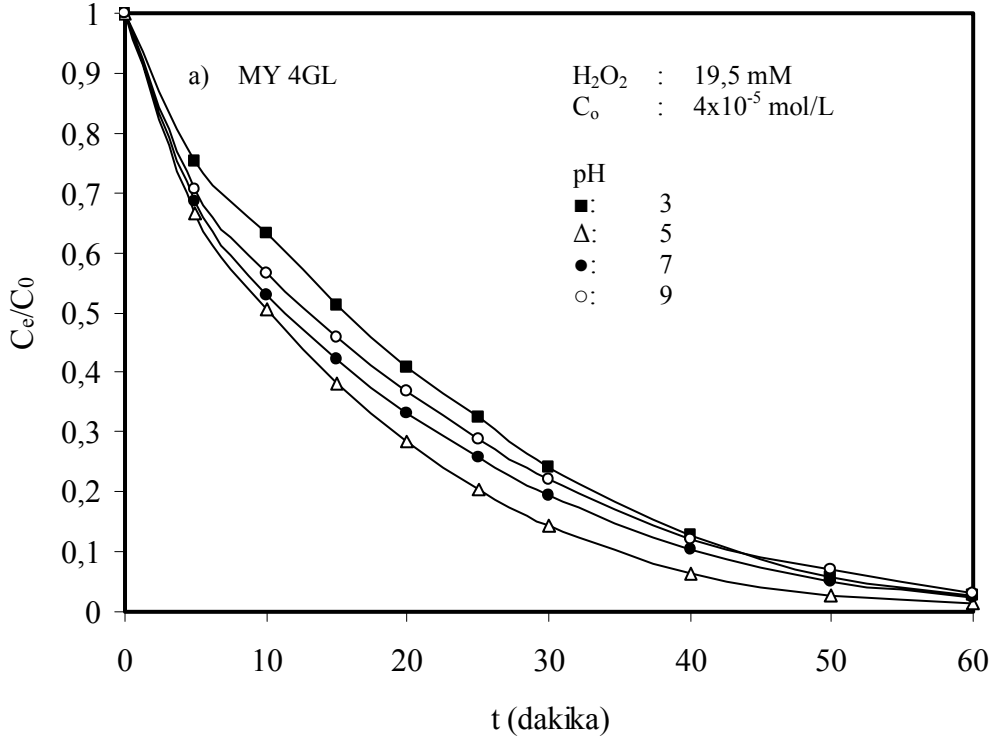
Zaman (dakika)	pH	C_e (mol/L) $\times 10^5$	C_e/C_0 $\times 10^1$
5	9	2,82	7,060
10		2,26	5,660
15		1,83	4,590
20		1,47	3,680
25		1,15	2,870
30		0,88	2,210
40		0,49	1,220
50		0,28	0,719
60		0,12	0,307

Çizelge 3.44 İleri oksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (H_2O_2 : 19,5 mM ; C_0 : 4×10^{-5} mol/L; V: 500 mL)

Zaman (dakika)	pH	C_e (mol/L) $\times 10^5$	C_e/C_0 $\times 10^1$
5	3	3,30	8,250
10		3,05	7,640
15		2,80	7,010
20		2,55	6,380
25		2,33	5,830
30		2,11	5,280
40		1,70	4,260
50		1,36	3,400
60		1,07	2,680
5		5	3,36
10	3,11		7,790
15	2,87		7,170
20	2,62		6,550
25	2,41		6,030
30	2,20		5,510
40	1,80		4,500
50	1,45		3,640
60	1,16		2,900

Çizelge 3.44'ün devamı,

Zaman (dakika)	pH	C_e (mol/L) $\times 10^5$	C_e/C_0 $\times 10^1$
5	7	3,33	8,330
10		3,07	7,690
15		2,82	7,050
20		2,61	6,530
25		2,38	5,950
30		2,20	5,500
40		1,80	4,510
50		1,47	3,680
60		1,18	2,960
5		9	3,38
10	3,13		7,830
15	2,90		7,270
20	2,66		6,660
25	2,47		6,190
30	2,26		5,650
40	1,89		4,730
50	1,57		3,940
60	1,27		3,190



Şekil 3.28 İleri oksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına pH'nın etkisi

3.2.2 Anyonik Boyar Maddenin İleri Oksidasyon Metodu İle Giderimi

3.2.2.1 H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

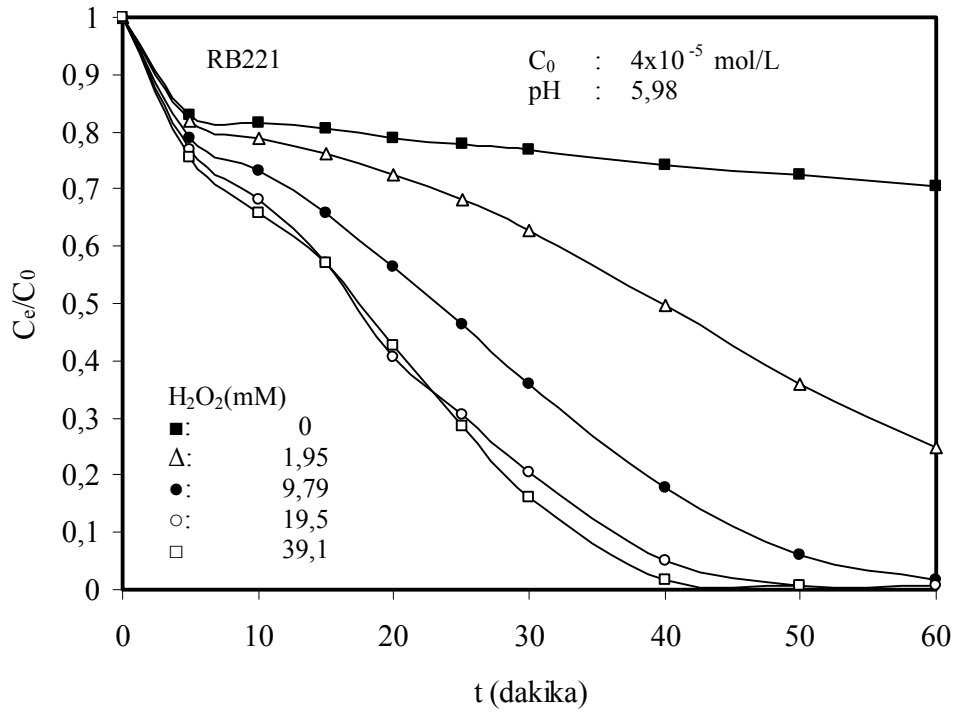
RB221'in ileri oksidasyon metodu ile renk giderim hızına H₂O₂ konsantrasyonu etkisi 25 °C'de ve doğal çözelti pH'sında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.45'de verilmiş olup, Şekil 3.29'da grafik edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi artan H₂O₂ miktarı ile renk giderim hızı artmıştır.

Çizelge 3.45 İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına H₂O₂ konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (C₀: 4x10⁻⁵ mol/L; pH: 5,98; V: 500 mL)

Zaman (dakika)	H ₂ O ₂ (mM)	C _e (mol/L) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	0	3,32	8,300
10		3,27	8,170
15		3,22	8,050
20		3,15	7,870
25		3,12	7,800
30		3,07	7,670
40		2,97	7,420
50		2,90	7,250
60		2,82	7,050
5		1,95	3,27
10	3,15		7,870
15	3,05		7,620
20	2,90		7,250
25	2,72		6,820
30	2,50		6,260
40	1,98		4,960
50	1,43		3,590
60	0,99		2,470
5	9,79		3,15
10		2,92	7,310
15		2,62	6,570
20		2,25	5,640
25		1,85	4,640
30		1,43	3,590
40		0,71	1,790
50		0,24	0,610
60		0,07	0,180

Çizelge 3.45'in devamı,

Zaman (dakika)	H ₂ O ₂ (mM)	C _e (mol/L) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	19,5	3,07	7,670
10		2,72	6,800
15		2,28	5,700
20		1,63	4,070
25		1,23	3,070
30		0,81	2,040
40		0,19	0,490
50		0,02	0,055
60		0,02	0,055
5		39,1	3,02
10	2,62		6,570
15	2,28		5,700
20	1,71		4,270
25	1,13		2,840
30	0,64		1,600
40	0,07		0,180
50	0,02		0,055
60	0,02		0,055



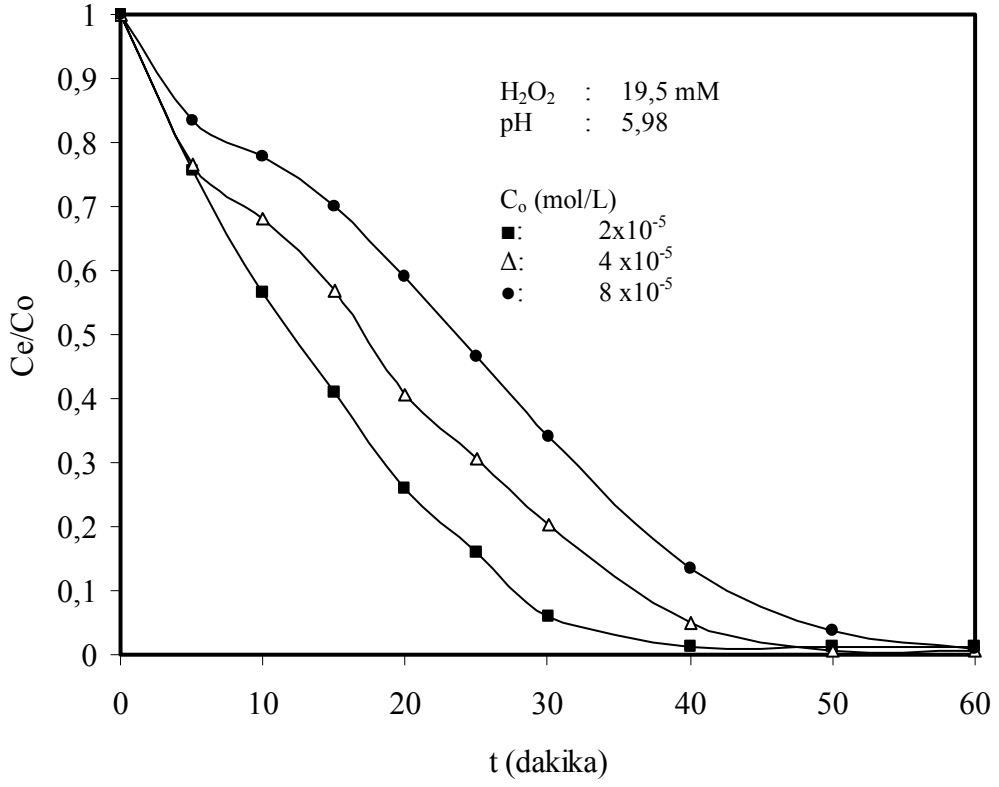
Şekil 3.29 İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

3.2.2.2 RB221 Konsantrasyonunun Etkisini

RB221'in ileri oksidasyon metodu ile renk giderim hızına konsantrasyonunun etkisi 25 °C'de ve doğal çözelti pH'sında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.46'de verilmiş olup, Şekil 3.30'de grafik edilmiştir. Grafikden görüldüğü gibi RB221'in artan konsantrasyonu ile renk giderim hızının azaldığı bulunmuştur.

Çizelge 3.46 İleri oksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel veriler (H₂O₂: 19,5 mM; pH: 5,98; V: 500 mL)

Zaman (dakika)	C ₀ (mol/L) x10 ⁵	C _e (mol/L) x10 ⁵	C _e /C ₀ x10 ¹
5	2	1,51	7,550
10		1,13	5,650
15		0,81	4,080
20		0,51	2,590
25		0,32	1,600
30		0,12	0,600
40		0,02	0,111
50		0,02	0,111
60		0,02	0,111
5		4	3,07
10	2,72		6,800
15	2,28		5,700
20	1,63		4,070
25	1,23		3,070
30	0,81		2,040
40	0,19		0,490
50	0,02		0,055
60	0,02		0,055
5	8		6,67
10		6,23	7,780
15		5,60	7,010
20		4,74	5,920
25		3,72	4,650
30		2,72	3,410
40		1,06	1,330
50		0,29	0,369
60		0,07	0,090



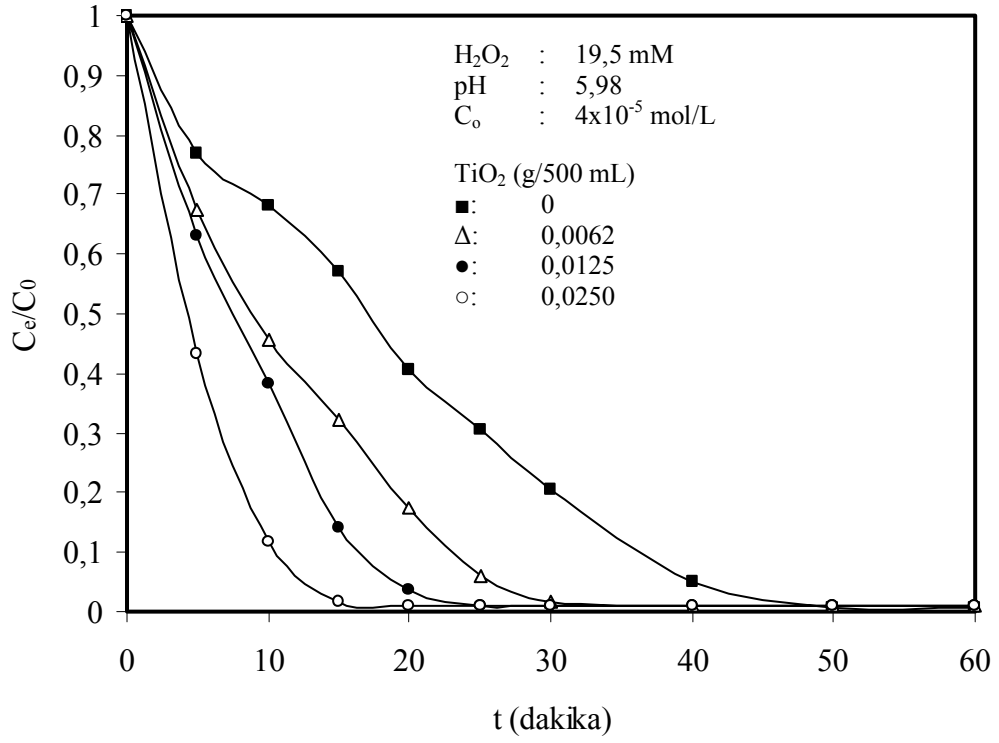
Şekil 3.30 İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına konsantrasyonun etkisi

3.2.2.3 Katalizörün Etkisi

RB221'in ileri oksidasyon metodu ile renk giderim hızına katalizörün etkisi 25 °C'de ve doğal çözelti pH'sında farklı miktarlarda TiO_2 ilave edilerek incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.47'de verilmiş olup, Şekil 3.31'de grafik edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi artan katalizör konsantrasyonu ile renk giderim hızı artmıştır.

Çizelge 3.47 İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına katalizörün etkisini gösteren deneysel veriler (H_2O_2 : 19,5mM ; pH: 5,98; C_0 : 4×10^{-5} mol/L; V: 500 mL)

Zaman (dakika)	TiO ₂ (g/500 mL)	C _e (mol/L) $\times 10^5$	C _e /C ₀ $\times 10^1$
5	0	3,07	7,670
10		2,72	6,800
15		2,28	5,700
20		1,63	4,070
25		1,23	3,070
30		0,81	2,040
40		0,19	0,490
50		0,02	0,055
60		0,02	0,055
5		0,0062	2,70
10	1,83		4,580
15	1,28		3,220
20	0,69		1,730
25	0,24		0,614
30	0,07		0,180
40	0,02		0,111
50	0,02		0,111
60	0,02		0,111
5	0,0125		2,53
10		1,53	3,840
15		0,56	1,420
20		0,14	0,366
25		0,02	0,111
30		0,02	0,111
40		0,02	0,111
50		0,02	0,111
60		0,02	0,111
5		0,0250	1,73
10	0,46		1,170
15	0,07		0,180
20	0,02		0,111
25	0,02		0,111
30	0,02		0,111
40	0,02		0,111
50	0,02		0,111
60	0,02		0,111



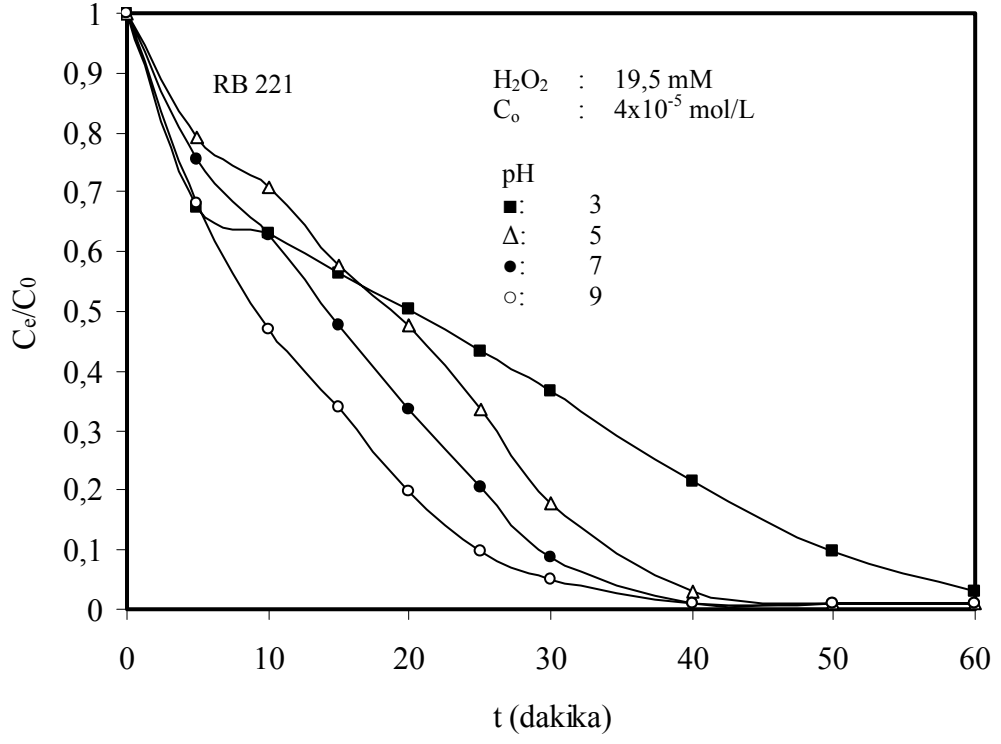
Şekil 3.31 İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına katalizörün etkisi

3.2.2.4 pH'nın Etkisi

RB221'in ileri oksidasyon metodu ile giderim hızına pH'nın etkisi 25 °C'de, 4×10^{-5} mol/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda ve pH 3, 5, 7 ve 9'da incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.48'de verilmiş olup, Şekil 3.32'de grafik edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi artan pH ile renk giderim hızının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.48 İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına pH' nın etkisini gösteren deneysel veriler (H_2O_2 : 19,5mM ; C_0 : 4×10^{-5} mol/L; V: 500 mL)

Zaman (dakika)	pH	C_e (mol/L) $\times 10^5$	C_e/C_0 $\times 10^1$
5	3	2,70	6,760
10		2,53	6,320
15		2,25	5,640
20		2,00	5,020
25		1,73	4,330
30		1,46	3,650
40		0,86	2,160
50		0,39	0,987
60		0,12	0,304
5		5	3,17
10	2,82		7,070
15	2,30		5,760
20	1,90		4,770
25	1,33		3,340
30	0,71		1,790
40	0,12		0,304
50	0,02		0,111
60	0,02		0,111
5	7		3,02
10		2,50	6,260
15		1,90	4,770
20		1,33	3,340
25		0,81	2,040
30		0,34	0,860
40		0,02	0,111
50		0,02	0,111
60		0,02	0,111
5		9	2,72
10	1,88		4,710
15	1,36		3,400
20	0,79		1,980
25	0,39		0,987
30	0,19		0,490
40	0,02		0,111
50	0,02		0,111
60	0,02		0,111



Şekil 3.32 İleri oksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına pH'nın etkisi

3.3. ELEKTROOKSİDASYON METODU

Katyonik ve anyonik boyar maddelerin elektrooksidasyon metodu ile giderimine değişik parametrelerin etkisi incelenmiştir.

3.3.1 Katyonik Boyar Maddelerin Elektrooksidasyon Metodu İle Giderimi

Katyonik boyar madde olan MY 4GL ve MR GRL'nin elektrooksidasyon metodu ile renk giderim hızına voltaj, akım şiddeti, boyar madde konsantrasyonu, pH ve tuz etkisi incelenmiştir.

3.3.1.1 Voltajın Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin elektrooksidasyon metodu ile renk giderim hızına voltaj etkisi 25 °C'de ve doğal çözelti pH'sında, 2,5; 5 ve 10 volt'ta incelenmiştir. Elde edilen veriler, Çizelge 3.49 ve 3.50'de verilmiş olup, Şekil 3.33a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan voltaj ile MY 4GL ve MR GRL'nin giderim hızı artmıştır.

Çizelge 3.49 Elektrooksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına voltaj etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M ; C₀: 1x10⁻⁴ mol/L; V: 200 mL)

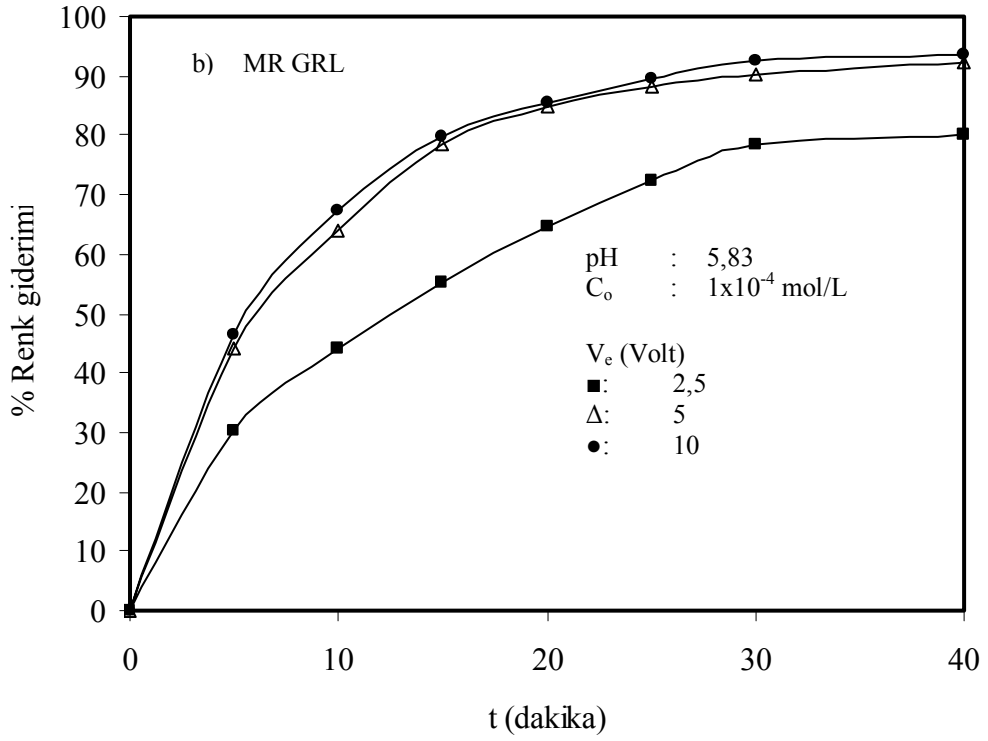
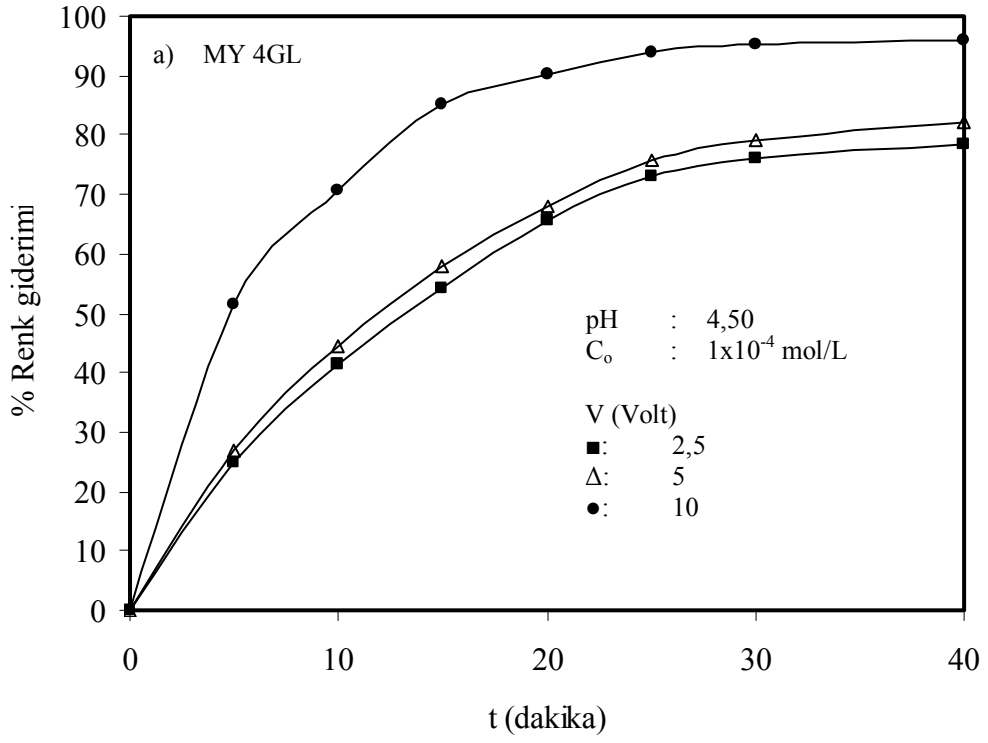
Zaman (dakika)	V _e (Volt)	C _e (mol/L) x10 ⁵	% Giderim
5	2,5	7,5	25,0
10		5,86	41,4
15		4,57	54,3
20		3,44	65,6
25		2,69	73,1
30		2,39	76,1
40		2,16	78,4
5		5	7,32
10	5,55		44,5
15	4,21		57,9
20	3,21		67,9
25	2,43		75,7
30	2,08		79,2
40	1,77		82,3

Çizelge 3.49'un devamı,

Zaman (dakika)	V _e (Volt)	C _e (mol/L) x10 ⁵	% Giderim
5	10	2,92	51,6
10		1,47	70,8
15		0,99	85,3
20		0,75	90,1
25		0,59	94,1
30		0,46	95,4
40		0,39	96,1

Çizelge 3.50 Elektrokisidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına voltaj etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; C₀: 1x10⁻⁴ mol/L; V: 200 mL)

Zaman (dakika)	V _e (volt)	C _e (mol/L) x10 ⁵	% Giderim
5	2,5	6,97	30,3
10		5,59	44,1
15		4,49	55,1
20		3,53	64,7
25		2,75	72,5
30		2,15	78,5
40		1,98	80,2
5		5	3,74
10	2,48		64,1
15	1,92		78,6
20	1,52		84,8
25	1,19		88,1
30	0,96		90,4
40	0,76		92,4
5	10		5,34
10		3,25	67,5
15		2,03	79,7
20		1,46	85,4
25		1,03	89,7
30		0,74	92,6
40		0,64	93,6



Şekil 3.33 Elektrooksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına voltajın etkisi

3.3.1.2 Akım Şiddetinin Etkisi

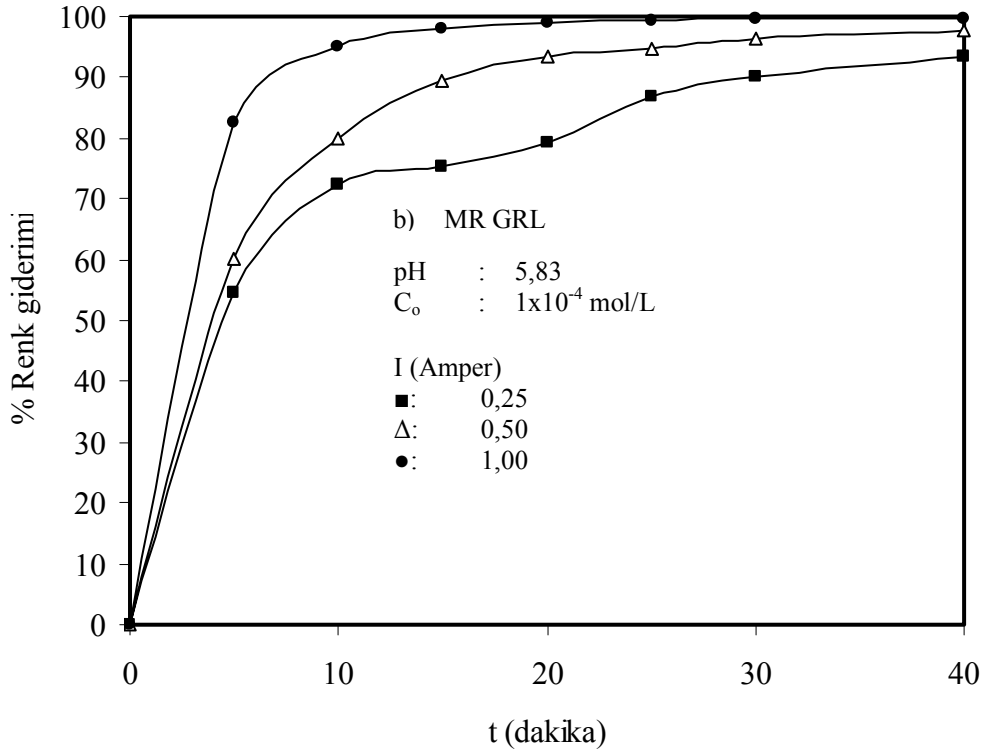
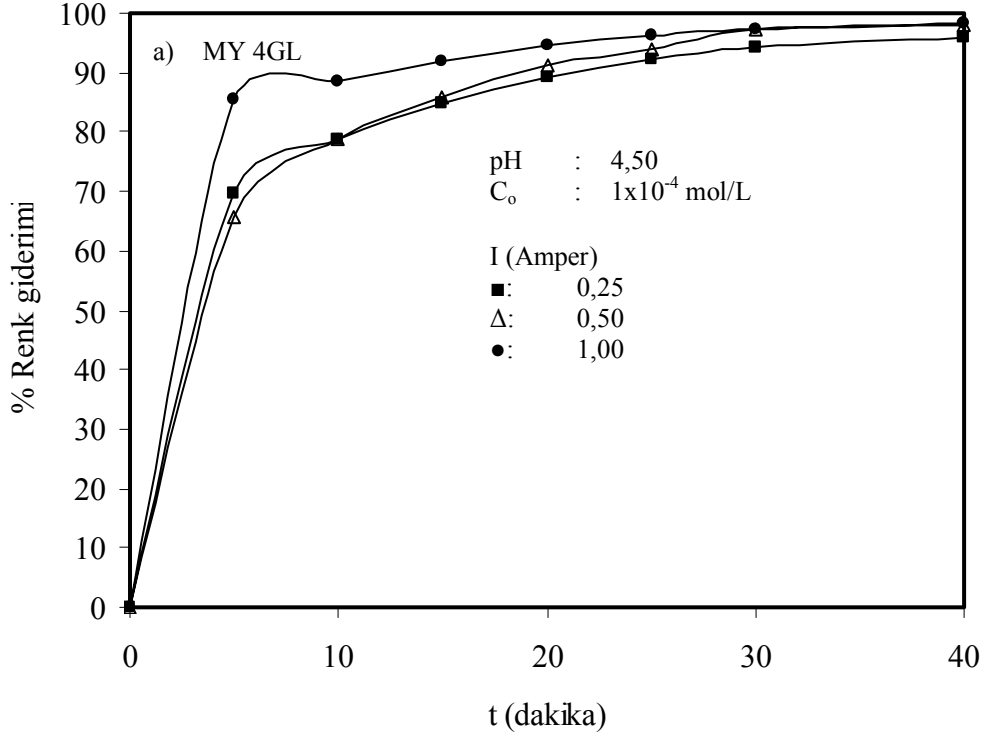
MY 4GL ve MR GRL'nin elektrooksidasyon metodu ile renk giderim hızına akım şiddetinin etkisi 25 °C'de ve doğal çözelti pH'sında, 0,25; 0,55 ve 1 amper'de incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.51 ve 3.52'de verilmiş olup, Şekil 3.34'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan akım şiddeti ile MY 4GL ve MR GRL'nin giderim hızı artmıştır.

Çizelge 3.51 Elektrooksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına akım şiddeti etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; C₀: 1x10⁻⁴ mol/L; V: 200 mL)

Zaman (dakika)	I (Amper)	C _e (mol/L) x10 ⁵	% Giderim
5	0,25	3,04	69,6
10		2,11	78,9
15		1,50	85,0
20		1,07	89,3
25		0,77	92,3
30		0,57	94,3
40		0,39	96,1
5		0,50	3,45
10	2,12		78,8
15	1,40		86,0
20	0,88		91,2
25	0,60		94,0
30	0,27		97,3
40	0,19		98,1
5	1,00		1,44
10		1,16	88,4
15		0,80	92,0
20		0,54	94,6
25		0,37	96,3
30		0,28	97,2
40		0,17	98,3

Çizelge 3.52 Elektrooksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına akım şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; C_0 : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)

Zaman (dakika)	I (Amper)	C_e (mol/L) $\times 10^5$	% Giderim
5	0,25	4,54	54,6
10		2,75	72,5
15		2,46	75,4
20		2,06	79,4
25		1,30	87,0
30		0,99	90,1
40		0,66	93,4
5		0,50	3,97
10	2,00		80,0
15	1,04		89,6
20	0,65		93,5
25	0,52		94,8
30	0,36		96,4
40	0,23		97,7
5	1,00		1,73
10		0,49	95,1
15		0,21	97,9
20		0,12	98,8
25		0,08	99,2
30		0,05	99,5
40		0,04	99,6



Şekil 3.34 Elektrooksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına akım şiddetinin etkisi

3.3.1.3 Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

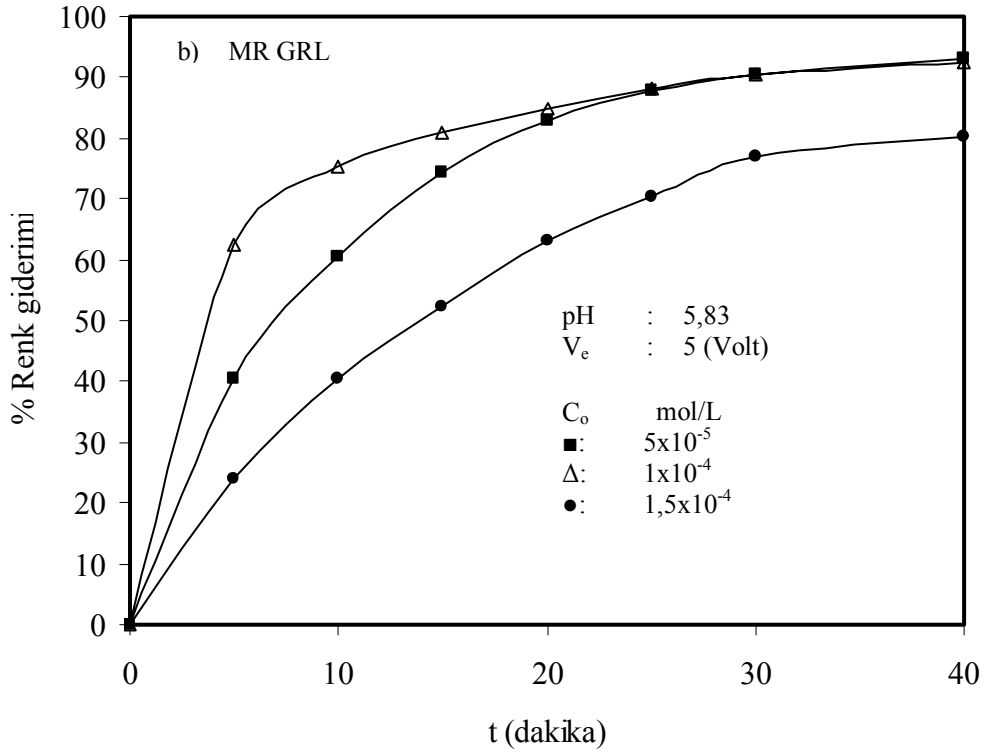
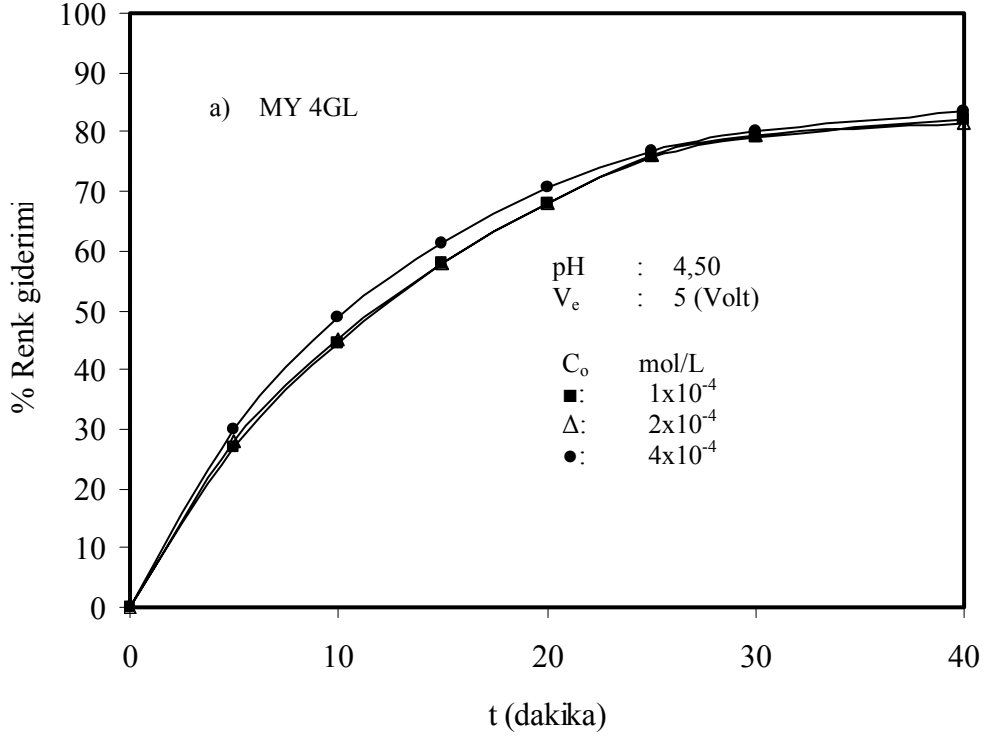
MY 4GL ve MR GRL'nin elektrooksidasyon metodu ile renk giderim hızına konsantrasyonun etkisi 25 °C'de incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.53 ve 3.54'de verilmiş olup, Şekil 3.35a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan boyar madde konsantrasyonu ile MY 4GL ve MR GRL'nin renk giderim hızı azalmıştır.

Çizelge 3.53 Elektrooksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına konsantrasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 (Volt); V: 200 mL)

Zaman (dakika)	$C_o(\text{mol/L}) \times 10^4$	$C_e (\text{mol/L}) \times 10^5$	% Giderim
5	1	7,32	26,8
10		5,55	44,5
15		4,21	57,9
20		3,21	67,9
25		2,43	75,7
30		2,08	79,2
40		1,77	82,3
5		2	14,40
10	11,20		45,0
15	8,74		58,0
20	6,57		68,0
25	5,15		76,0
30	3,97		79,4
40	3,70		81,5
5	4		27,90
10		20,50	48,7
15		15,40	61,4
20		11,70	70,7
25		9,25	76,9
30		7,19	80,1
40		6,64	83,4

Çizelge 3.54 Elektrooksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına konsantrasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 (Volt); V: 200 mL)

Zaman (dakika)	$C_o(\text{mol/L}) \times 10^4$	$C_e (\text{mol/L}) \times 10^5$	% Giderim
5	0,5	2,97	40,6
10		1,98	60,4
15		1,29	74,2
20		0,85	82,9
25		0,61	87,8
30		0,48	90,4
40		0,34	93,1
5		1,0	3,74
10	2,48		64,1
15	1,92		78,6
20	1,52		84,8
25	1,19		88,1
30	0,96		90,4
40	0,76		92,4
5	1,5		11,4
10		8,94	40,4
15		7,16	52,3
20		5,55	63,0
25		4,44	70,4
30		3,47	76,9
40		2,98	80,1



Şekil 3.35 Elektrooksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına konsantrasyonun etkisi

3.3.1.4 pH'nin Etkisi

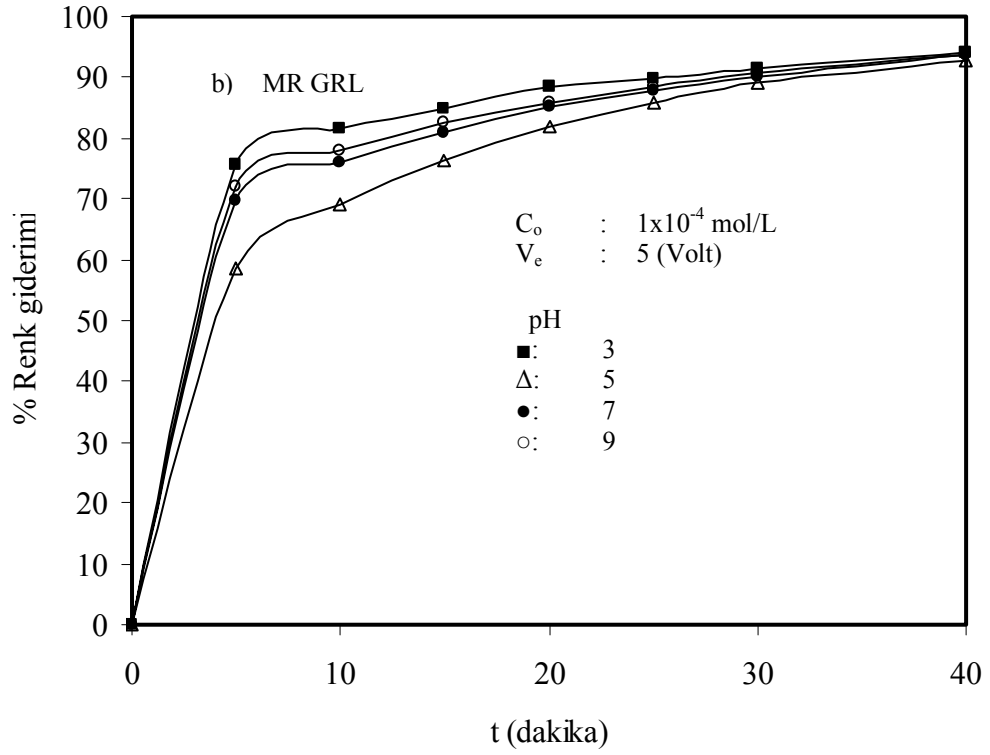
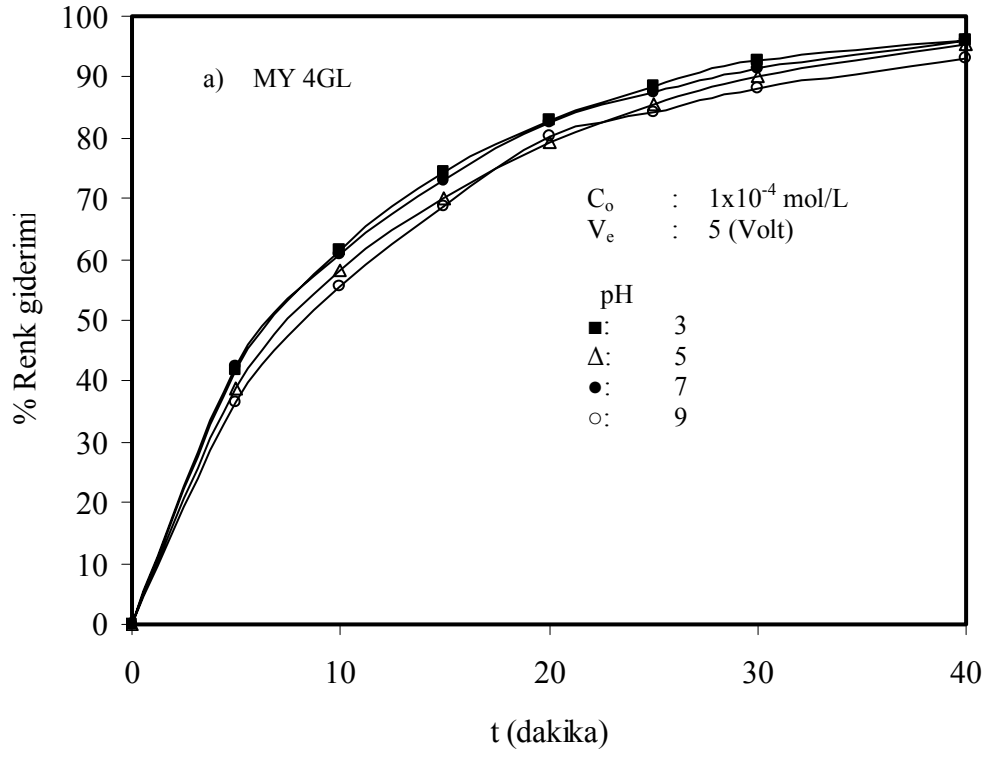
MY 4GL ve MR GRL'nin elektrooksidasyon metodu ile renk giderim hızına pH'nin etkisi 25 °C'de incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.55 ve 3.56'da verilmiş olup, Şekil 3.36a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan pH ile MY 4GL ve MR GRL'nin giderim hızı pH ile fazla değişmemiştir.

Çizelge 3.55 Elektrooksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına pH'nin etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 (Volt); C_o : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)

Zaman (dakika)	pH	C_e (mol/L) $\times 10^5$	% Giderim
5	3	5,81	41,9
10		3,85	61,5
15		2,57	74,3
20		1,70	83,0
25		1,14	88,6
30		0,72	92,7
40		0,39	96,0
5		5	6,11
10	4,17		58,3
15	2,99		70,1
20	2,07		79,3
25	1,44		85,6
30	0,97		90,2
40	0,46		95,3
5	7		5,75
10		3,92	60,8
15		2,70	73,0
20		1,74	82,6
25		1,24	87,6
30		0,84	91,5
40		0,39	96,0
5		9	6,36
10	4,43		55,7
15	3,14		68,6
20	1,99		80,1
25	1,59		84,1
30	1,17		88,3
40	0,70		93,0

Çizelge 3.56 Elektrokoksasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına pH'nin etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 Volt, C_o : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)

Zaman (dakika)	pH	C_e (mol/L) $\times 10^5$	% Giderim
5	3	2,43	75,7
10		1,85	81,5
15		1,50	85,0
20		1,14	88,6
25		1,02	89,8
30		0,86	91,3
40		0,60	93,9
5	5	4,13	58,7
10		3,08	69,2
15		2,38	76,2
20		1,82	81,8
25		1,40	86,0
30		1,09	89,1
40		0,70	92,9
5	7	3,02	69,8
10		2,39	76,1
15		1,90	81,0
20		1,47	85,3
25		1,23	87,7
30		0,97	90,2
40		0,63	93,6
5	9	2,78	72,2
10		2,20	78,0
15		1,74	82,6
20		1,43	85,7
25		1,14	88,6
30		0,93	90,7
40		0,62	93,8



Şekil 3.36 Elektrooksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına pH'nın etkisi

3.3.1.5 Tuzların Etkisi

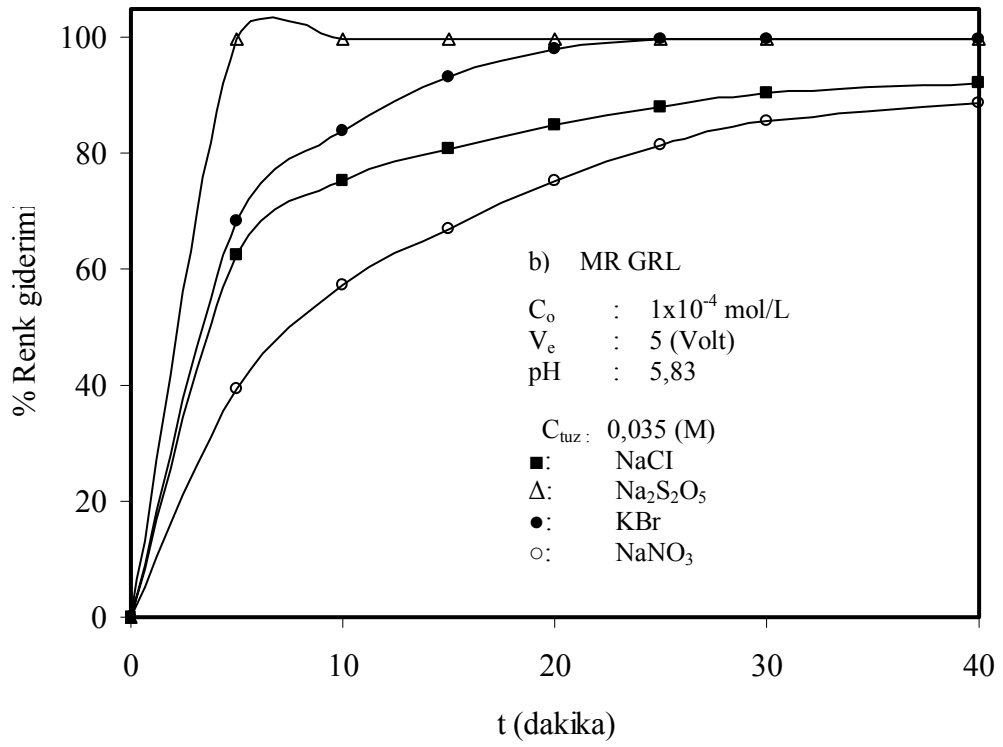
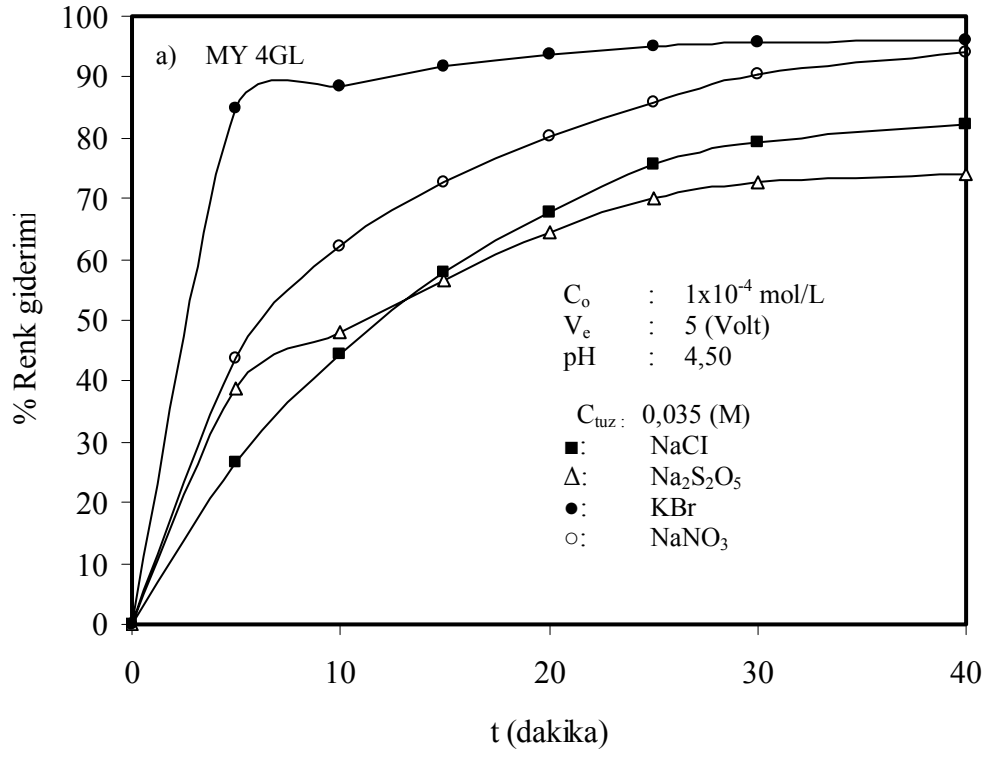
MY 4GL ve MR GRL'nin elektrooksidasyon metodu ile renk giderim hızına tuz etkisi 25 °C'de ve doğal çözelti pH'ında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.57 ve 3.58'de verilmiş olup, Şekil 3.37a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi MY 4GL'nin KBr ile ve MR GRL'nin Na₂S₂O₅ ile en iyi giderildiği bulunmuştur.

Çizelge 3.57 Elektrooksidasyon metodu ile MY 4GL'nin renk giderim hızına değişik tuz etkisini gösteren deneysel veriler (V_e: 5 (Volt), C_{tuz}: 0,035 M; V: 200 mL)

Zaman (dakika)	pH	C _e (mol/L) x10 ⁵	% Giderim
5	NaCl	7,32	26,8
10		5,55	44,5
15		4,21	57,9
20		3,21	67,9
25		2,43	75,7
30		1,82	79,2
40		1,77	82,3
5		Na ₂ S ₂ O ₅	6,11
10	5,21		47,9
15	4,33		56,7
20	3,56		64,4
25	2,99		70,1
30	2,72		72,8
40	2,59		74,1
5	KBr		1,52
10		1,15	88,5
15		0,83	91,6
20		0,62	93,8
25		0,49	95,0
30		0,41	95,8
40		0,41	95,9
5		NaNO ₃	5,61
10	3,77		62,3
15	2,72		72,8
20	1,96		80,4
25	1,42		85,8
30	0,97		90,3
40	0,58		94,2

Çizelge 3.58 Elektrokksidasyon metodu ile MR GRL'nin renk giderim hızına tuz etkisini gösteren deneysel veriler (V_e : 5 Volt, C_{tuz} : 0,035 M; V: 200 mL)

Zaman (dakika)	pH	C_e (mol/L) $\times 10^5$	% Giderim
5	NaCl	3,74	44,2
10		2,48	64,1
15		1,92	78,6
20		1,52	84,8
25		1,19	88,1
30		0,96	90,4
40		0,76	92,4
5		Na ₂ S ₂ O ₅	0,01
10	0,01		99,8
15	0,01		99,8
20	0,01		99,8
25	0,01		99,8
30	0,01		99,8
40	0,01		99,8
5	KBr		3,15
10		1,60	84,0
15		0,68	93,1
20		0,19	98,0
25		0,05	99,7
30		0,05	99,7
40		0,05	99,7
5		NaNO ₃	6,06
10	4,26		57,4
15	3,30		67,0
20	2,48		75,2
25	1,84		81,6
30	1,44		85,6
40	1,11		88,9



Şekil 3.37 Elektrooksidasyon metodu ile a) MY 4GL ve b) MR GRL'nin renk giderim hızına tuz etkisi.

3.3.2 Anyonik Boyar Madde

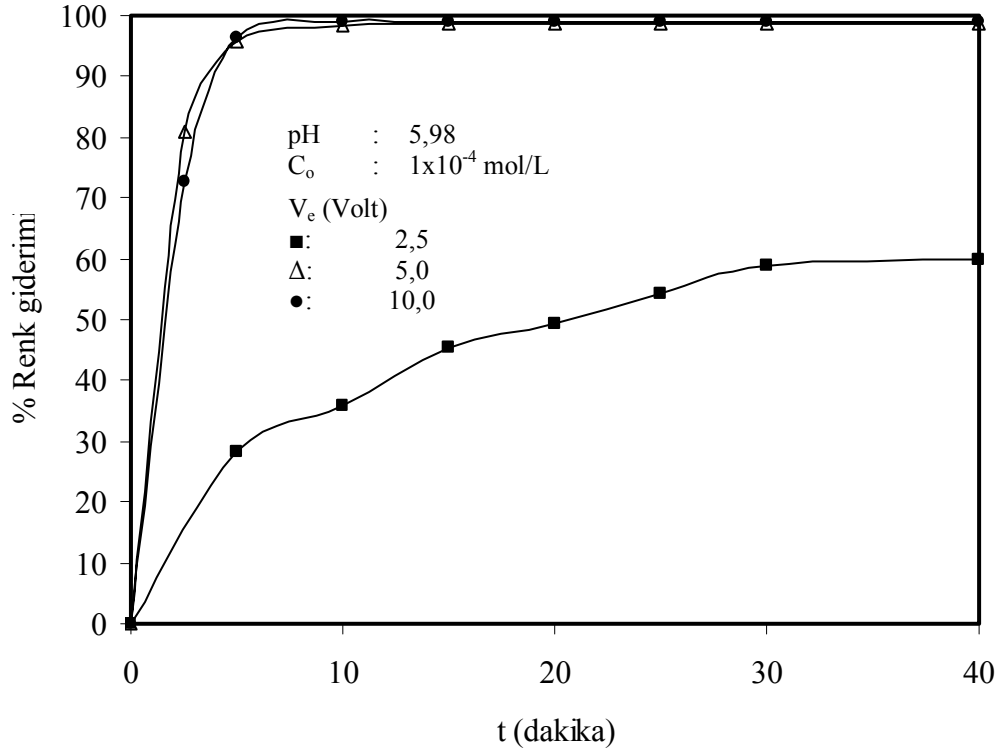
Anyonik boyar madde olan RB221'in elektrooksidasyon ile giderimine farklı parametrelerde etkileri incelenmiştir.

3.3.2.1 Voltajın Etkisi

RB221'in elektrooksidasyon metodu ile renk giderim hızına voltajın etkisi 25 °C'de ve doğal çözelti pH'sında incelenmiştir. Elde edilen veriler çizelge 3.59'da verilmiş olup, Şekil 3.38'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan voltaj ile renk giderim hızı artmıştır.

Çizelge 3.59 Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına voltajın etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; C₀: 1x10⁻⁴ mol/L; V: 200 mL)

Zaman (dakika)	V _e (Volt)	C _e (mol/L) x10 ⁵	% Giderim
5	2,5	7,17	28,3
10		6,40	36,0
15		5,46	45,4
20		5,06	49,4
25		4,56	54,4
30		4,11	58,9
40		3,27	60,0
5	5,0	1,90	95,6
10		0,44	98,2
15		0,17	98,7
20		0,12	98,7
25		0,12	98,7
30		0,12	98,7
40		0,12	98,7
5	10	2,72	96,3
10		0,36	99,1
15		0,24	99,1
20		0,24	99,1
25		0,24	99,1
30		0,24	99,1
40		0,24	99,1



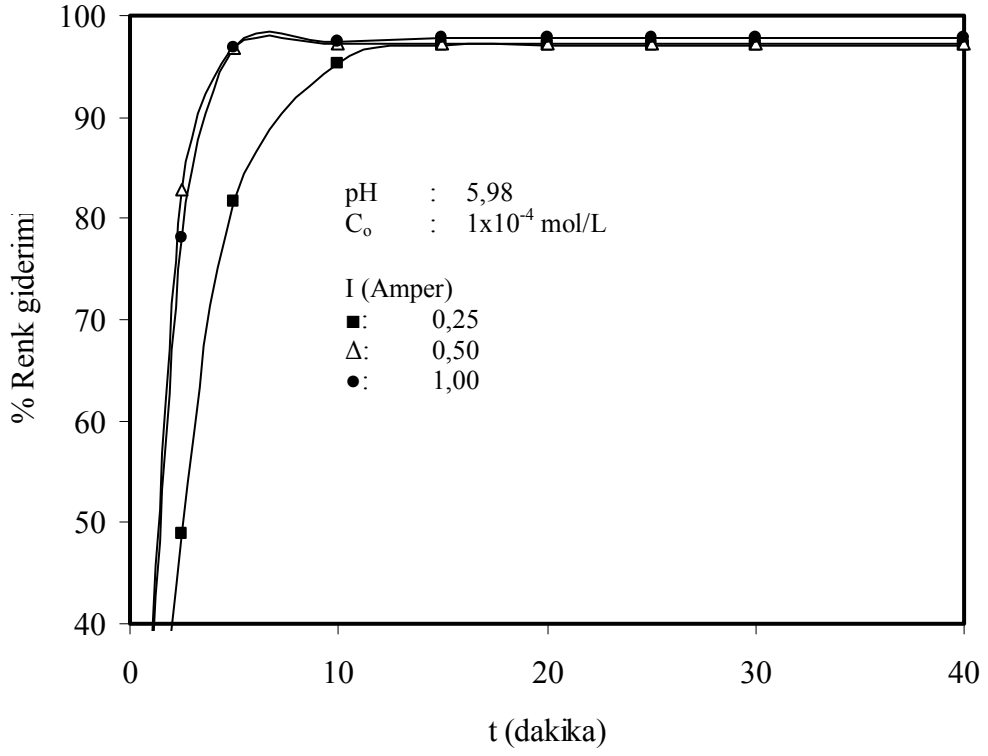
Şekil 3.38 Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına voltajın etkisi

3.3.2.2 Akım Şiddetinin Etkisi

RB221'in elektrooksidasyon metodu ile renk giderim hızına akım şiddetinin etkisi 25 °C'de ve doğal çözelti pH'sında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.60'da verilmiş olup, Şekil 3.39'da grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan akım şiddeti ile renk giderim hızı artmıştır.

Çizelge 3.60 Elektrokodasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına akım şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; C_0 : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)

Zaman (dakika)	I (Amper)	C_e (mol/L) $\times 10^5$	% Giderim
5	0,25	1,83	81,7
10		0,47	95,3
15		0,29	97,1
20		0,29	97,1
25		0,29	97,1
30		0,29	97,1
40		0,29	97,1
5		0,50	0,32
10	0,27		97,3
15	0,27		97,3
20	0,27		97,3
25	0,27		97,3
30	0,27		97,3
40	0,27		97,3
5	1,00		0,32
10		0,26	97,4
15		0,22	97,8
20		0,22	97,8
25		0,22	97,8
30		0,22	97,8
40		0,22	97,8



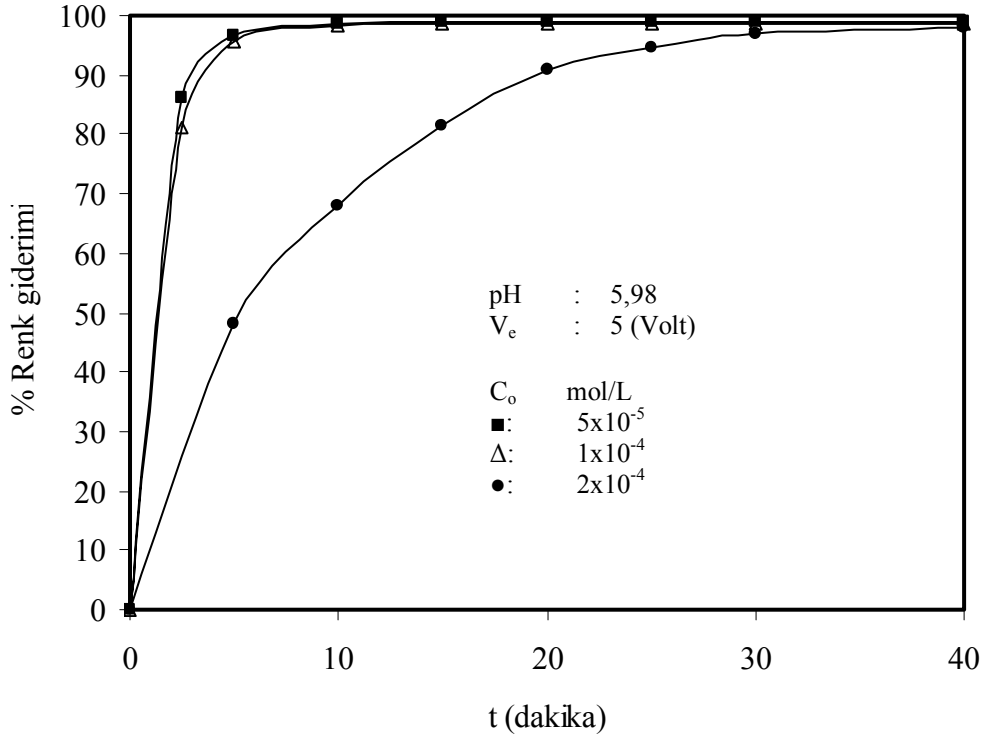
Şekil 3.39 Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına akım şiddetinin etkisi

3.3.2.3 RB221 Konsantrasyonunun Etkisi

RB221'in elektrooksidasyon metodu ile renk giderim hızına konsantrasyonun etkisi 25 °C'de incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.61'de verilmiş olup, Şekil 3.40'da grafik edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi artan boyar madde konsantrasyonu ile boyanın giderim hızı azalmıştır.

Çizelge 3.61 Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in giderim hızına konsantrasyonun etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 (Volt); V: 200 mL)

Zaman (dakika)	C_o (mol/L) $\times 10^4$	C_e (mol/L) $\times 10^5$	% Giderim
5	0,5	0,32	96,8
10		0,12	98,8
15		0,09	99,0
20		0,09	99,0
25		0,09	99,0
30		0,09	99,0
40		0,09	99,0
5		1	1,90
10	0,44		98,2
15	0,17		98,7
20	0,12		98,7
25	0,12		98,7
30	0,12		98,7
40	0,12		98,7
5	2		10,4
10		6,42	67,9
15		3,69	81,6
20		1,85	90,8
25		1,06	94,6
30		0,61	96,9
40		0,39	98,0



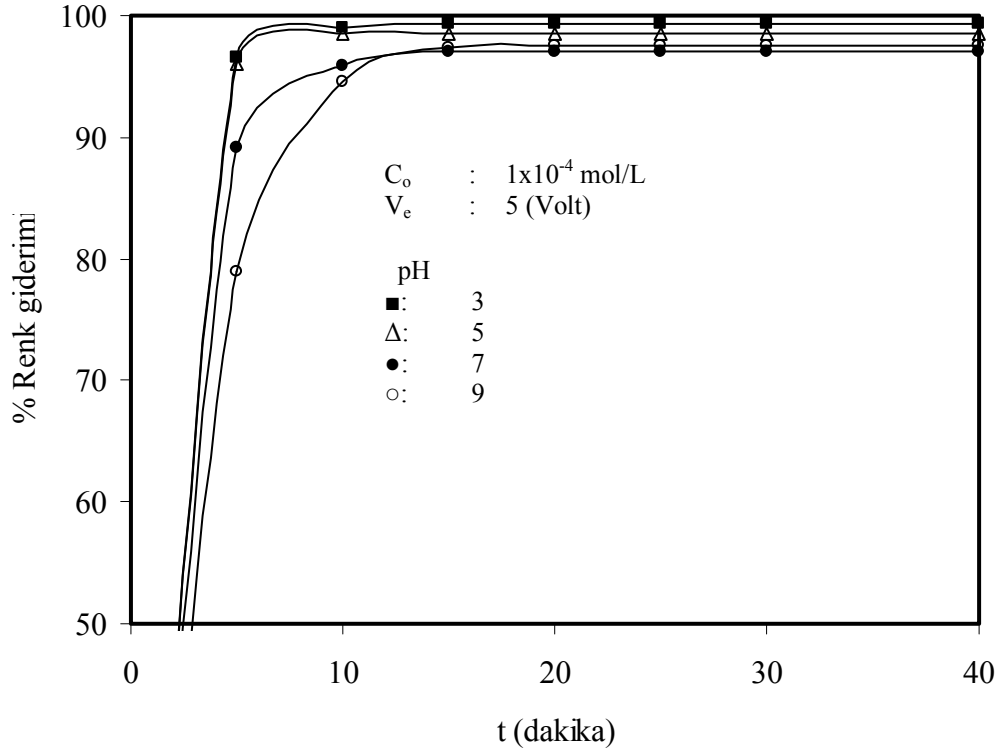
Şekil 3.40 Elektrokoksiasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi

3.3.2.4 pH'nın Etkisi

RB221'in elektrokoksiasyon metodu ile renk giderim hızına pH'nın etkisi 25 °C'de incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.62'de verilmiş olup, Şekil 3.41'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan pH ile boyanın giderim hızının azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 3.62 Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (NaCl: 0,035 M; V_e : 5 Volt, C_o : 1×10^{-4} mol/L; V: 200 mL)

Zaman (dakika)	pH	C_e (mol/L) $\times 10^5$	%Giderim
5	3	0,34	96,5
10		0,09	99,0
15		0,07	99,2
20		0,07	99,2
25		0,07	99,2
30		0,07	99,2
40		0,07	99,2
5	5	1,73	96,0
10		0,39	98,5
15		0,14	98,5
20		0,14	98,5
25		0,14	98,5
30		0,14	98,5
40		0,14	98,5
5	7	3,17	89,1
10		1,09	95,8
15		0,41	97,3
20		0,27	97,0
25		0,29	97,0
30		0,29	97,0
40		0,29	97,0
5	9	4,44	79,0
10		2,10	94,5
15		0,54	97,3
20		0,27	97,5
25		0,24	97,5
30		0,24	97,5
40		0,24	97,5



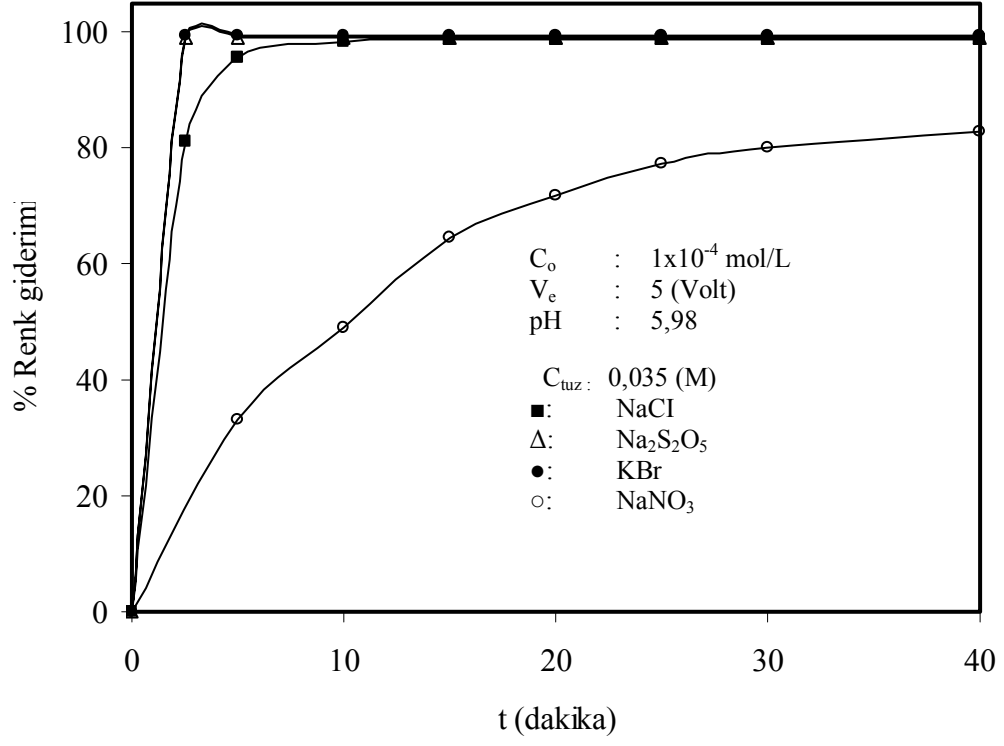
Şekil 3.41 Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına pH etkisi

3.3.2.5 Tuz Etkisi

RB221'in elektrooksidasyon metodu ile renk giderim hızına tuz etkisi 25⁰C'de ve doğal çözelti pH'sında, incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.63'de verilmiş olup, Şekil 3.42'de grafik edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi rengin, Na₂S₂O₅ ve KBr tuzları ile en iyi giderildiği bulunmuştur.

Çizelge 3.63 Elektrokksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına tuz etkisini gösteren deneysel veriler (V_e : 5 Volt, C_{tuz} : 0,035 M; V: 200 mL)

Zaman (dakika)	pH	C_e (mol/L) $\times 10^5$	% Giderim
5	NaCl	1,90	95,6
10		0,44	98,2
15		0,17	98,7
20		0,12	98,7
25		0,12	98,7
30		0,12	98,7
40		0,12	98,7
5	Na ₂ S ₂ O ₅	0,09	99,0
10		0,09	99,0
15		0,09	99,0
20		0,09	99,0
25		0,09	99,0
30		0,09	99,0
40		0,09	99,0
5	KBr	0,05	99,5
10		0,05	99,5
15		0,05	99,5
20		0,05	99,5
25		0,05	99,5
30		0,05	99,5
40		0,05	99,5
5	NaNO ₃	6,67	33,3
10		5,51	48,9
15		3,54	64,6
20		2,82	71,8
25		2,28	77,2
30		1,98	80,2
40		1,71	82,9



Şekil 3.42 Elektrooksidasyon metodu ile RB221'in renk giderim hızına tuz etkisi

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1 ADSORPSİYON

Sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine MY 4GL, MR GRL ve RB221'in adsorpsiyonu pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit- ve ısıl aktivasyonun; adsorpsiyon kinetiği ise karıştırma hızı, konsantrasyon, pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit- ve ısıl aktivasyonun bir fonksiyonu olarak incelendi.

4.1.1 Adsorpsiyon Dengesi

Denge anında kaolinit yüzeyinde adsorplanmış boyar maddelerin miktarları aşağıdaki kütle denkliği eşitliği kullanılarak hesaplandı:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (4.1)$$

Burada C_0 ve C_e sırasıyla boyar maddenin başlangıç ve denge sıvı faz konsantrasyonu (mol/L); V , boyar madde çözeltisinin hacmi (L); ve W , kullanılmış kaolinit örneğinin kütlesidir (g).

4.1.1.1 Katyonik Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Dengesi

4.1.1.1.1 pH'nın Etkisi

pH, oksit yüzeylerinde boyar maddelerin adsorpsiyon derecesini kontrol eden en önemli faktörlerden biridir. Adsorpsiyon prosesi, çoğu zaman adsorplanan H^+/OH^- miktarı ile belirlenen oksitin elektrokinetik özelliklerine bağlıdır. Elektrokinetik davranış, tanecik yüzeyindeki net yük ile belirlenir. pH'nın bir fonksiyonu olarak kaolinitin zeta potansiyeli Tekin ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Tekin ve arkadaşları kaolinitin yaklaşık pH 2,6'da bir izoelektrik noktaya sahip olduğunu belirlemişlerdir [67]. Bu sonuca göre kaolinit yüzeyinin pH 2,6'nın altındaki pH

değerlerinde pozitif zeta potansiyeline ve üstünde ise negatif zeta potansiyeline sahip olduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:



Sıfır yük noktası (pH_{zpc}) ve izoelektrik nokta (pH_{iep}) oksitlerin önemli bir özelliğidir. Sıfır yük noktası (pH_{zpc}) proton ve hidroksil iyonlarının sıfır, net adsorpsiyonunun meydana geldiği pH olarak tanımlanır. İzoelektrik nokta ise zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH olarak tanımlanır. İzoelektrik pH elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu durumda izoelektrik nokta yüzeyin sıfır yük noktası ile aynı anlamdadır [68]. Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi pH 3-9 aralığında farklı başlangıç çözelti pH değerleri kullanılarak incelendi. Şekil 3.1a ve b'den görüldüğü gibi, MY 4GL ve MR GRL'nin adsorplanmış miktarı artan çözelti pH'sı ile artmaktadır. İzoelektrik pH'dan daha düşük pH değerlerinde, artan SOH_2^+ gruplarından dolayı kaolinit yüzeyi ile katyonik boyar madde katyonlarının etkileşimi güçleşir. Diğer taraftan izoelektrik pH'dan daha yüksek pH değerlerinde negatif yüklü kaolinit yüzeyi ile katyonik boyar maddelerin birleşmesi çok daha kolay meydana gelir. Kaolinitin izoelektrik noktasının yukarıdaki pH değerlerinde (pH 3-9), adsorbent yüzeyi negatif yüzey yüküne sahip olduğundan adsorbent yüzeyinin pozitif yüklü boyar madde iyonları ile birleşmesi daha kolay meydana gelecektir. Bu durumda aşağıdaki reaksiyon yazılabilir:



4.1.1.1.2 İyon Şiddetinin Etkisi

Boyar madde giderim derecesinin, boyar madde sistemindeki çeşitli elektrolit türlerinin konsantrasyonu ve doğası ile önemli bir şekilde etkilendiğini gösteren çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Şekil 3.2a ve b, farklı tuz konsantrasyonlarında ve 30

⁰C’de sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine MY 4GL ve MR GRL’nin adsorpsiyon izoterm eğrilerini göstermektedir. Çözeltinin iyon şiddetindeki artma, kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL’nin adsorpsiyon derecesinde azalışa neden olmaktadır. Adsorpsiyon ortamındaki tuzun varlığı (KCl), adsorpsiyon prosesi üzerinde iki zıt etkiye sahiptir. Bir taraftan tuz, zıt yüklü oksit yüzeyi ile boyar madde molekülleri arasına girerek adsorbat ve adsorbent arasındaki elektrostatik etkileşimi engelleyerek adsorpsiyonun azalmasına neden olurken diğer taraftan tuz, boyar madde moleküllerinin ayrışma derecesini artırır. Adsorpsiyon prosesinde bu iki etkiden ilkinin daha baskın olduğu söylenebilir. Yani adsorpsiyon ortamındaki KCl’nin varlığı zıt yüklü kaolinit yüzeyi ile katyonik boyar madde moleküllerinin etkileşimini engellemektedir [67-69].

4.1.1.1.3 Sıcaklığın Etkisi

Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL’nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 30, 40, 50 ve 60 ⁰C’de incelendi ve deneysel veriler Şekil 3.3a ve b’de grafik edildi. Şekillerden görüldüğü gibi artan sıcaklıkla kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL’nin adsorplanan miktarının azaldığı görülmektedir. Bu adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla katyonik boyar maddelerin adsorplanan miktarının azalması, adsorplanan boyar maddelerin tekrar sulu çözeltiliye desorpsiyonunun bir sonucu olabilir. Yani, artan sıcaklıkla desorpsiyon hızı önem kazanmaktadır. Bu tip adsorpsiyon prosesleri dönüşümlü adsorpsiyonlar olarak adlandırılır. Benzer sonuç, Iqbal ve arkadaşları tarafından aktif karbon yüzeyinde farklı boyar maddeler için bulunmuştur [70].

4.1.1.1.4 Asit Aktivasyonunun Etkisi

0,2; 0,4 ve 0,6 M H₂SO₄ çözeltileri ile aktive edilmiş kaolinit örnekleri yüzeyine sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin adsorpsiyonu 30 ⁰C’de ve çözelti doğal pH’sında incelendi ve sonuçlar Şekil 3.4a ve b’de grafik edildi. Şekillerden görüldüğü gibi artan asit aktivasyonu ile kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL’nin adsorplanan miktarının azaldığı bulunmuştur. Artan asit aktivasyonu ile boyar maddelerin adsorplanan miktarlarının azalması, eşitlik (4.2)’ye göre

kaolinit yüzeyindeki SOH gruplarının, SOH_2^+ gruplarına dönüşmesinden dolayı olabilir.

4.1.1.1.5 Isıl Aktivasyonunun Etkisi

Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyonuna, kalsinasyon sıcaklığının etkisi 100, 300, 600 ve 800 °C'de aktifleştirilmiş kaolinit örnekleri kullanılarak incelendi. Elde edilen veriler Şekil 3.5a ve b'de grafik edildi. Şekillerden görüldüğü gibi artan ısı aktivasyonu ile kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorplanan miktarının azaldığı görülmektedir. Artan ısı aktivasyonu ile kaolinit yüzeyinde ve yapısında değişiklikler meydana gelebilir. 100 °C civarında kaolinitin yapısında adsorbe edilmiş su molekülleri uzaklaşır. Sıcaklık 500 °C'ye yükseltildiğinde kaolinitin yapısındaki hidroksil grupları yapıdan uzaklaştığı ve kaolinitin yapısında bozunmaların meydana geldiği; ve 900 °C'nin üzerinde kaolinitin yapısının tamamen bozunduğu belirtilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi artan kalsinasyon sıcaklığı ile katyonik boyar maddelerin adsorpsiyon kapasiteleri azalmaktadır. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile kaolinitin adsorpsiyon kapasitesinin azalması: i.) yapının bozulmasının, ve ii.) kaolinitin sinterleşmesinin sonucu olabilir.

4.1.1.2 Anyonik Boyar Maddenin Adsorpsiyon Dengesi

4.1.1.2.1 pH'nın Etkisi

Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna pH'nın etkisi farklı başlangıç çözelti pH değerleri kullanılarak incelendi. Şekil 3.6'dan görüldüğü gibi RB221'in adsorplanmış miktarı artan çözelti pH'sı ile azalmaktadır. pH'nın azalması ile kaolinit yüzeyindeki SOH grupları SOH_2^+ gruplarına dönüşürken artan pH ile yüzeydeki SOH grupları SO^- gruplarına dönüşür. pH'nın artması ile kaolinit yüzeyindeki SO^- grupları ile anyonik RB221 boyar maddesinin birleşmesi güçleşir. Sonuçta artan pH ile adsorpsiyon azalır.

4.1.1.2.2 İyon Şiddetinin Etkisi

Şekil 3.7 farklı tuz konsantrasyonlarında ve 30 °C'de sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine RB221'in adsorpsiyon izoterm eğrilerini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi, çözeltinin iyon şiddetindeki artma, kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon derecesinde artmaya neden olmaktadır. Adsorpsiyon ortamındaki tuzun varlığı (KCl), boyar madde moleküllerinin ayrışma derecesini artırır. Boyar madde moleküllerinin iyonlaşması sonucu kaolinit ile boyar madde moleküllerinin etkileşmesi çok daha kolay bir şekilde meydana gelir [67-69].

4.1.1.2.3 Sıcaklığın Etkisi

Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 30, 40, 50 ve 60 °C'de incelendi ve deneysel veriler Şekil 3.8'de grafik edildi. Şekillerden artan sıcaklıkla kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorplanan miktarının arttığı görülmektedir. Artan sıcaklıkla düşük sıcaklıklarda daha hareketsiz olan büyük boyar madde moleküllerinin hareketinin artmasının bir sonucu olarak boyar madde moleküllerinin kaolinit yüzeyindeki aktif noktalarla etkileşimi artacaktır [71-72]. Kaolinitin adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla artması adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses ve entalpi değişiminin pozitif olduğunu göstermektedir.

4.1.1.2.4 Asit Aktivasyonunun Etkisi

0,2; 0,4 ve 0,6 M H₂SO₄ çözeltileri ile aktive edilmiş kaolinit örnekleri yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonu incelendi ve deneysel veriler Şekil 3.9'da grafik edildi. Şekilden de görüldüğü gibi artan asit aktivasyonu ile kaolinit yüzeyinde RB 221'in adsorplanan miktarının arttığı görülmektedir. Artan asit aktivasyonu ile RB221'in adsorplanan miktarının artması kaolinit yüzeyindeki SOH gruplarının SOH₂⁺ gruplarına dönüşümünün bir sonucu olabilir. Bu durumda pozitif yüklü SOH₂⁺ grupları ile anyonik RB221'in etkileşimi çok daha kolay meydana gelir ve sonuçta adsorplanan miktar artar.

4.1.1.2.5 Isıl Aktivasyonunun Etkisi

Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonuna, ısıl aktivasyonun etkisi 100, 300, 600 ve 800 °C'de aktifleştirilmiş kaolinit örnekleri kullanılarak incelendi. Elde edilen veriler Şekil 3.10'da grafik edildi. Şekillerden görüldüğü gibi RB221'in artan kalsinasyon sıcaklığı ile kaolinit yüzeyinde adsorplanan miktarının artan sıcaklıkla arttığı bulundu.

4.2 ADSORPSİYON İZOTERMİ

Çizelge 4.1 ve 4.2 farklı pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit aktivasyonu ve ısıl aktivasyonlarında MY 4GL ve MR GRL'nin; ve Çizelge 4.3, farklı pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit ve ısıl aktivasyonlarında RB221'in kaolinit yüzeyinde adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm analiz sonuçlarını göstermektedir. Freundlich izotermi için belirlenmiş korelasyon katsayılarının 0,742-0,998 aralığında ve 1'den oldukça küçük olması bu izotermin, deneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyumunu göstermektedir.

Langmuir izotermi için elde edilen veriler, en küçük kareler metodu ile hesaplandı ve ilgili korelasyon sabitleri (R^2 değerleri) Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilmektedir. Çizelgelerden görüldüğü gibi deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanmasıyla elde edilen doğruların korelasyon katsayılarının 0,990-0,999 aralığında değiştiği bulunmuştur. Bu sonuçlar Langmuir adsorpsiyon izotermine deneysel verilerle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermektedir. Langmuir izotermine deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesi, kaolinit yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımından dolayı olabilir. Çünkü Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağıldığını kabul eder [73,74]. Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyonuna pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit- ve ısıl aktivasyonunun etkilerini gösteren Şekil 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5 için çizilen Langmuir izotermi sırasıyla Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de; RB221'in adsorpsiyonuna pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit- ve ısıl aktivasyonunun etkilerini gösteren Şekil 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 ve 3.10 için çizilen Langmuir izotermi sırasıyla Şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmektedir. Bu

şekillerin eğim ve kayımlarından izoterm parametreleri olan K ve q_m değerleri hesaplandı ve Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’de verildi.

İzotermin şekli, bir adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılabilir. McKay ve arkadaşları tarafından açıklanan boyutsuz ayırma faktörü yada denge parametresi R_L ’ye göre Langmuir izoterminin özelliklerini açıklamak mümkündür [75].

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_e} \quad (4.5)$$

Burada R_L , Langmuir sabiti K’nın bir fonksiyonudur. R_L değerlerine göre, izotermin eğimi açıklanabilir.

R_L değeri	Adsorpsiyon tipi
$R_L > 1,0$	Uygun değil
$R_L = 1,0$	Çizgisel
$0 < R_L < 1,0$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

Elde edilen R_L değerleri (Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3) $0 < R_L < 1,0$ şartını sağladığından MY 4GL, MR GRL ve RB221’in adsorpsiyonu için kaolinitin uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.

Kaolinit ile literatürde kullanılan bazı adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki bir karşılaştırma Çizelge 4.4’de verilmektedir. Aktif karbon gibi diğer adsorbentlerle bu çalışmada elde etmiş olduğumuz sonuçlarımızı karşılaştırdığımızda ucuz ve bol miktarda bulunması dolayısıyla kaolinitin de atık sulardan boyar maddelerin gideriminde kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

Çizelge 4.1 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri

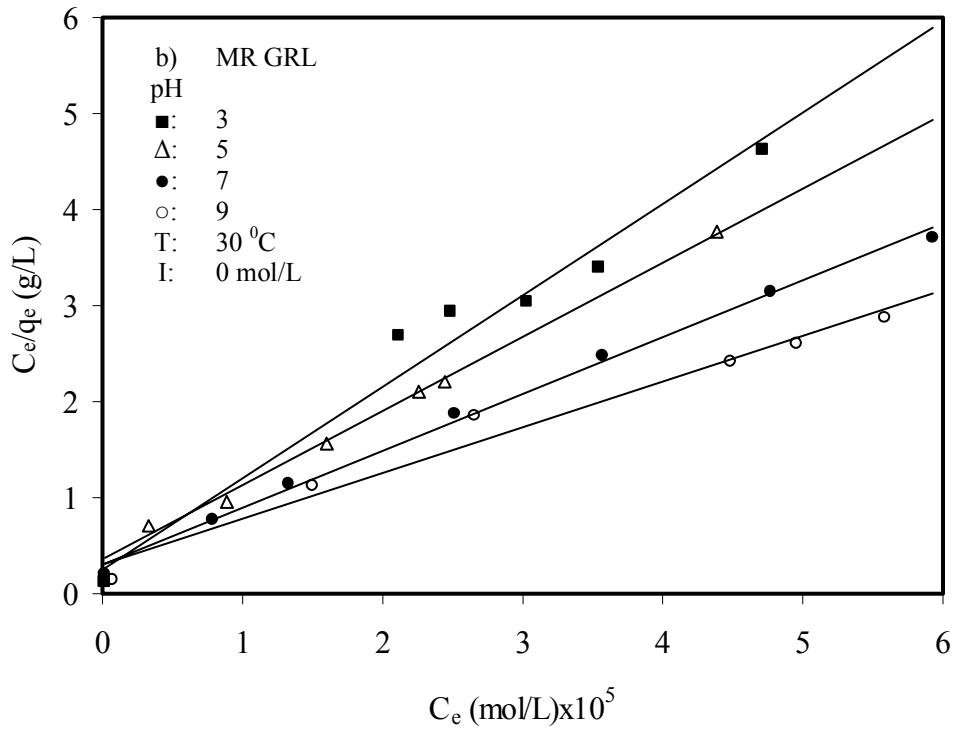
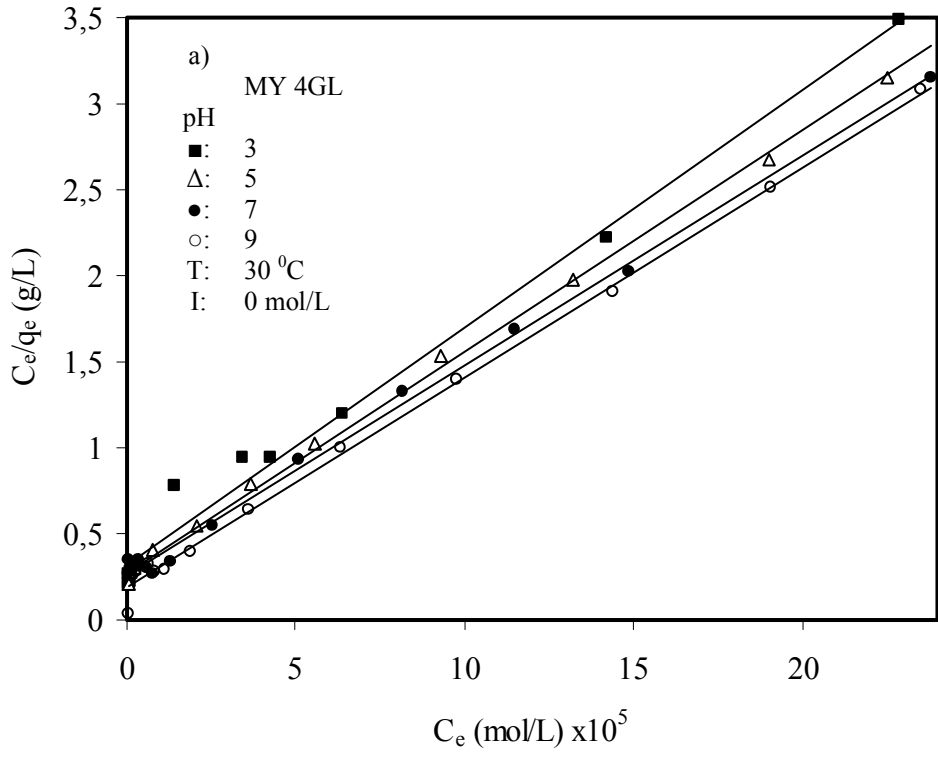
Parametreler				Langmuir izotermi				Freundlich izotermi	
Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ (M)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	pH	[I] (mol/L)	q _m (mol/g)x10 ⁵	K (L/mol)x10 ⁻⁴	R ²	R _L	R ²
30			4,50	0	7,97	6,57	0,994	0,9-0,123	0,963
40			4,50	0	7,86	5,13	0,993	0,9-0,141	0,952
50			4,50	0	8,14	3,28	0,993	0,9-0,203	0,959
60			4,50	0	8,53	2,09	0,991	0,9-0,260	0,938
30			4,50	0,001	7,43	5,48	0,996	0,9-0,113	0,970
30			4,50	0,010	8,16	2,61	0,990	0,9-0,210	0,986
30			4,50	0,100	5,28	0,80	0,978	0,9-0,443	0,982
30			3	0	7,23	4,44	0,996	0,9-0,089	0,971
30			5	0	7,78	4,69	0,998	0,9-0,086	0,967
30			7	0	8,21	4,65	0,996	0,9-0,082	0,915
30			9	0	8,27	5,78	0,998	0,9-0,068	0,807
30		100	4,50	0	6,51	8,65	0,990	0,9-0,100	0,983
30		300	4,50	0	5,15	1,01	0,998	0,9-0,076	0,913
30		600	4,50	0	1,89	1,70	0,993	0,9-0,229	0,990
30		800	4,50	0	2,26	0,40	0,988	0,9-0,577	0,996
30	0,2		4,50	0	5,98	0,58	0,999	0,9-0,049	0,974
30	0,4		4,50	0	5,57	0,92	0,997	0,9-0,029	0,952
30	0,6		4,50	0	5,47	0,57	0,994	0,9-0,052	0,957

Çizelge 4.2 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri

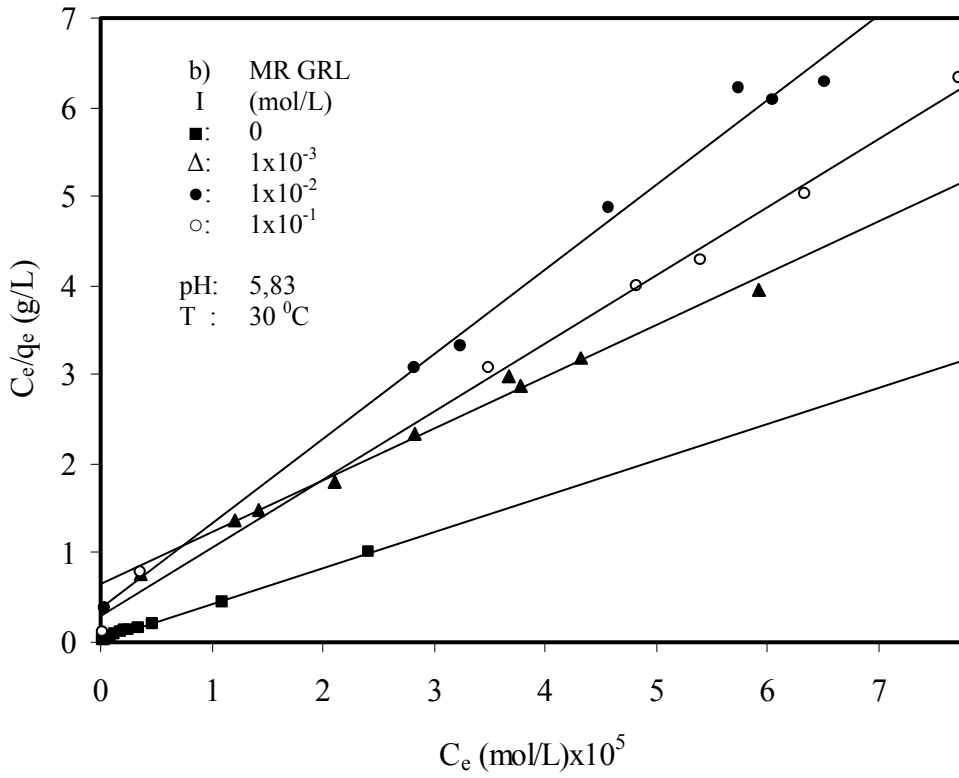
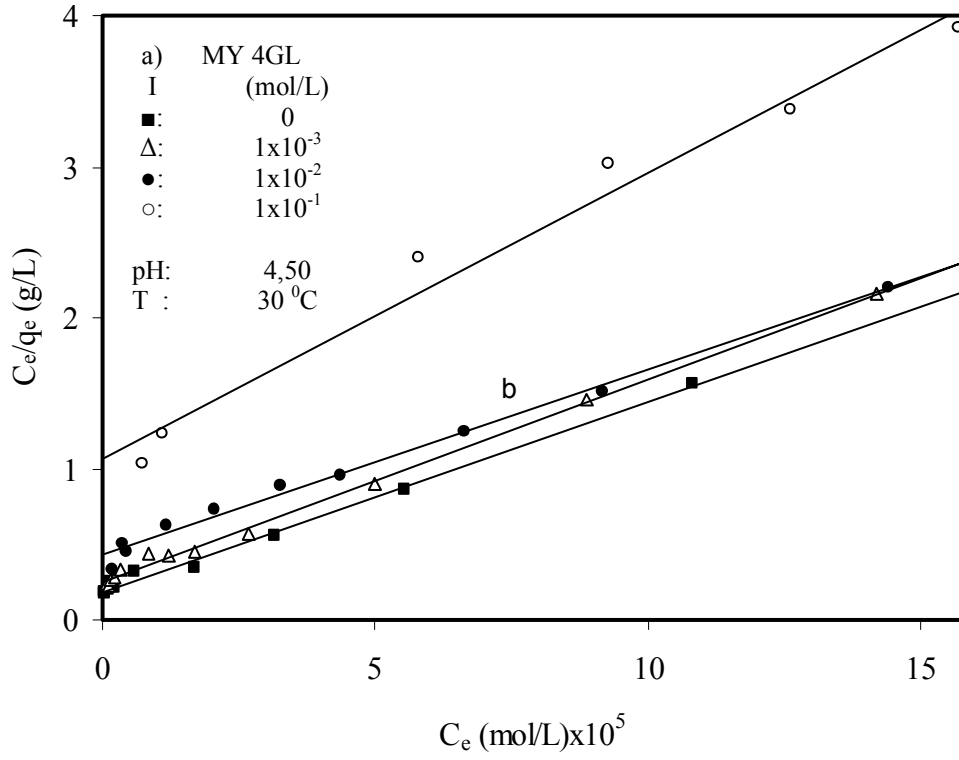
Parametreler				Langmuir izotermi				Freudlich izotermi	
Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ (M)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	pH	[I] (mol/L)	q _m (mol/g)x10 ⁵	K (L/mol)x10 ⁵	R ²	R _L	R ²
30			5,83	0	2,46	15,72	0,998	0,7-0,025	0,951
40			5,83	0	2,31	8,54	0,995	0,8-0,045	0,972
50			5,83	0	2,06	8,06	0,996	0,9-0,043	0,825
60			5,83	0	1,57	12,30	0,998	0,7-0,023	0,829
30			5,83	0,001	1,72	0,90	0,990	0,9-0,157	0,994
30			5,83	0,010	1,30	2,53	0,995	0,9-0,058	0,996
30			5,83	0,100	1,04	2,57	0,990	0,9-0,056	0,978
30			3	0	1,01	9,53	0,983	0,8-0,021	0,974
30			5	0	1,29	2,14	0,997	0,5-0,095	0,846
30			7	0	1,69	1,87	0,996	0,9-0,082	0,953
30			9	0	2,07	2,09	0,991	0,9-0,078	0,911
30		100	5,83	0	2,56	24,15	0,996	0,6-0,050	0,742
30		300	5,83	0	2,31	19,40	0,999	0,9-0,048	0,859
30		600	5,83	0	1,66	1,11	0,991	0,9-0,088	0,973
30		800	5,83	0	0,99	0,57	0,994	0,9-0,135	0,989
30	0,2		5,83	0	2,44	7,09	0,990	0,9-0,081	0,821
30	0,4		5,83	0	2,41	7,69	0,993	0,9-0,068	0,808
30	0,6		5,83	0	2,34	7,40	0,993	0,9-0,076	0,888

Çizelge 4.3 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri

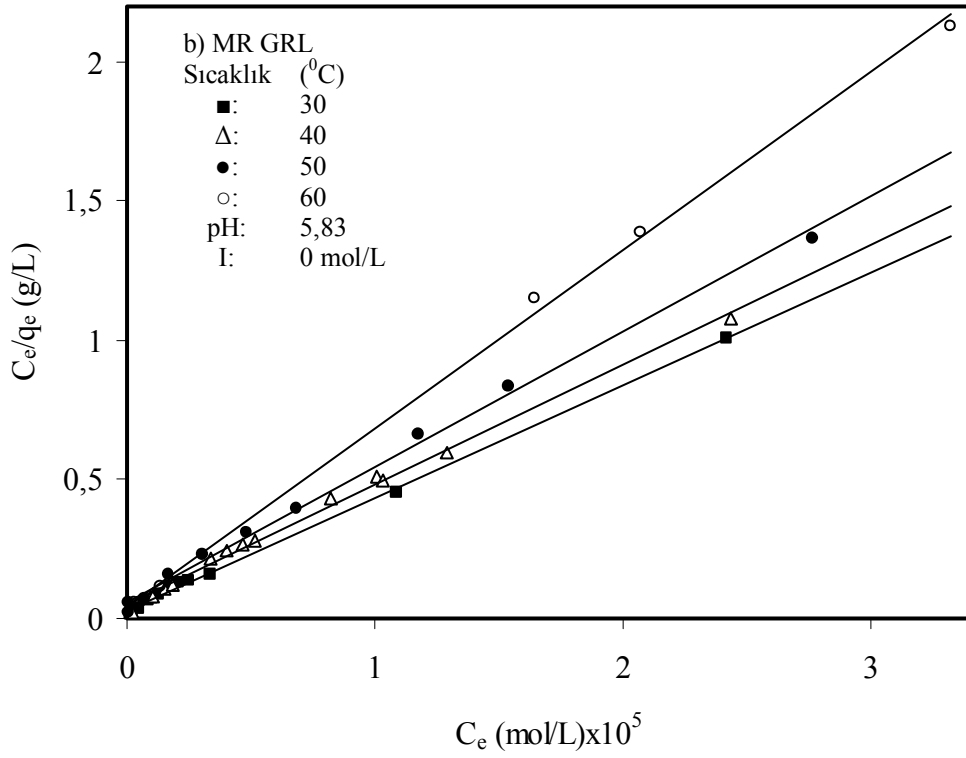
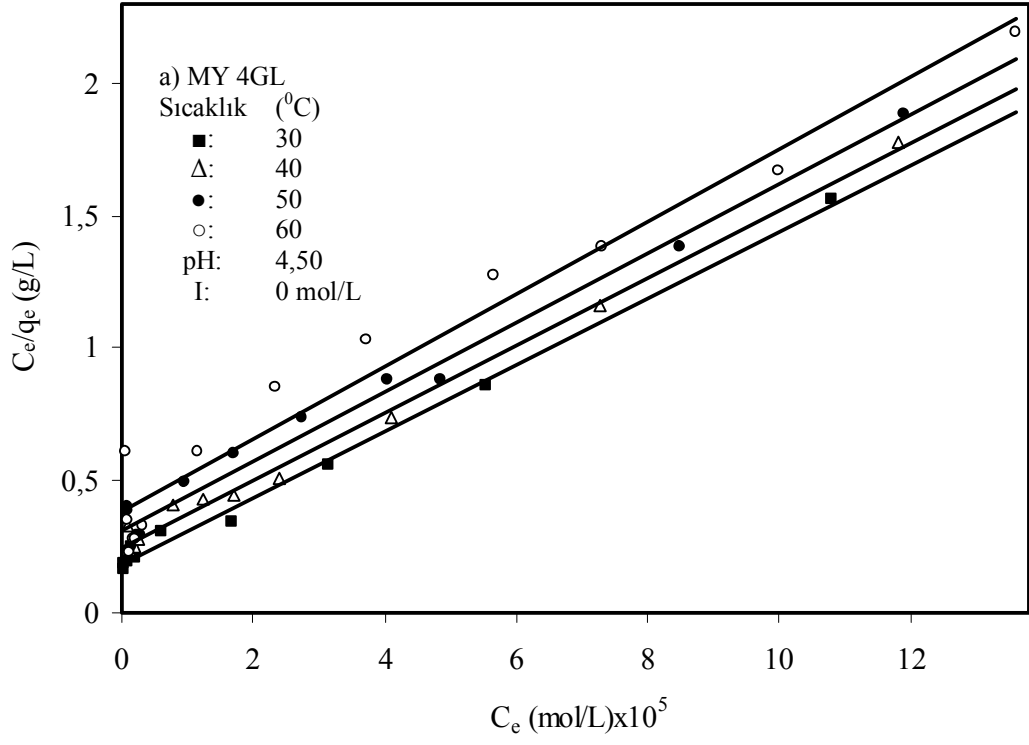
Sıcaklık (°C)	Parametreler				Langmuir izotermi			Freundlich izotermi R ²
	H ₂ SO ₄ (M)	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	pH	[I] (mol/L)	q _m (mol/g)x10 ³	K (L/mol)x10 ³	R _L	
30			3	0	0,87	0,68	0,5-0,163	0,981
40			3	0	0,88	0,90	0,8-0,135	0,953
50			3	0	1,18	0,46	0,9-0,242	0,991
60			3	0	1,09	0,78	0,9-0,148	0,989
30			3	0,001	0,86	0,88	0,8-0,160	0,998
30			3	0,010	0,89	0,90	0,8-0,158	0,978
30			3	0,100	0,94	0,93	0,6-0,147	0,965
30			5	0	0,34	0,30	0,7-0,241	0,996
30			7	0	0,32	0,14	0,8-0,370	0,982
30			9	0	0,24	0,17	0,8-0,317	0,867
30		100	3	0	0,55	0,37	0,8-0,217	0,988
30		300	3	0	0,57	0,26	0,9-0,276	0,948
30		600	3	0	0,86	0,90	0,7-0,138	0,867
30		800	3	0	1,09	1,08	0,9-0,108	0,939
30			5,98	0	0,34	0,19	0,5-0,262	0,970
30	0,2		5,98	0	0,43	0,18	0,8-0,280	0,980
30	0,4		5,98	0	0,53	0,16	0,8-0,325	0,961
30	0,6		5,98	0	0,52	0,53	0,7-0,132	0,903



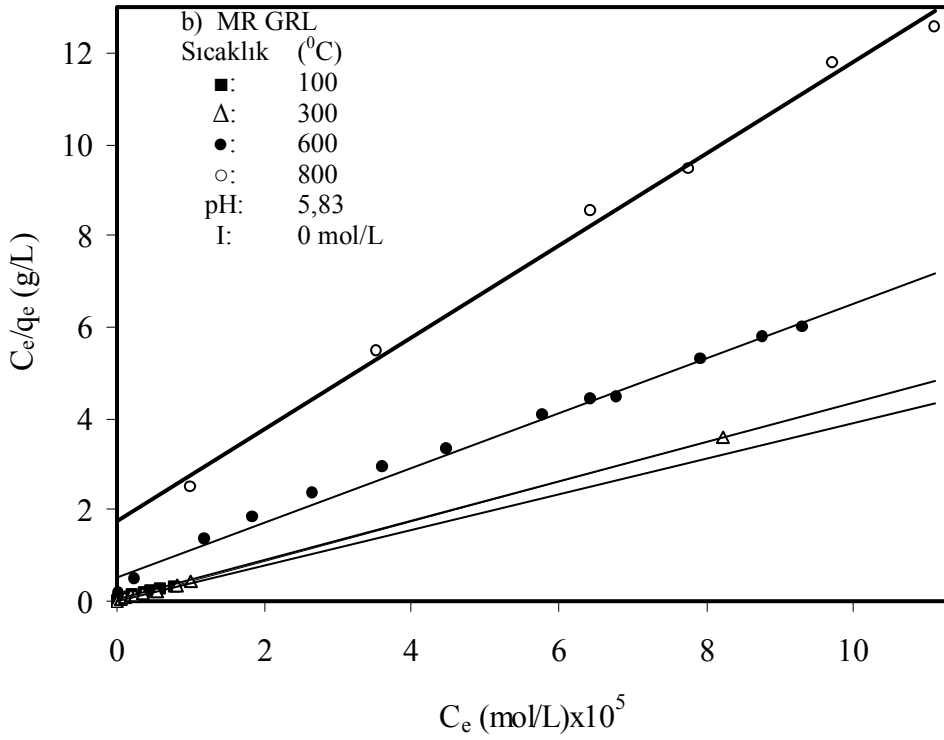
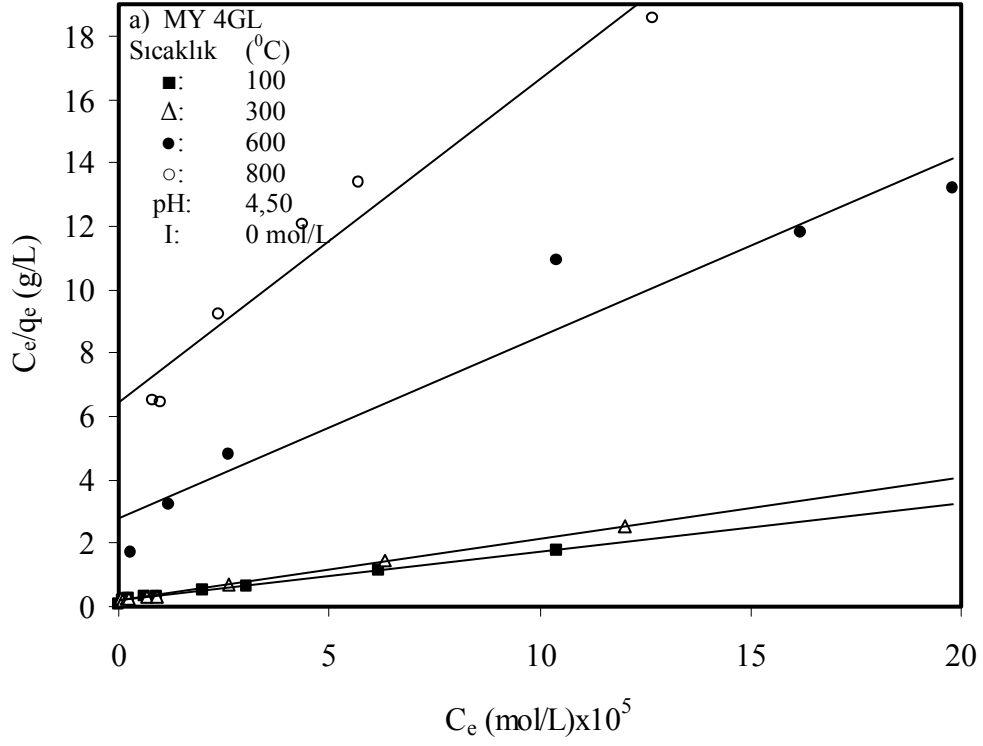
Şekil 4.1 Şekil 3.1'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



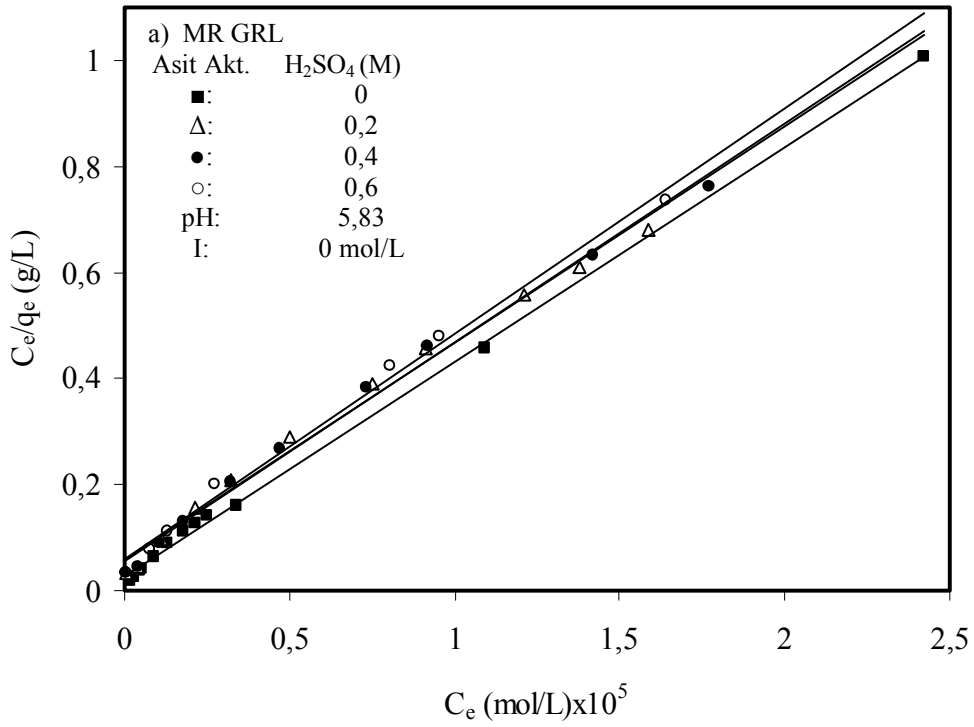
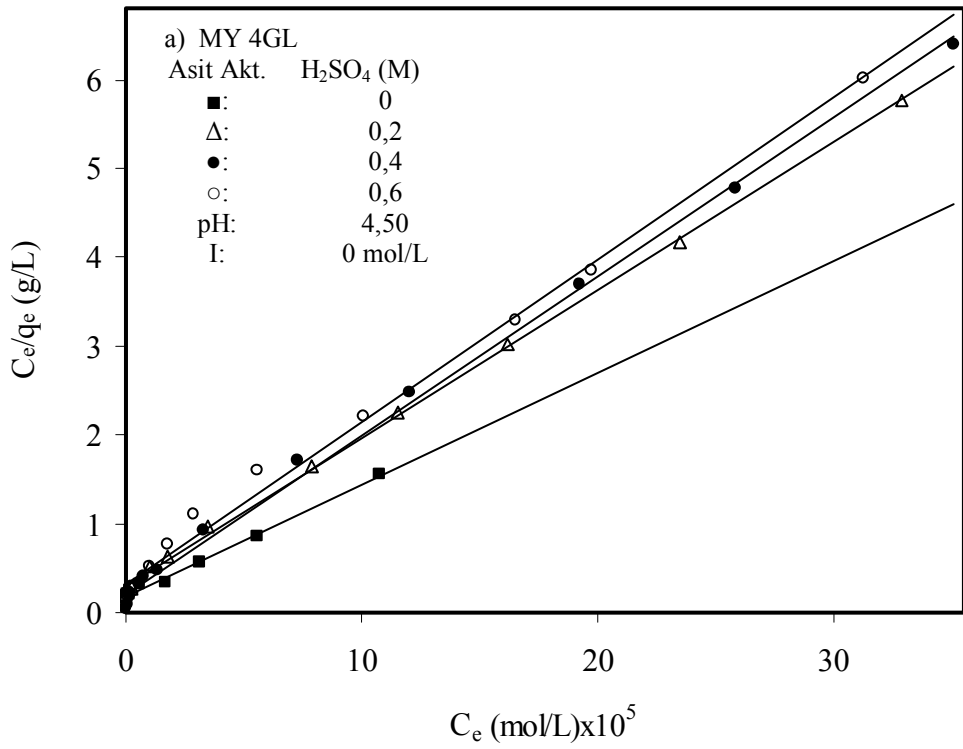
Şekil 4.2 Şekil 3.2'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



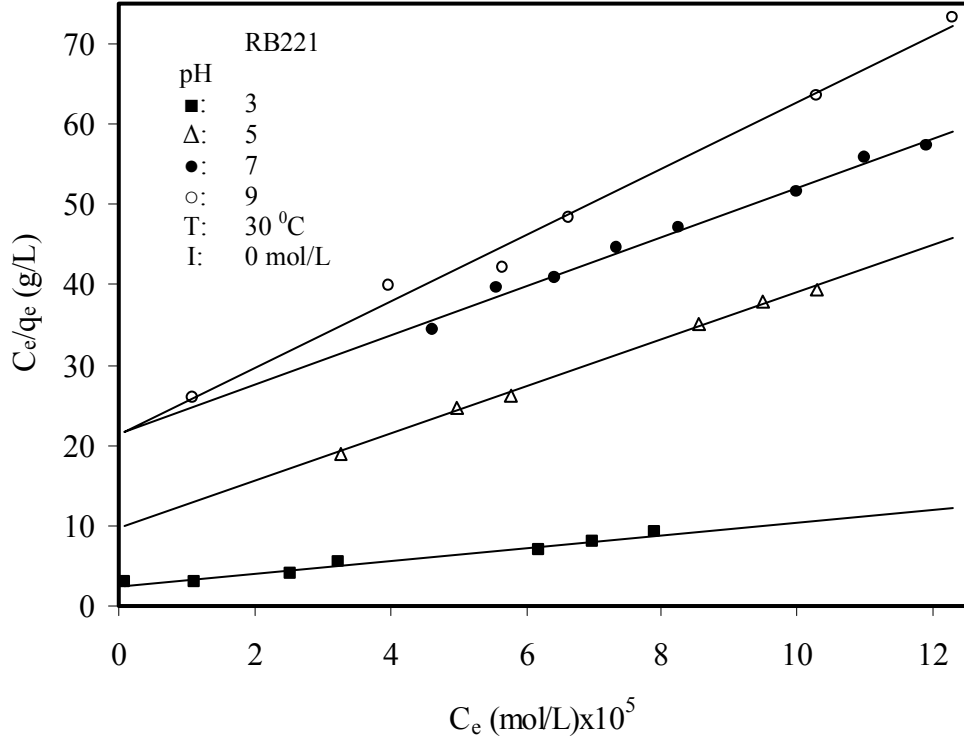
Şekil 4.3 Şekil 3.3'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



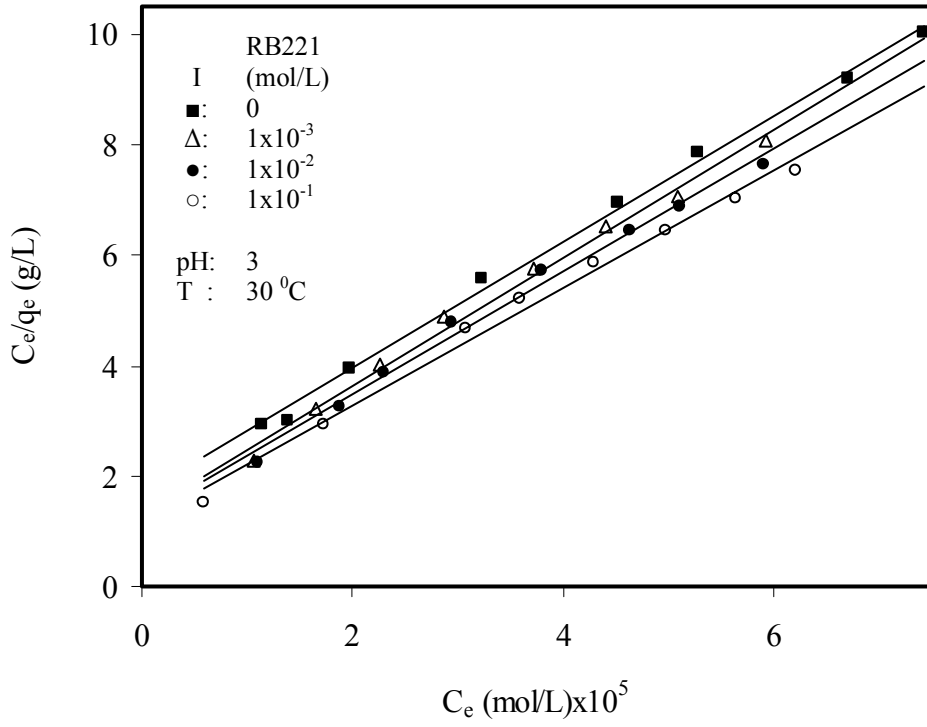
Şekil 4.4 Şekil 3.4'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



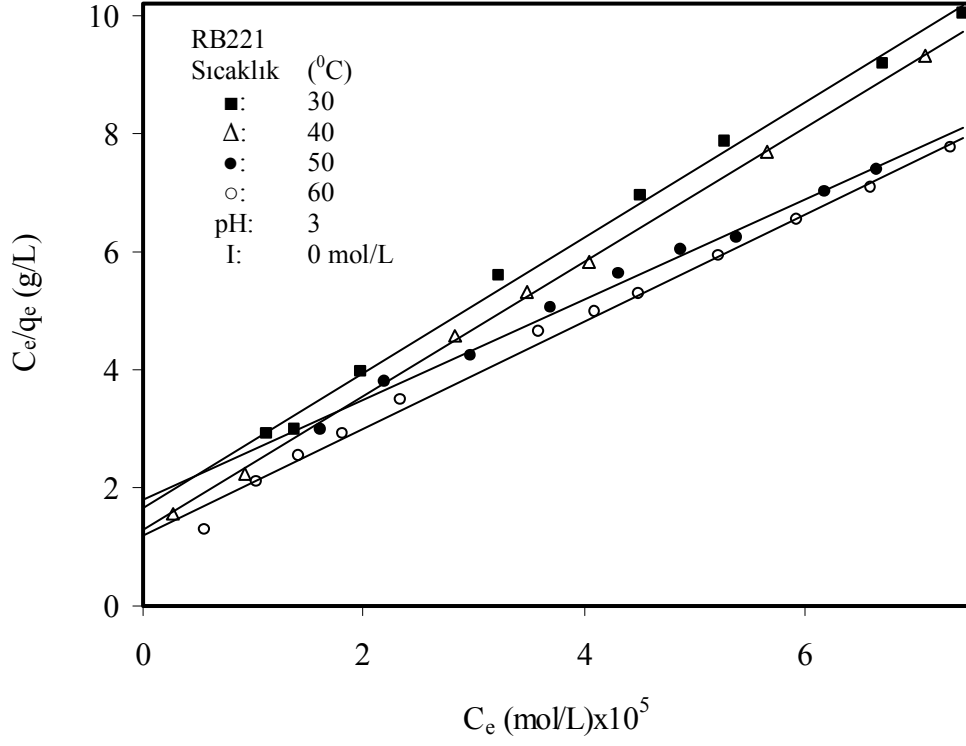
Şekil 4.5 Şekil 3.5'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



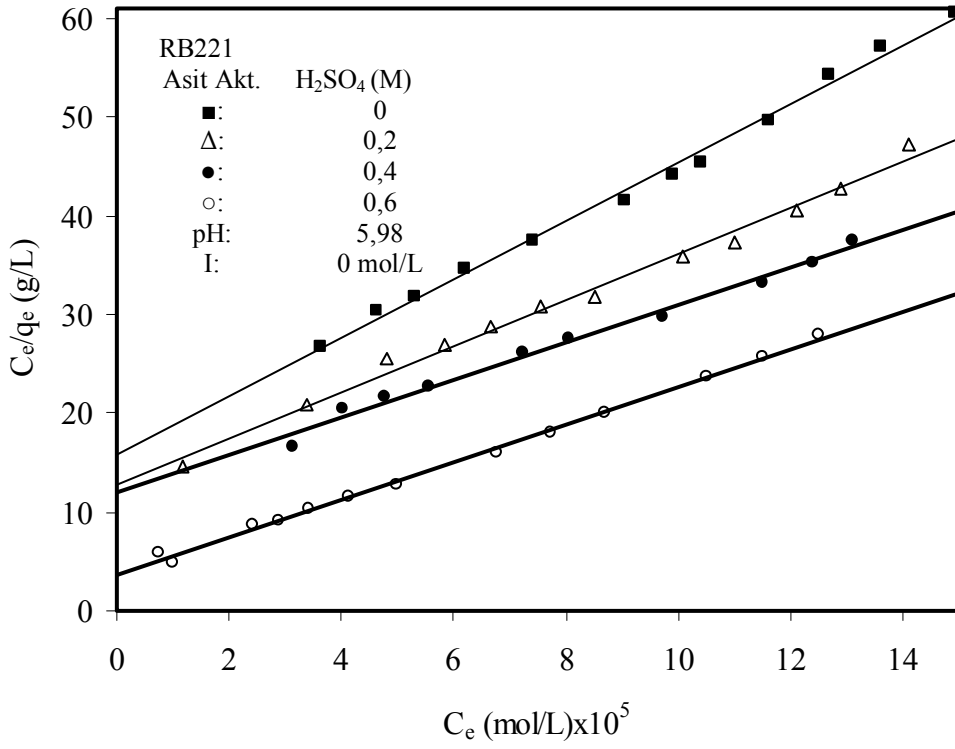
Şekil 4.6 Şekil 3.6'daki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



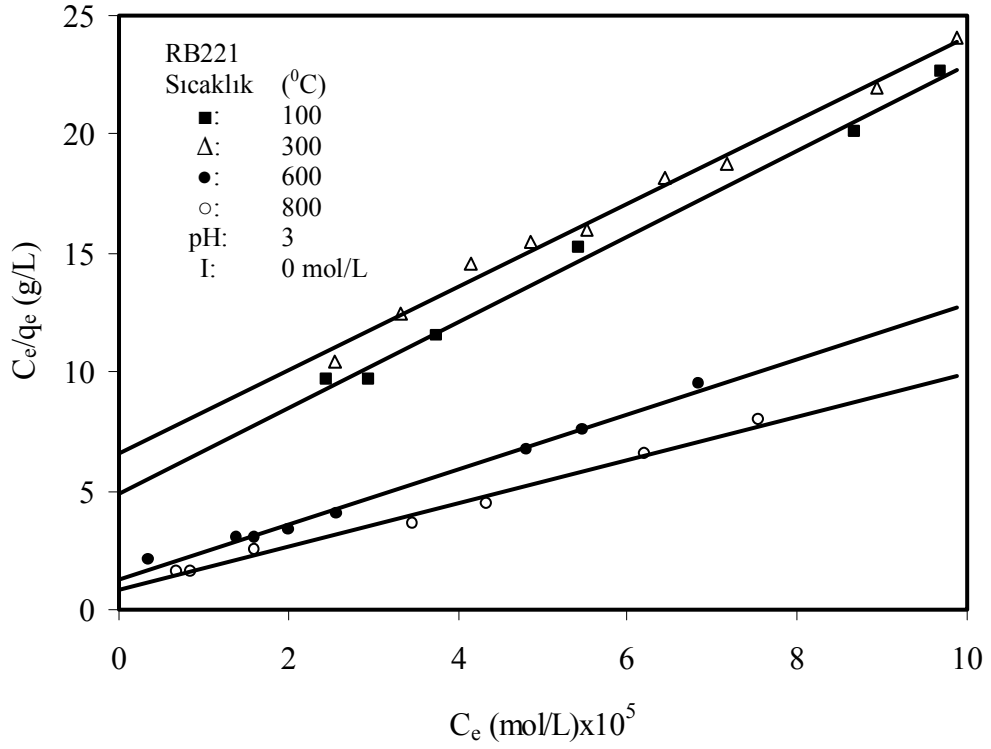
Şekil 4.7 Şekil 3.7'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.8 Şekil 3.8'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.9 Şekil 3.9'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.10 Şekil 3.10'daki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermleri

Çizelge 4.4 Kaolinitin adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması

Adsorbentler	Boyar maddeler	$q_m \times 10^4$ (mol/g)	Referanslar
Ham perlit	Metilen mavisi	1.804-7.118	[76]
Genleşmiş perlit	Metilen mavisi	0.465-0.821	[76]
Bentonit	Metilen mavisi	1.12-2.27	[74]
Zeolite	Metilen mavisi	1.42	[77]
Aktif karbon	Metilen mavisi	10	[78]
Sepiyolit	Metilen mavisi	1,63-2,73	[79]
Sepiyolit	Metil viyolet	0,18-0,26	[79]
Kaolinit	MY 4GL	0,19-0,85	Bu çalışma
Kaolinit	MR GRL	0,10-0,26	Bu çalışma
Kaolinit	RB221	0,03-0,12	Bu çalışma

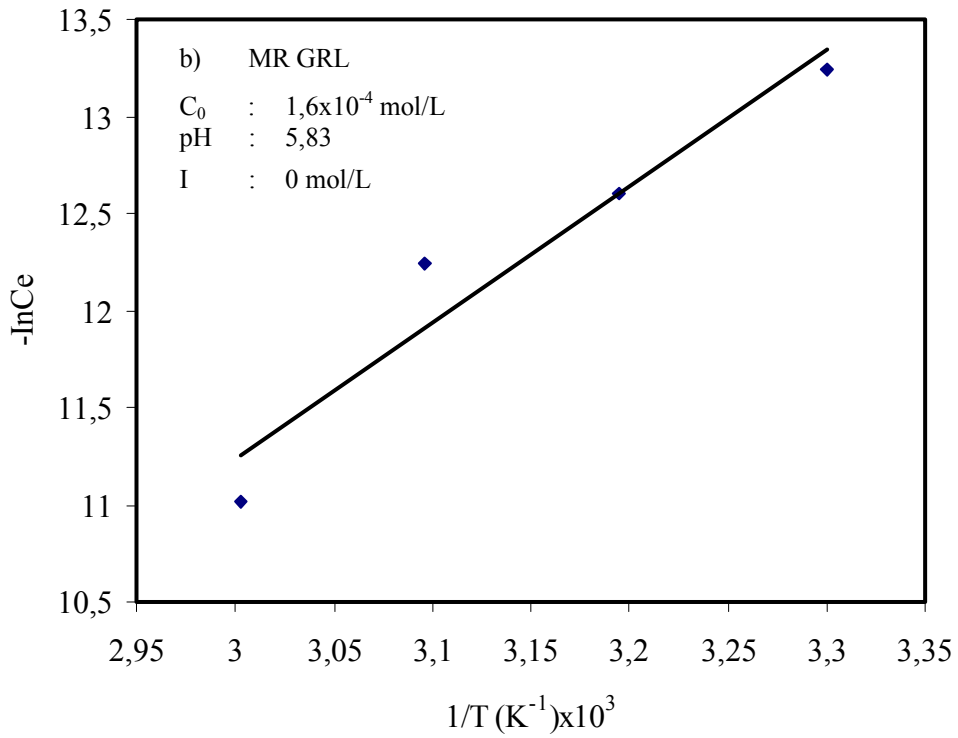
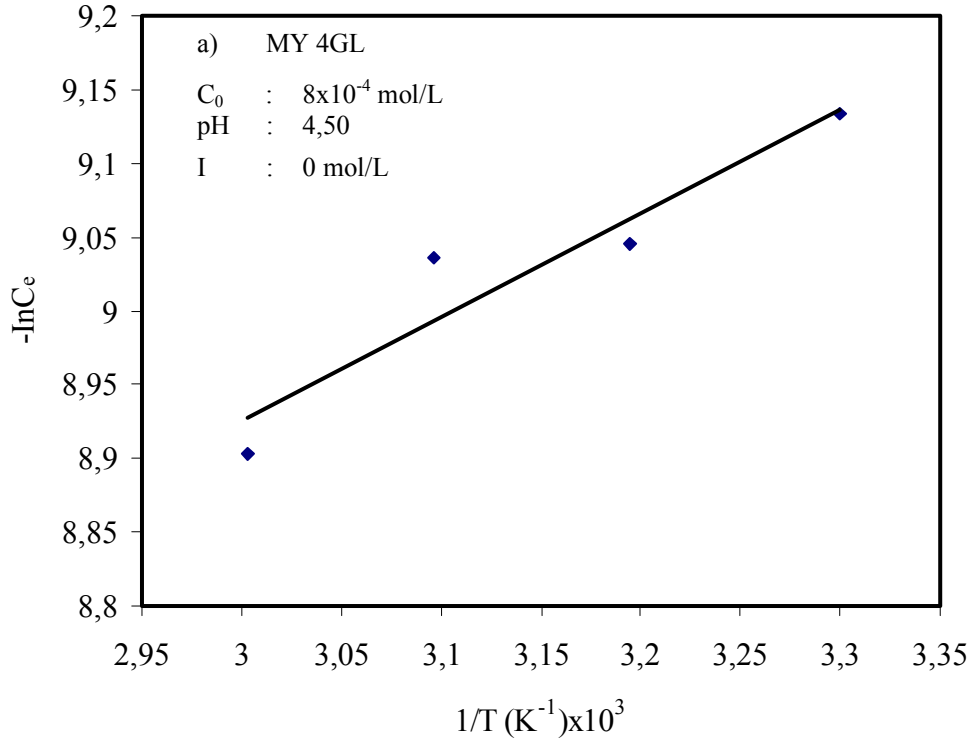
4.3 ADSORPSİYON ISISI

Çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinden, örtülme kesrinin ($\theta=q_e/q_m$) bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon ısı (ΔH), aşağıdaki eşitlikten belirlenebilir[75]:

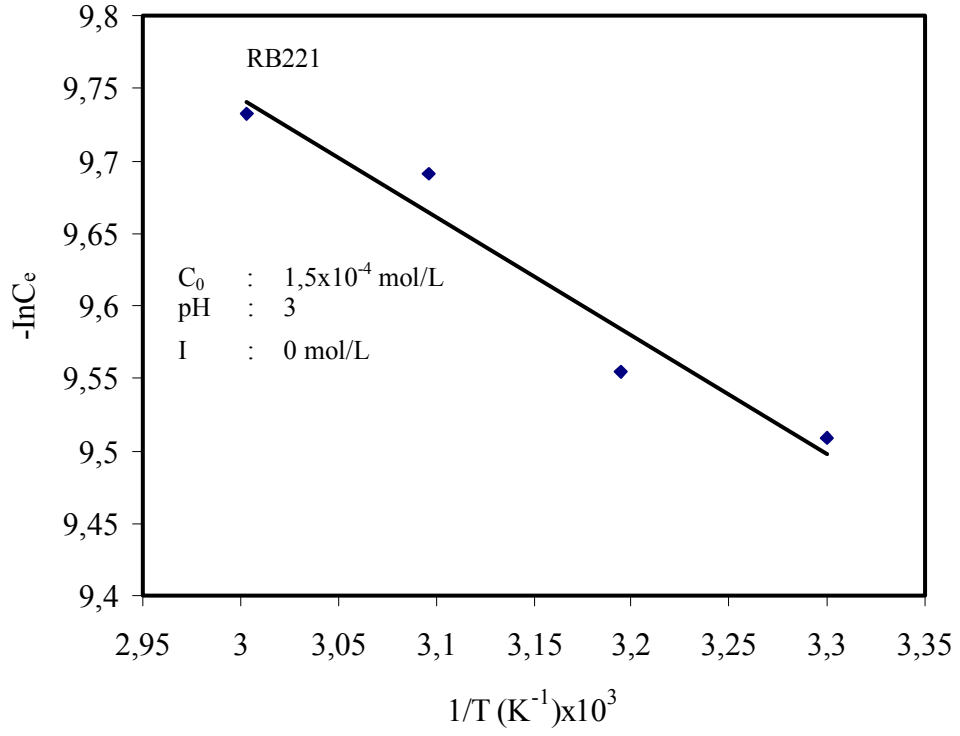
$$\left[\frac{\partial \ln(C_e)}{\partial (1/T)} \right]_{\theta=0,5} = \frac{\Delta H^0}{R_g} \quad (4.6)$$

Burada R_g , gaz sabitidir.

Langmuir eşitliğinden 0,5'lik yüzey örtülme kesrinde C_e 'nin değeri $1/K$ 'ya eşittir. $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisinin eğiminden ΔH^0 değeri bulunabilir. Şekil 4.11a ve b ile 4.12 sırasıyla katyonik boyar maddeler ile anyonik boyar madde için çizilmiş $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiklerini göstermektedir. Kaolinit yüzeyinde MY 4GRL ve MR GRL'nin adsorpsiyonu için ΔH^0 değeri sırasıyla -5,85 kJ/mol ve -58,61 kJ/mol; ve RB221'in adsorpsiyonu için ΔH^0 'ın değeri 6,79 kJ/mol olarak hesaplandı. Kaolinit yüzeyinde katyonik boyar maddelerin adsorpsiyonu için hesaplanmış entalpi değerlerinin negatif ve küçük olması adsorpsiyon prosesinin ekzotermik proses ve adsorbent-adsorbat arasındaki etkileşimlerin fiziksel etkileşimler olduğunu göstermektedir. Yine kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonu için hesaplanmış ΔH^0 değerinin küçük ve pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik proses ve etkileşimlerin fiziksel etkileşimler olduğunu göstermektedir [25,80]. Benzer sonuçlar aktif karbon yüzeyinde farklı boyar maddelerin adsorpsiyonu için de bulunmuştur [70].



Şekil 4.11 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyon için $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi

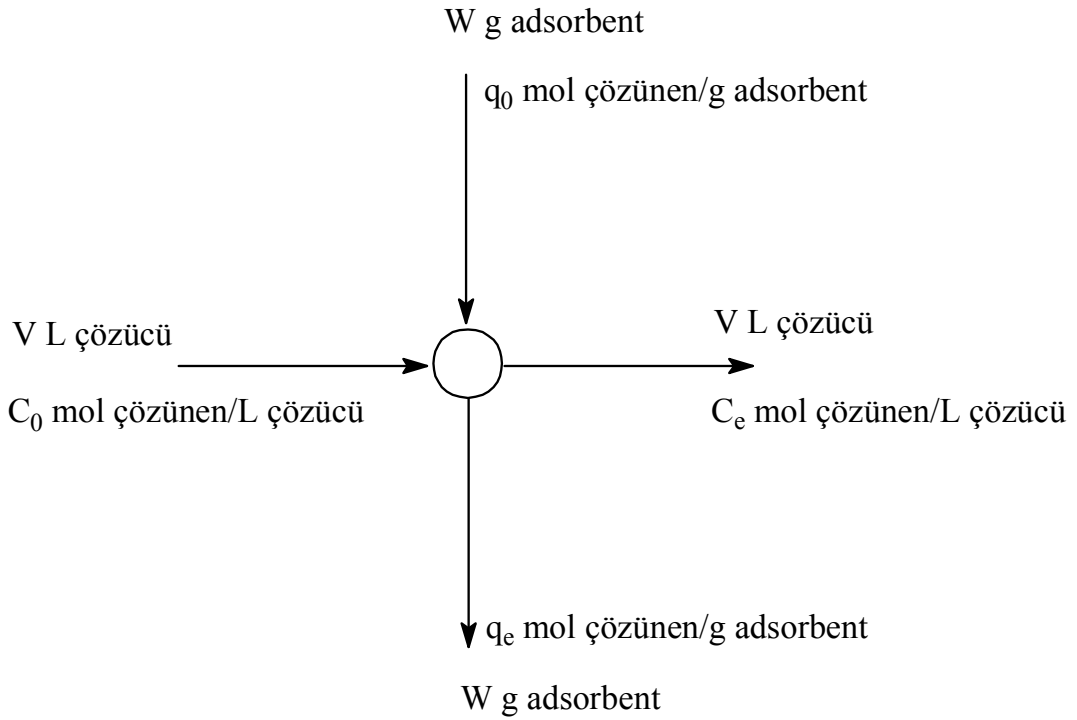


Şekil 4.12 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon için $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi

4.4 İZOTERM VERİLERİNDEN KESİKLİ ÇALIŞAN REAKTÖR TASARIMI

Kesikli çalışan reaktör sistemlerinin dizaynını belirlemede, adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır [44] ve sistemin basit bir dizaynı Şekil 4.13'de verilmektedir. Çözelti hacmi V ve adsorbatın başlangıç konsantrasyonu C_0 ise işlem sırasında, W g kaolinit çözeltiliye ilave edildiğinde, çözeltinin konsantrasyonu C_0 'dan C_e 'ye azalacaktır. Sıvı çözeltiliden uzaklaştırılan adsorbatın konsantrasyonu, katı tarafından adsorplanmış olan adsorbatın konsantrasyonuna eşit olacaktır. Buna göre eşitlik şöyle verilebilir:

$$V(C_0 - C_e) = W(q_e - q_0) = Wq_e \quad (4.7)$$



Şekil 4.13 Kesikli çalışan reaktörün dizaynı

Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin uygun olduğu Bölüm 4.2'de ifade edildi. Sonuç olarak (1.11) eşitliğindeki q_e 'nin (4.7) denkleminde yerine konulması ve düzenlenmesi ile,

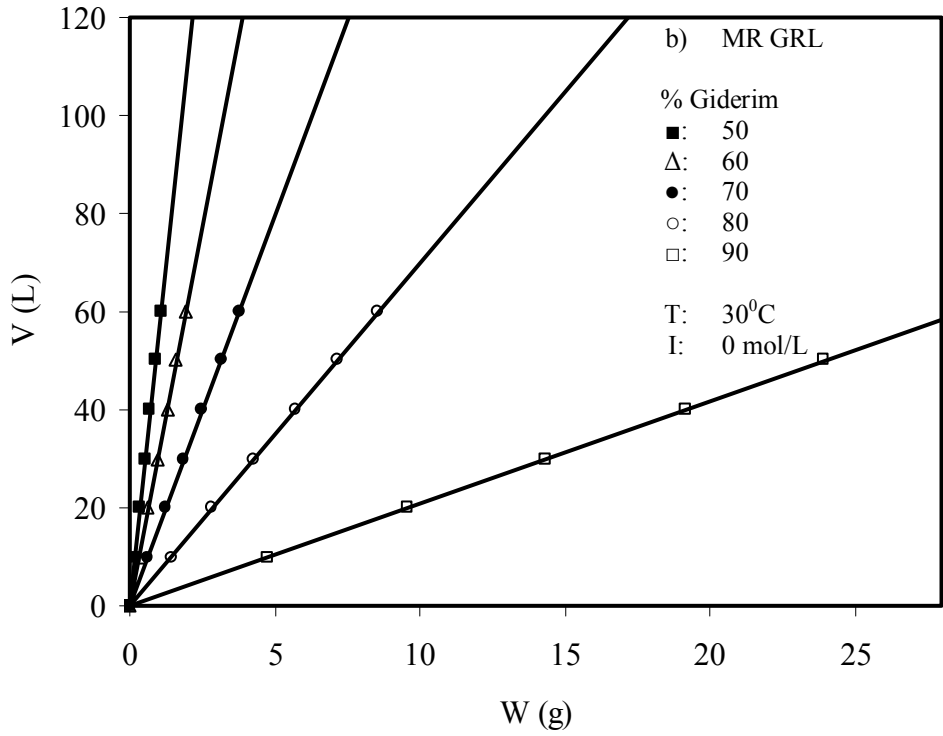
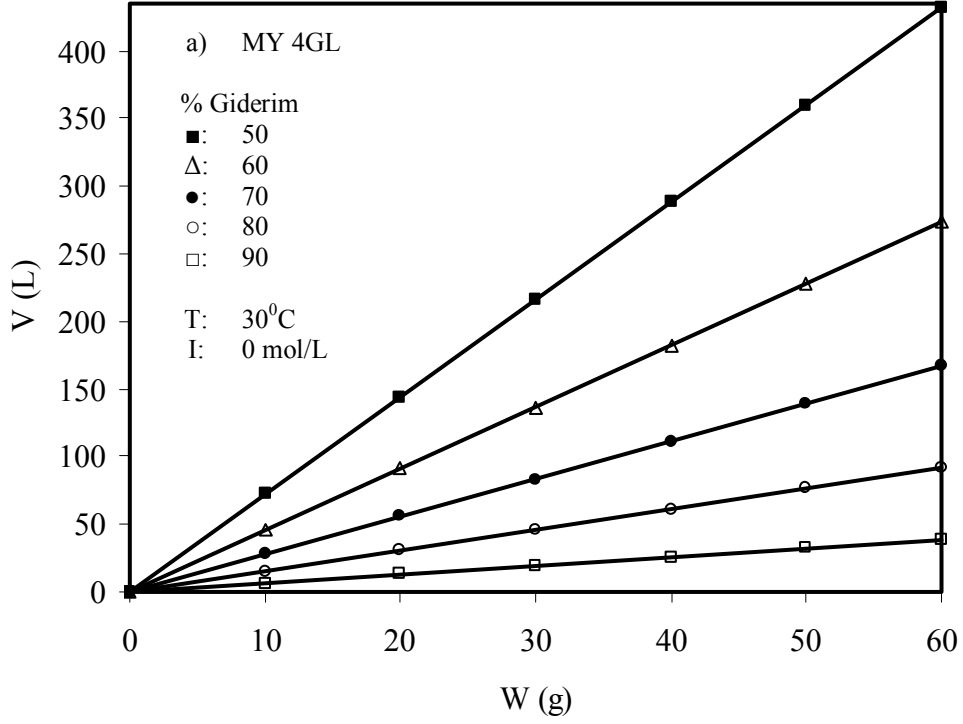
$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\left(\frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \right)} \quad (4.8)$$

eşitliği elde edilir.

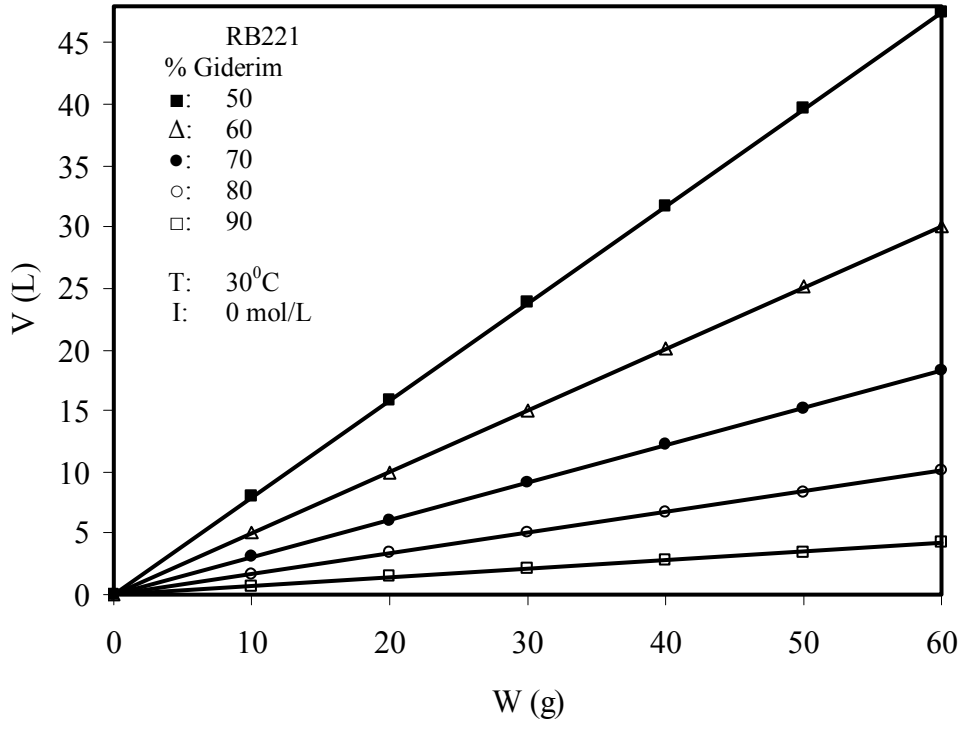
Kaolinit yüzeyinde MY 4GL, MR GRL ve RB221'in adsorpsiyonu için (4.8) eşitliğinden elde edilmiş olan veriler Çizelge 4.5'de verilmiş ve Şekil 4.14 ve 4.15'de grafik edilmiştir. Grafikler, tabii pH ve 30 °C'de MY 4GL, MR GRL ve RB221'in başlangıç konsantrasyonlarının 1,0x10⁻⁵ mol/L olması durumunda adsorbentin farklı kütlelerinin kullanılmasıyla boyar madde içeriklerinin % 50-90 aralığında azaltmak için ilave edilmesi gereken çözeltilerin miktarlarını göstermektedir.

Çizelge 4.5 MY 4GL, MR GRL ve RB221 içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları

MY 4GL	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V	0,138	0,219	0,360	0,654	1,565
MR GRL	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V	0,018	0,032	0,062	0,143	0,478
RB221	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V	1,261	1,993	3,275	5,951	14,244



Şekil 4.14 MY 4GL ve MR GRL'nin farklı giderim yüzdeleri için adsorbentin kütlesinin (W), çözelti hacmine (V) karşı eğrisi



Şekil 4.15 RB221'in farklı giderim yüzdeleri için adsorbentin kütlesinin (W), çözelti hacmine (V) karşı eğrisi

4.5 ADSORPSİYON HIZI

Adsorpsiyon hızı, reaksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak farklı karıştırma hızlarında, boyar madde konsantrasyonlarında, pH'larda, iyon şiddetlerinde, sıcaklıklarda, asit- ve ısıl aktivasyonlarında incelendi.

4.5.1 Katyonik Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon Hızı

4.5.1.1 Karıştırma Hızının Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi tabii pH ve 30 °C'de sırasıyla 5×10^{-4} ve 2×10^{-4} mol/L başlangıç boyar madde konsantrasyonları kullanılarak 200, 400 ve 600 rpm karıştırma hızlarında incelendi ve Şekil 3.11a ve b'de verildi. Şekillerden de görüldüğü gibi karıştırma hızının adsorpsiyon hızı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı bulundu.

4.5.1.2 Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Katyonik boyar maddelerin kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon hızına boyar madde konsantrasyonunun etkisi, farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında incelendi. Şekil 3.12a ve b reaksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak kaolinit yüzeyinde adsorplanan boyar maddelerin miktarlarını göstermektedir. Sonuçlar kaolinitin yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin 150 dakikalık zaman periyodunda adsorpsiyon dengesine eriştiğini göstermektedir. Bu nedenle deneylerde 150 dakika adsorpsiyon denge süresi olarak alındı. Şekil 3.12a ve b zamanın bir fonksiyonu olarak tabii pH ve 30 °C'de yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyon hızlarına ait eğrileri göstermektedir. Kaolinit ile sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminin adsorpsiyon dengesine erişinceye kadar arttığı bulundu. MY 4GL'nin pH 4,50 ve 30 °C'de başlangıç konsantrasyonunun 3×10^{-4} mol/L'den 7×10^{-4} mol/L'ye artması ile adsorplanmış miktarının $2,92 \times 10^{-5}$ mol/L'den $6,46 \times 10^{-5}$ mol/L'ye arttığı; MR GRL'nin pH 5,83 ve 30 °C'de başlangıç konsantrasyonunun $1,5 \times 10^{-4}$ mol/L'den $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L'ye artması ile adsorplanmış miktarının $1,48 \times 10^{-5}$ mol/L'den $2,41 \times 10^{-5}$ mol/L'ye arttığı bulunmuştur. Adsorplanmış miktarın zamanla değişimine ait eğriler, kaolinit

yüzeyinde boyar maddelerin farklı konsantrasyonlarda doygunluğa eriştiğini göstermektedir. Bu kaolinit yüzeyinin boyar maddeler tarafından tek tabaka ile kaplandığının bir göstergesidir [81].

4.5.1.3 pH'nın Etkisi

Şekil 3.13a ve b reaksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak farklı başlangıç pH değerlerinde boyar maddelerin adsorplanan miktarlarını göstermektedir. MY 4GL'nin 5×10^{-4} mol/L konsantrasyonunda ve 30°C 'de, pH'nın 3'den 9'ye artması ile adsorplanmış madde miktarının $4,72 \times 10^{-5}$ mol/L'den $4,90 \times 10^{-5}$ 'ye mol/L arttığı; MR GRL'nin 2×10^{-4} mol/L konsantrasyonunda ve 30°C 'de pH'nın 3'den 9'a artması ile adsorplanmış miktarının $1,90 \times 10^{-5}$ mol/L'den $1,96 \times 10^{-5}$ mol/L'ye arttığı bulunmuştur.

4.5.1.4 İyon Şiddetinin Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi 30°C 'de ve doğal pH'da 1×10^{-1} , 1×10^{-2} ve 1×10^{-3} mol/L KCl çözeltileri içerisinde incelendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.22 ve 3.23'de verilmiştir. Şekil 3.14a ve b'de görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyon hızının azaldığı bulunmuştur. Bu azalma potasyum ve klorürü iyonlarının adsorbent ile adsorbat arasına girerek etkileşimleri azaltmasından dolayı olabilir.

4.5.1.5 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkiye sahiptir. Sıcaklıktaki artma dış sınır tabakaya karşı ve çözeltilerin viskozitesindeki azalmadan dolayı adsorbent taneciklerinin iç gözeneklerinde adsorbat moleküllerinin difüzyon hızının artmasına neden olur. Ayrıca sıcaklıktaki değişim, belli bir adsorbat için adsorbent denge kapasitesini de değiştirebilir [82]. Şekil 3.15a ve b kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL boyar maddelerinin farklı sıcaklıklarda adsorplanmış miktarlarının zamanla değişimini göstermektedir. Bu şekillerden görüldüğü gibi artan sıcaklıkla

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon hızının azaldığı bulunmuştur. Bu, MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir proses olduğunu ve artan sıcaklıkla adsorplanan miktarın azalması desorpsiyon hızının adsorpsiyon hızından daha büyük olduğunu göstermektedir.

4.5.1.6 Adsorpsiyon Hızı Üzerine Asit Aktivasyonunun Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon hızına asit aktivasyonunun etkisi 0,2; 0,4 ve 0,6 M H₂SO₄ ile aktive edilmiş kaolinit örnekleri kullanılarak 400 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.26 ve 3.27'de verilmiş olup, Şekil 3.16a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan asit aktivasyonu ile kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyon hızının azaldığı bulunmuştur. Bu azalma daha önce açıklandığı gibi artan asit aktivasyonu ile yüzeydeki fonksiyonel grupların daha pozitif hale gelmesinden dolayı olabilir. Çünkü asit aktivasyonu ile yüzeydeki –SOH₂⁺ gruplarının sayısının artmasından dolayı katyonik boyar madde molekülleri ile yüzeyin etkileşimi güçleşecektir.

4.5.1.7 Adsorpsiyon Hızı Üzerine Isıl Aktivasyonun Etkisi

MY 4GL ve MR GRL'nin kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon hızına ısı aktivasyonunun etkisi 100, 300, 600 ve 800 °C'de kalsine edilmiş kaolinit örnekleri kullanılarak 400 rpm karıştırma hızında incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.28 ve 3.29'da verilmiş olup, Şekil 3.17a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan kalsinasyon sıcaklığı ile kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyon hızının azaldığı bulunmuştur.

4.5.2 Anyonik Boyar Maddenin Adsorpsiyon Hızı

4.5.2.1 Karıştırma Hızının Etkisi

Sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine RB221'in adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi çözelti pH'sında, 30 °C'de ve 4x10⁻⁴ mol/L başlangıç boyar madde

konsantrasyonunda sırasıyla 200, 400 ve 600 rpm karıştırma hızlarında incelendi ve deneysel veriler Şekil 3.18’de grafik edildi. Şekilden de görüldüğü gibi karıştırma hızının adsorpsiyon hızı üzerine önemli bir etkisinin olmadığı bulundu.

4.5.2.2 Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

RB221’in kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon hızına boyar madde konsantrasyonunun etkisi, farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında incelendi. Şekil 3.19 reaksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak kaolinit yüzeyinde adsorplanan boyar maddenin miktarlarını göstermektedir. Sonuçlar kaolinitin yüzeyinde RB221’in 60 dakikada adsorpsiyon dengesine eriştiğini göstermektedir. Bu nedenle, 60 dakika adsorpsiyon kinetiği hesaplamalarında denge süresi olarak alındı. Şekil 3.19 zamanın bir fonksiyonu olarak tabii pH ve 30 °C’de yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda sulu çözeltilerinden kaolinit yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyon hızı eğrilerini göstermektedir. Kaolinit ile sulu çözeltilerden anyonik boyar maddenin gideriminin adsorpsiyon dengesine erişinceye kadar arttığı bulundu. pH 5,98 ve 30 °C’de RB221’in başlangıç konsantrasyonunun 1×10^{-4} mol/L’den 3×10^{-4} mol/L’ye artması ile adsorplanmış miktarın $6,03 \times 10^{-6}$ mol/L’den $1,11 \times 10^{-5}$ mol/L’ye arttığı bulunmuştur. Adsorplanmış miktarın zamanla değişimine ait eğriler, kaolinit yüzeyinde boyar maddelerin farklı konsantrasyonlarda doyumluğa eriştiğini göstermektedir.

4.5.2.3 pH’nın Etkisi

Şekil 3.20 reaksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak farklı başlangıç pH değerlerinde boyar maddenin adsorplanan miktarlarını göstermektedir. 30 °C ve 4×10^{-4} mol/L başlangıç konsantrasyonunda RB221’in sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine adsorpsiyon hızının, pH’nın 3’den 9’a arttırılması ile azaldığı bulundu. Artan pH ile adsorplanan miktardaki bu azalma kaolinit yüzeyi ile boyar madde arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin bir sonucu olabilir.

4.5.2.4 İyon Şiddetinin Etkisi

RB221'in kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi 30 °C'de ve doğal pH'da 1×10^{-1} , 1×10^{-2} ve 1×10^{-3} mol/L KCl çözeltileri içerisinde incelendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.33'de verilmiş olup Şekil 3.21'de grafik edilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile boyar madde giderim hızının arttığı bulunmuştur.

4.5.2.5 Sıcaklığın Etkisi

Şekil 3.22 kaolinit yüzeyinde RB221 boyar maddesinin farklı sıcaklıklarda adsorplanmış miktarlarının zamanla değişimini göstermektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi artan sıcaklıkla adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon hızındaki artış boyar madde moleküllerinin hareketinin artmasının bir sonucu olabilir. Yine sıcaklık artışı ile adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızından daha büyük olduğu söylenebilir. Sonuçlar adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir.

4.5.2.6 Adsorpsiyon Hızı Üzerine Asit Aktivasyonunun Etkisi

RB221'in kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon hızına asit aktivasyon etkisi 0,2; 0,4 ve 0,6 M H₂SO₄ çözeltileri ile aktive edilmiş kaolinit örnekleri kullanılarak 400 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.35'de verilmiş olup, Şekil 3.23'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan asit aktivasyonu ile kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur. Kaolinit yüzeyi asit aktivasyon ile daha pozitif hale geleceğinden dolayı anyonik karakterdeki boyar madde ile etkileşmesi daha kolay olacaktır.

4.5.2.7 Adsorpsiyon Hızı Üzerine Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

RB221'in kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon hızına kalsinasyon sıcaklığının etkisi 100, 300, 600 ve 800 °C'de kalsine edilmiş kaolinit örnekleri kullanılarak 400 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.36'da

verilmiş olup, Şekil 3.24’de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan kalsinasyon sıcaklığı ile RB221’in kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyon hızının 300 °C’ye kadar azaldığı ve sonra tekrar arttığı bulunmuştur.

4.6 ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Lagergren ve Svenska tarafından verilmiş olan birinci derece hız ifadesi eşitlik (1.14) ile verilmişti. (1.14) eşitliği için k_1 değerleri, farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları, karıştırma hızları, başlangıç pH değerleri, iyon şiddetleri ve sıcaklıkları için $\ln(q_e - q_t)$ ’nin t ’ye karşı grafik edilmiş eğrilerinden hesaplandı. Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8’den görüldüğü gibi, korelasyon katsayılarının 0,383-0,998 aralığında olması ve 1’den oldukça küçük olması kaolinit yüzeyinde MY 4GL, MR GRL ve RB221’in adsorpsiyonunun birinci derece kinetik eşitliğe uymadığını göstermektedir.

İkinci derece kinetik model (1.15) eşitliği ile verilmişti. İkinci derece kinetik denklem geçerli ise, t/q_t ’nin t ’ye karşı eğrisi düz bir doğru vermelidir. Bu kinetik denklem için daha önceden herhangi bir parametrenin bilinmesine gerek yoktur. Aynı zamanda tüm adsorpsiyon aralığında adsorpsiyon davranışını tahmin etmekte olasıdır. k_2 ve q_e değerleri t/q_t ’nin t ’ye karşı çizilen doğruların eğimlerinden ve ekstrapolasyonlarından hesaplanabilir. t/q_t ’nin t ’ye karşı doğrularından hesaplanmış ve deneysel olarak bulunmuş q_e değerlerinin birbirleri ile iyi bir uyum içinde olduğu Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8’den görülebilir. İkinci derece kinetik model için korelasyon katsayılarının 0,999’dan daha büyük olması, kaolinit yüzeyinde MY 4GL, MR GRL ve RB221’in adsorpsiyon prosesi için bu kinetik eşitliğin uygulanabilirliğini göstermektedir. Farklı şartlarda sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine MY 4GL ve MR GRL’nin adsorpsiyonu için çizilen t/q_t ’nin t ’ye karşı eğrileri Şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22’de; ve RB221’in adsorpsiyonu için çizilen eğriler Şekil 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28 ve 4.29’da verilmektedir. Çizilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden adsorpsiyon hız sabiti k_2 ve denge anında adsorplanmış boyar madde miktarı q_e hesaplanmış ve Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.9 farklı adsorbentler üzerinde bazı maddelerin adsorpsiyon derecelerini göstermektedir. Benzer sonuçlar uçucu kül ve perlit yüzeyinde metilen mavisinin; kalsine edilmiş alunit yüzeyinde reaktif boyar maddelerin; bagas uçucu külü yüzeyinde orange-G ve metil viyoletin; pith üzerinde basic red 22'nin; perlit üzerinde viktoria mavisinin; ve sepiyolit yüzeyinde maxilon blue GRL'nin adsorpsiyonu için bulunmuştur. Diğer taraftan biosorbent ve aktif karbon yüzeyinde metilen mavisinin; battom ash yüzeyinde quinoline sarısının; ve perlit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyonu için adsorpsiyon derecesinin bir olduğu bulunmuştur.

Kaolinit ile başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının yarısını gidermek için gerekli olan yarılanma süresi ($t_{1/2}$), çoğu zaman adsorpsiyon hızının bir ölçüsü olarak düşünülür ve ikinci derece bir adsorpsiyon prosesi için yarılanma süresi aşağıdaki gibi verilebilir [91]:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (4.9)$$

İncelenmiş parametreler için hesaplanan $t_{1/2}$ değerleri Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.6 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL'nin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler

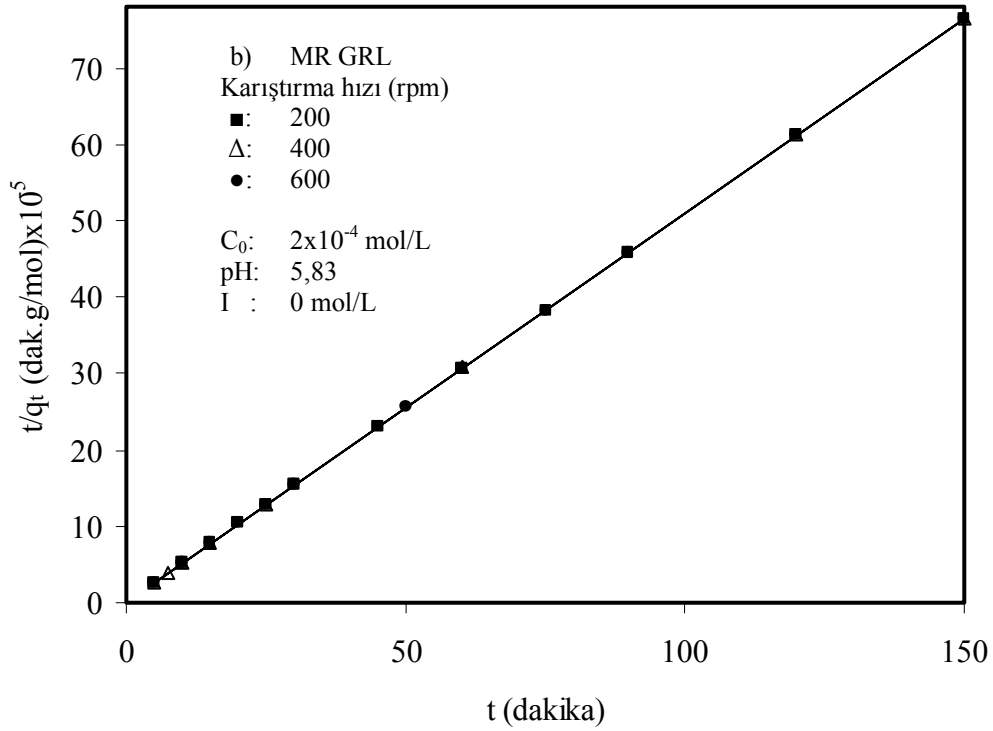
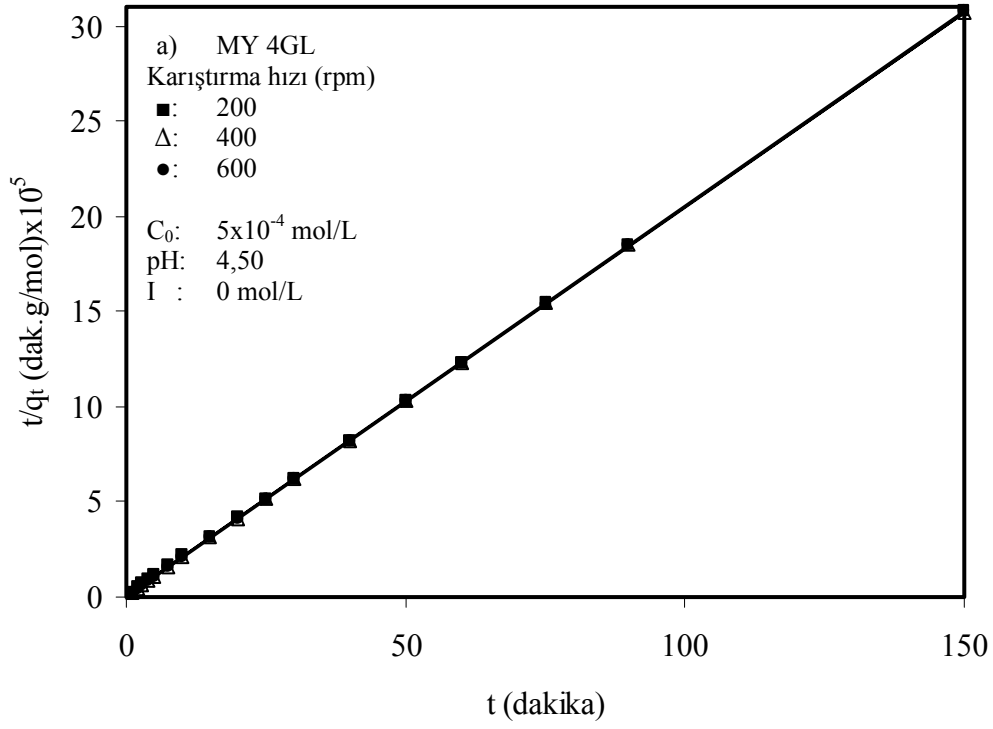
T (°C)	Parametreler						Kinetik modeller					D (cm ² /s) x10 ⁹	t _{1/2} (dak)	
	[C ₀] (mol/L) x10 ⁴	pH	Karıştırma hızı (rpm)	[I] (mol/L)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Asit aktivasyonu (mol/L)	İkinci derece							
							Birinci derece R ²	q _{e(hesap)} (mol/g) x10 ⁵	q _{e(exp)} (mol/g)x10 ⁵	k ₂ x10 ⁻⁴ (g/mol.dak)	R ²			
30	5	Tabii	400	0			0,858	4,89	4,89	4,89	6,52	0,999	9,98	0,313
40	5	Tabii	400	0			0,603	4,82	4,82	4,82	12,70	0,999	19,10	0,163
50	5	Tabii	400	0			0,855	4,77	4,77	4,77	14,23	0,999	21,10	0,147
60	5	Tabii	400	0			0,706	4,73	4,73	4,73	9,63	0,999	14,20	0,219
30	5	3	400	0			0,645	4,72	4,72	4,72	9,25	0,999	13,70	0,228
30	5	5	400	0			0,926	4,88	4,88	4,88	17,51	0,999	26,60	0,117
30	5	7	400	0			0,826	4,90	4,90	4,90	10,58	0,999	16,20	0,192
30	5	9	400	0			0,878	4,90	4,90	4,90	11,80	0,999	18,10	0,172
30	5	Tabii	200	0			0,961	4,87	4,88	4,88	5,08	0,999	7,75	0,403
30	5	Tabii	600	0			0,914	4,88	4,89	4,89	10,02	0,999	15,30	0,204
30	3	Tabii	400	0			0,487	2,92	2,92	2,92	34,85	0,999	31,80	0,098
30	7	Tabii	400	0			0,967	6,46	6,49	6,49	2,07	0,999	4,20	0,741
30	5	Tabii	400	0,001			0,774	4,82	4,82	4,82	9,29	0,999	14,00	0,223
30	5	Tabii	400	0,010			0,884	4,68	4,69	4,69	6,87	0,999	10,00	0,310
30	5	Tabii	400	0,100			0,895	3,76	3,76	3,76	3,92	0,999	4,60	0,678
30	5	Tabii	400	0	100		0,855	4,86	4,87	4,87	6,06	0,999	9,23	0,338
30	5	Tabii	400	0	300		0,937	4,72	4,73	4,73	1,79	0,999	2,65	1,175
30	5	Tabii	400	0	600		0,573	1,85	1,82	1,82	107,87	0,999	62,50	0,050
30	5	Tabii	400	0	800		0,631	1,20	1,20	1,20	57,47	0,999	21,50	0,145
30	5	Tabii	400	0		0,2	0,909	4,71	4,73	4,73	2,85	0,999	4,21	0,741
30	5	Tabii	400	0		0,4	0,946	4,72	4,73	4,73	2,66	0,999	3,93	0,792
30	5	Tabii	400	0		0,6	0,968	4,72	4,74	4,74	2,55	0,999	3,76	0,826

Çizelge 4.7 Kaolinit yüzeyinde MR GRL'nin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler

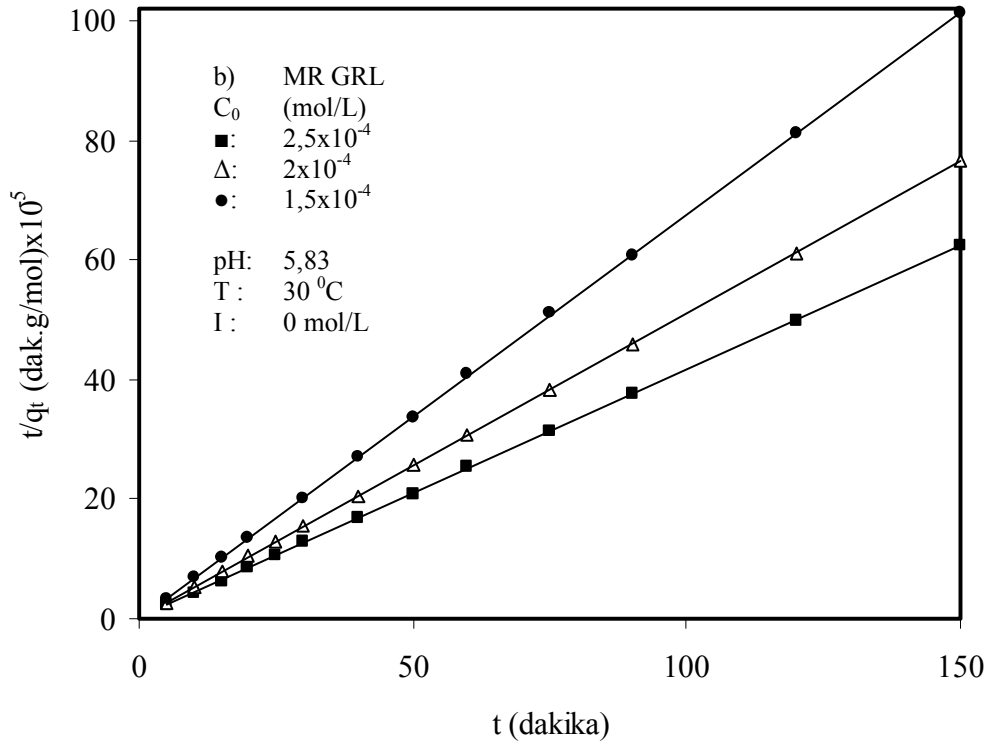
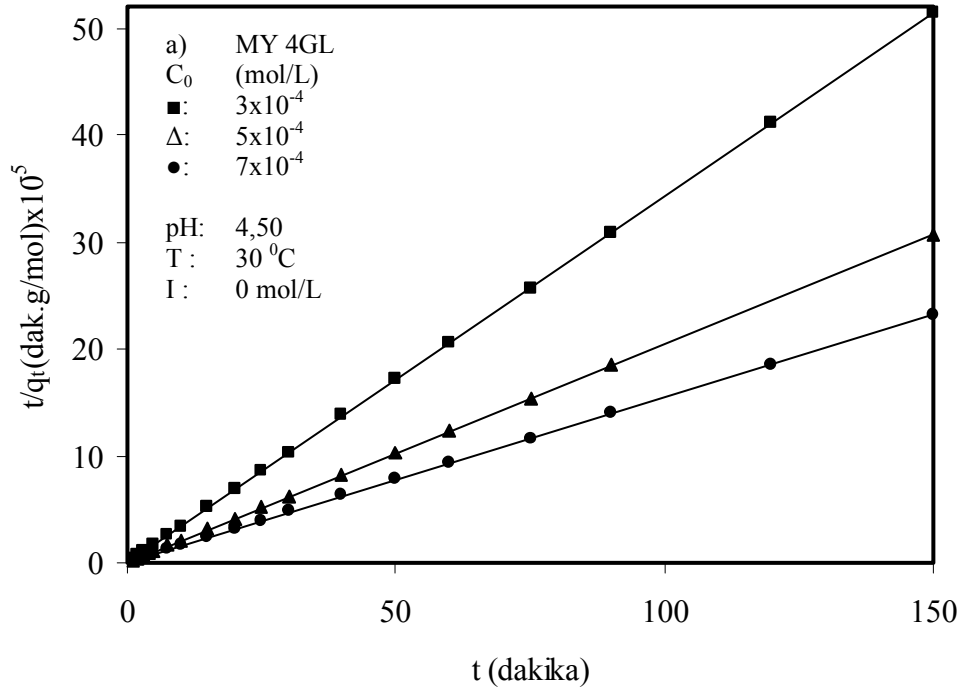
T (°C)	[C ₀] (mol/L) x10 ⁴	pH	Parametreler					Kinetik modeller				D (cm ² /s) x10 ⁹	t _{1/2} (dak)
			Karıştırma hızı (rpm)	[I] (mol/L)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Asit aktivasyonu (mol/L)	Birinci derece R ²	İkinci derece					
								q _{e(hesap)} (mol/g) x10 ⁵	q _{e(exp)} (mol/g) x10 ⁵	k ₂ x10 ⁻⁴ (g/mol.dak)	R ²		
30	2	Tabii	400	0			0,920	1,96	1,96	15,60	0,999	9,55	0,327
40	2	Tabii	400	0			0,986	1,95	1,95	13,38	0,999	8,15	0,383
50	2	Tabii	400	0			0,998	1,94	1,95	18,90	0,999	11,40	0,272
60	2	Tabii	400	0			0,933	1,93	1,94	31,15	0,999	18,80	0,166
30	2	3	400	0			0,915	1,96	1,96	9,27	0,999	5,68	0,550
30	2	5	400	0			0,973	1,96	1,95	7,25	0,999	4,42	0,707
30	2	7	400	0			0,935	1,94	1,94	10,36	0,999	6,28	0,497
30	2	9	400	0			0,919	1,90	1,90	8,70	0,999	5,17	0,604
30	2	Tabii	200	0			0,872	1,96	1,96	15,19	0,999	9,32	0,335
30	2	Tabii	600	0			0,817	1,96	1,96	14,85	0,999	9,11	0,343
30	1,5	Tabii	400	0			0,383	1,48	1,48	54,70	0,999	25,40	0,123
30	2,5	Tabii	400	0			0,843	2,41	2,41	7,40	0,999	5,58	0,560
30	2	Tabii	400	0,001			0,958	1,94	1,94	17,69	0,999	10,70	0,291
30	2	Tabii	400	0,010			0,887	1,92	1,92	5,49	0,999	3,29	0,947
30	2	Tabii	400	0,100			0,957	1,83	1,84	3,44	0,999	1,98	1,576
30	2	Tabii	400	0	100		0,780	1,97	1,97	41,66	0,999	25,80	0,121
30	2	Tabii	400	0	300		0,982	1,93	1,93	72,09	0,999	44,00	0,071
30	2	Tabii	400	0	600		0,937	1,43	1,43	5,85	0,999	2,61	1,193
30	2	Tabii	400	0	800		0,691	0,98	0,98	28,65	0,999	8,77	0,356
30	2	Tabii	400	0		0,2	0,780	1,95	1,95	21,59	0,999	13,10	0,237
30	2	Tabii	400	0		0,4	0,993	1,94	1,94	24,44	0,999	14,80	0,210
30	2	Tabii	400	0		0,6	0,956	1,93	1,93	16,97	0,999	10,20	0,305

Çizelge 4.8 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler

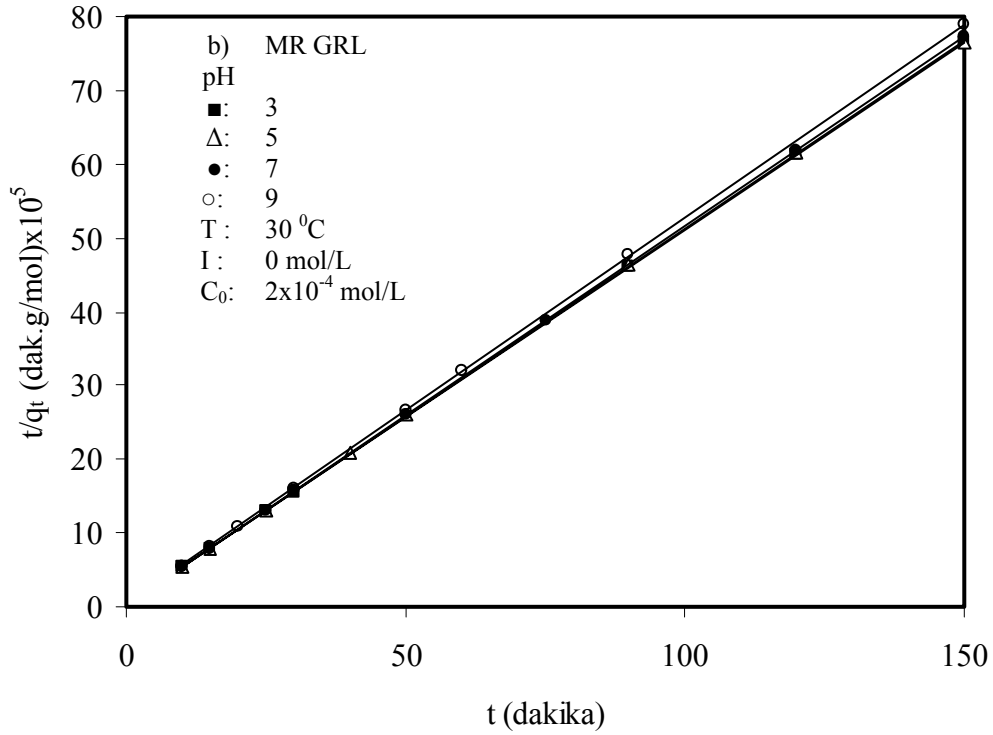
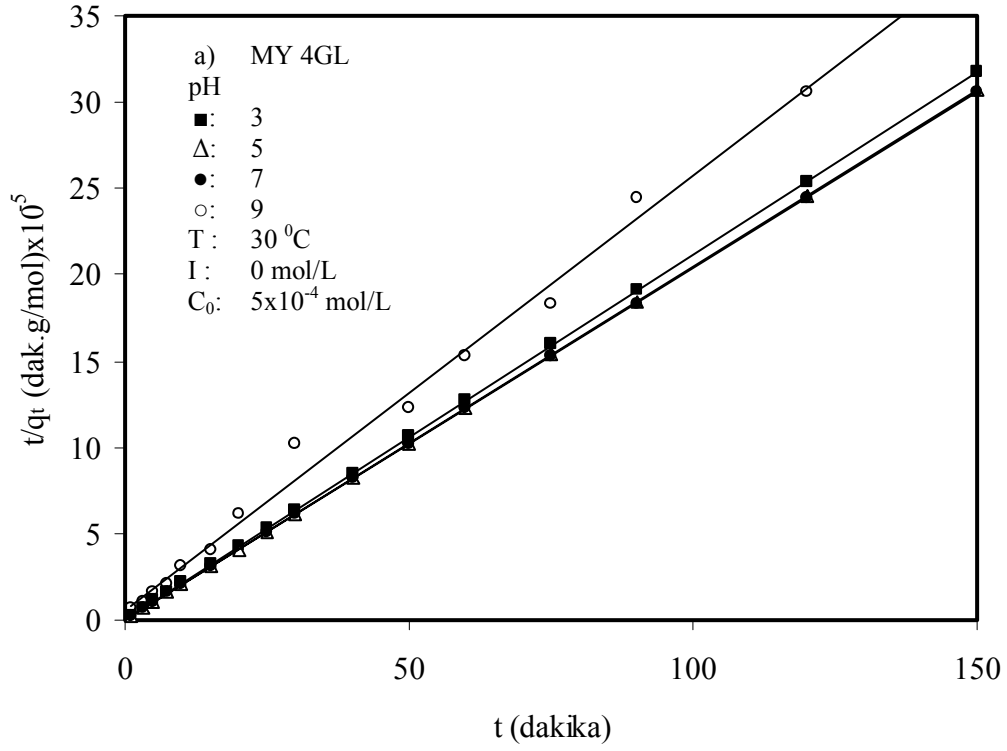
T (°C)	Parametreler					Kinetik modeller				D (cm ² /s) x10 ⁹	t _{1/2} (dak)		
	[C ₀] (mol/L) x10 ⁴	pH	Karıştırma hızı (rpm)	[I] (mol/L)	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Asit aktivasyonu (mol/L)	Birinci derece R ²	İkinci derece					
								q _{e(hesp)} (mol/g) x10 ⁵	q _{e(exp)} (mol/g)			k ₂ x 10 ⁻⁴ (g/mol.dak)	R ²
30	4	3	400	0			0,402	1,00	1,00	88,49	0,999	19,60	0,159
40	4	3	400	0			0,971	1,06	1,06	127,22	0,999	20,20	0,154
50	4	3	400	0			0,997	1,10	1,10	192,08	0,999	18,10	0,172
60	4	3	400	0			0,932	1,14	1,15	353,35	0,999	8,11	0,385
30	4	5	400	0			0,712	0,59	0,59	458,71	0,999	76,20	0,041
30	4	7	400	0			0,311	0,56	0,55	432,90	0,999	76,20	0,041
30	4	9	400	0			0,291	0,52	0,53	74,07	0,999	12,20	0,255
30	4	3	200	0			0,519	1,05	1,04	34,72	0,999	11,30	0,276
30	4	3	600	0			0,289	1,02	1,01	127,06	0,999	40,50	0,077
30	1	3	400	0			0,922	0,60	0,60	11,04	0,999	2,07	1,503
30	2	3	400	0			0,976	0,80	0,81	8,40	0,999	2,11	1,478
30	3	3	400	0			0,784	1,11	1,10	14,77	0,999	5,08	0,615
30	4	3	400	0,001			0,597	1,04	1,04	40,16	0,999	13,00	0,239
30	4	3	400	0,010			0,720	1,10	1,10	73,52	0,999	25,40	0,123
30	4	3	400	0,100			0,909	1,14	1,14	46,72	0,999	16,70	0,187
30	4	3	400	0	100		0,205	1,00	0,96	19,05	0,999	5,75	0,543
30	4	3	400	0	300		0,741	0,76	0,75	228,31	0,999	53,80	0,058
30	4	3	400	0	600		0,301	1,20	1,17	9,19	0,999	3,36	0,929
30	4	3	400	0	800		0,794	1,87	1,87	12,28	0,999	7,18	0,435
30	4	3	400	0		0	0,639	0,50	0,50	49,50	0,999	7,75	0,403
30	4	Tabii	400	0		0,2	0,663	0,56	0,56	37,87	0,999	6,64	0,470
30	4	Tabii	400	0		0,4	0,943	0,66	0,66	12,95	0,999	2,67	1,169
30	4	Tabii	400	0		0,6	0,707	0,72	0,72	22,62	0,999	5,07	0,616



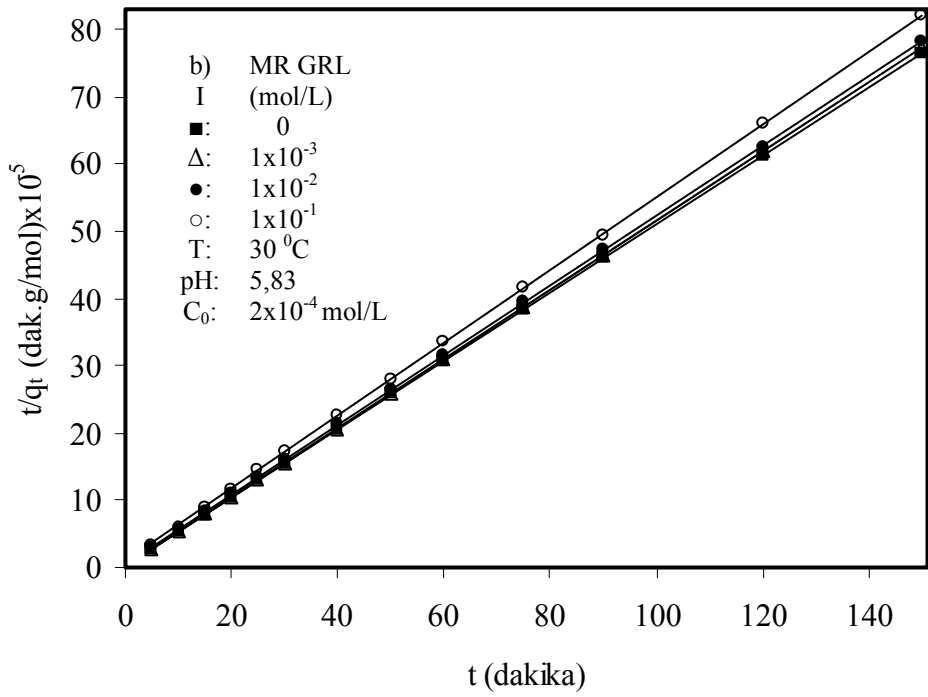
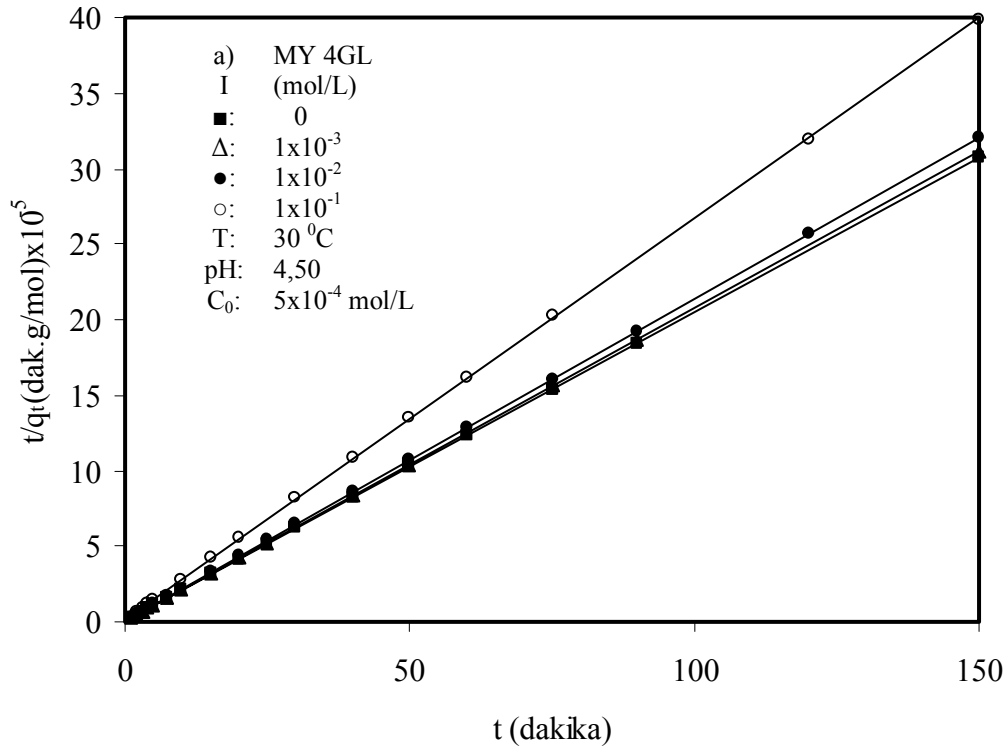
Şekil 4.16 Şekil 3.11a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



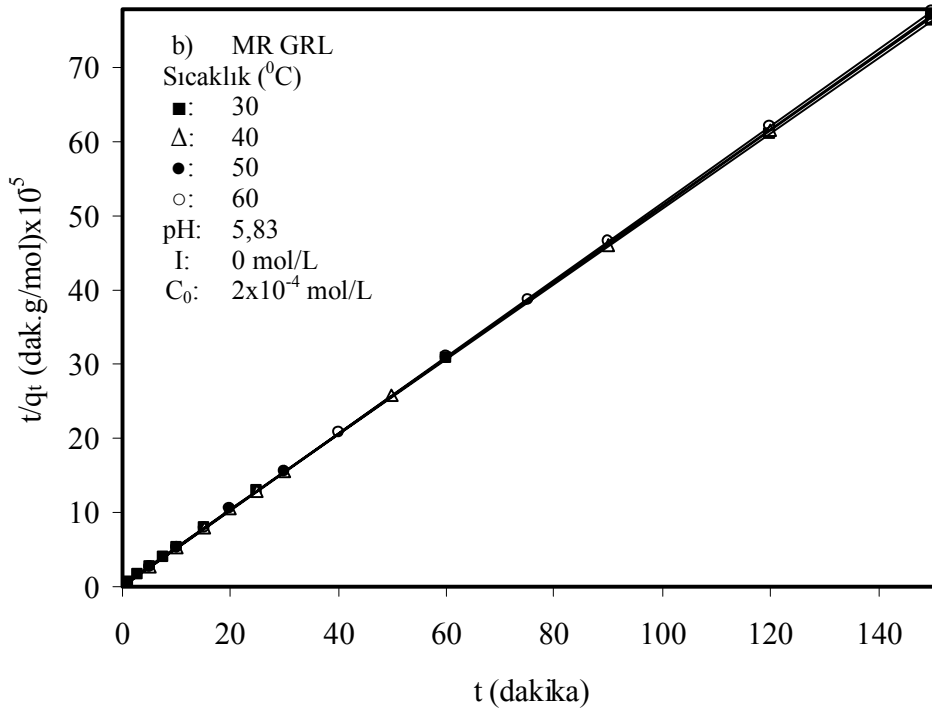
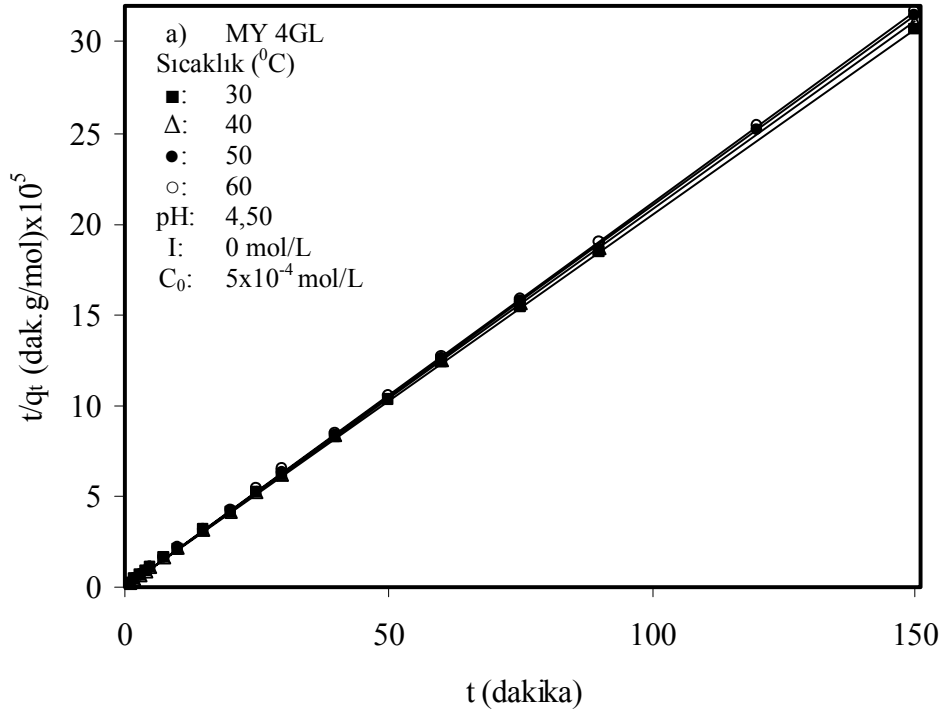
Şekil 4.17 Şekil 3.12 a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



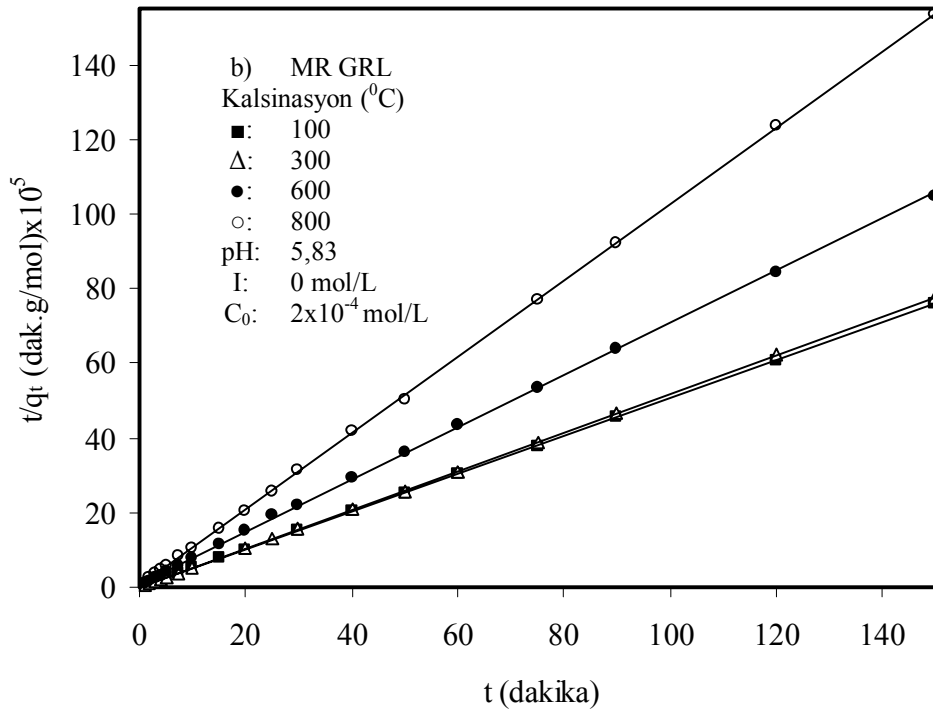
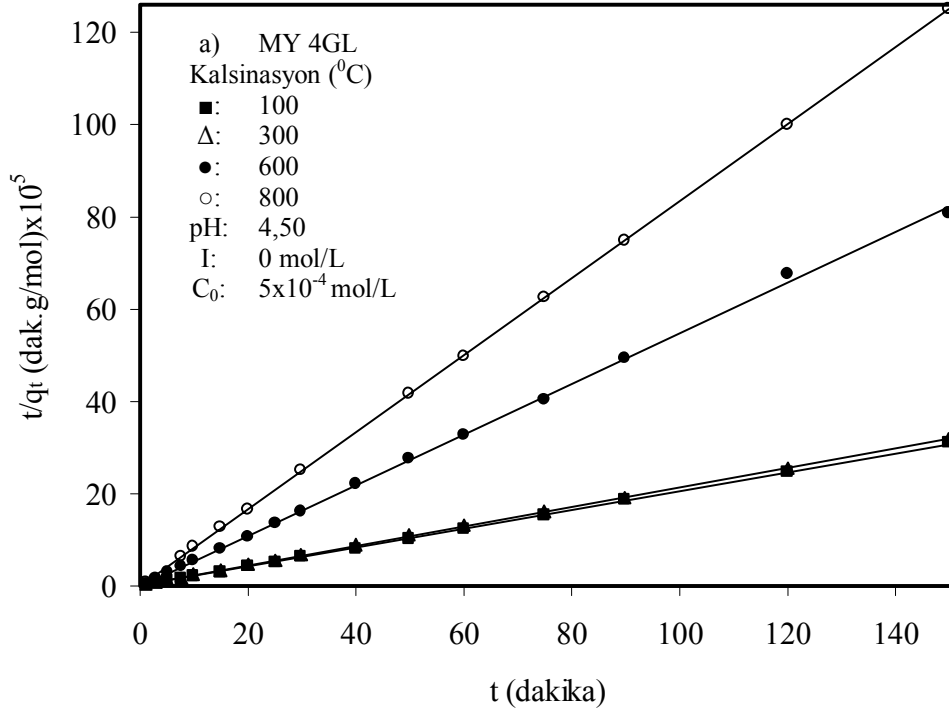
Şekil 4.18 Şekil 3.13 a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



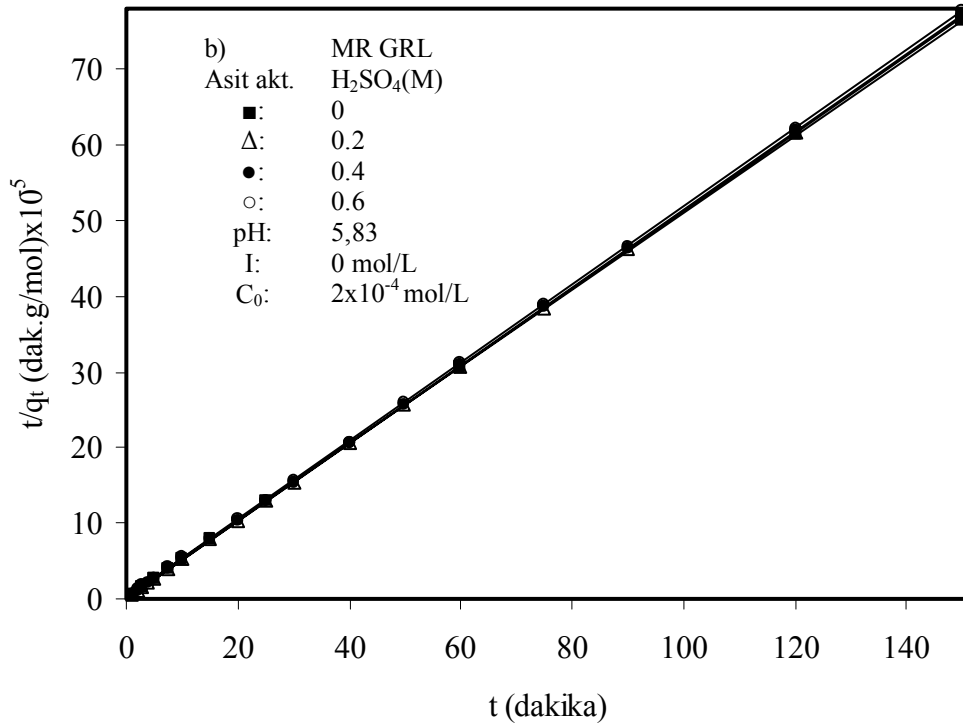
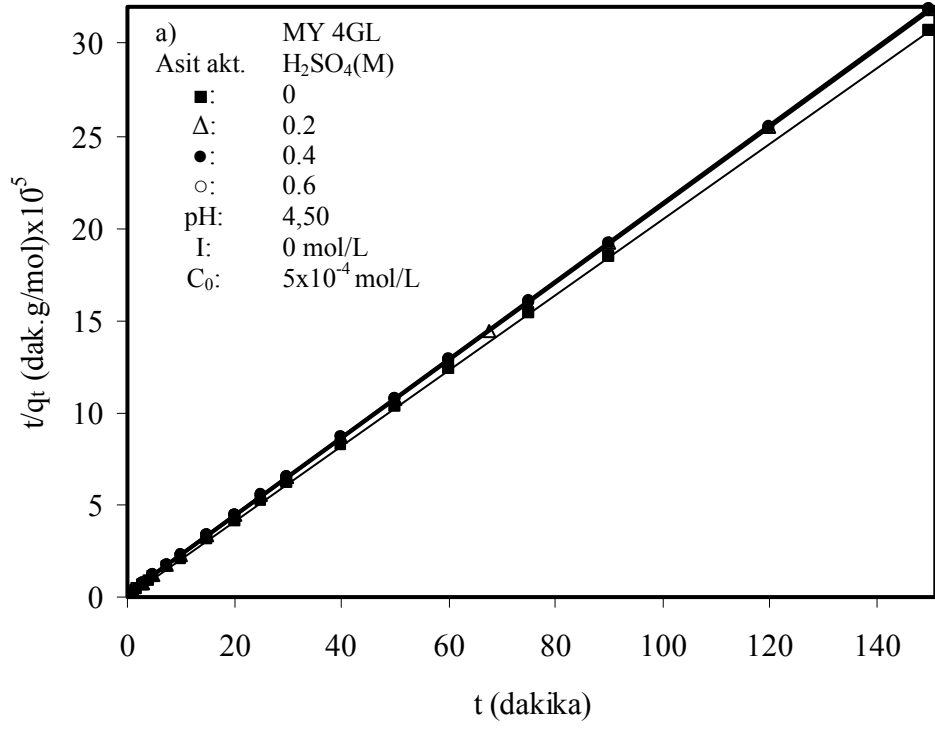
Şekil 4.19 Şekil 3.14 a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



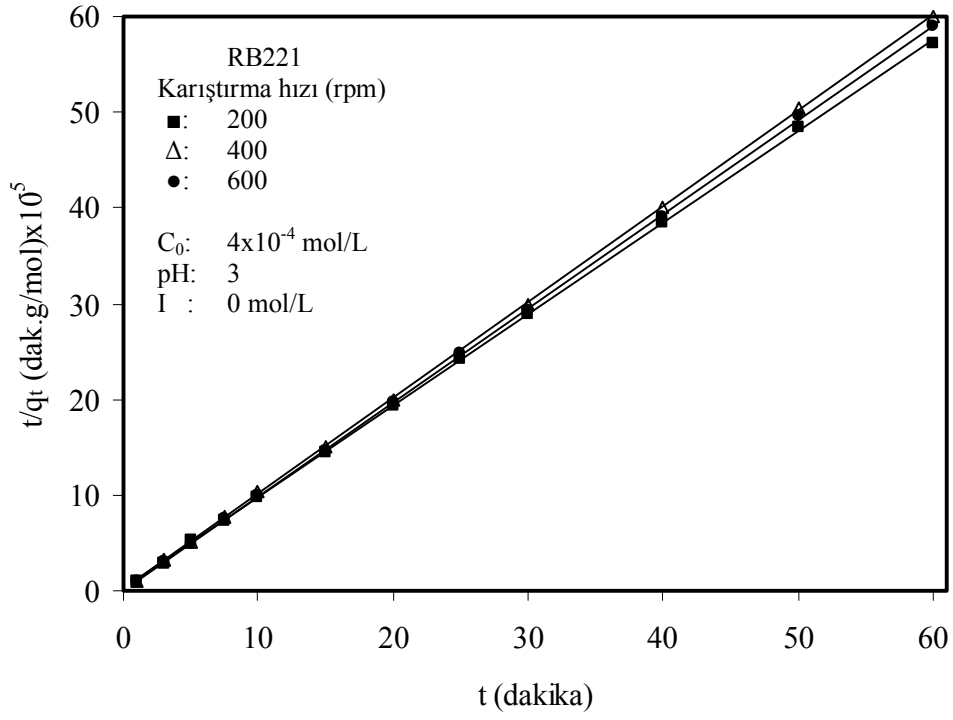
Şekil 4.20 Şekil 3.15a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



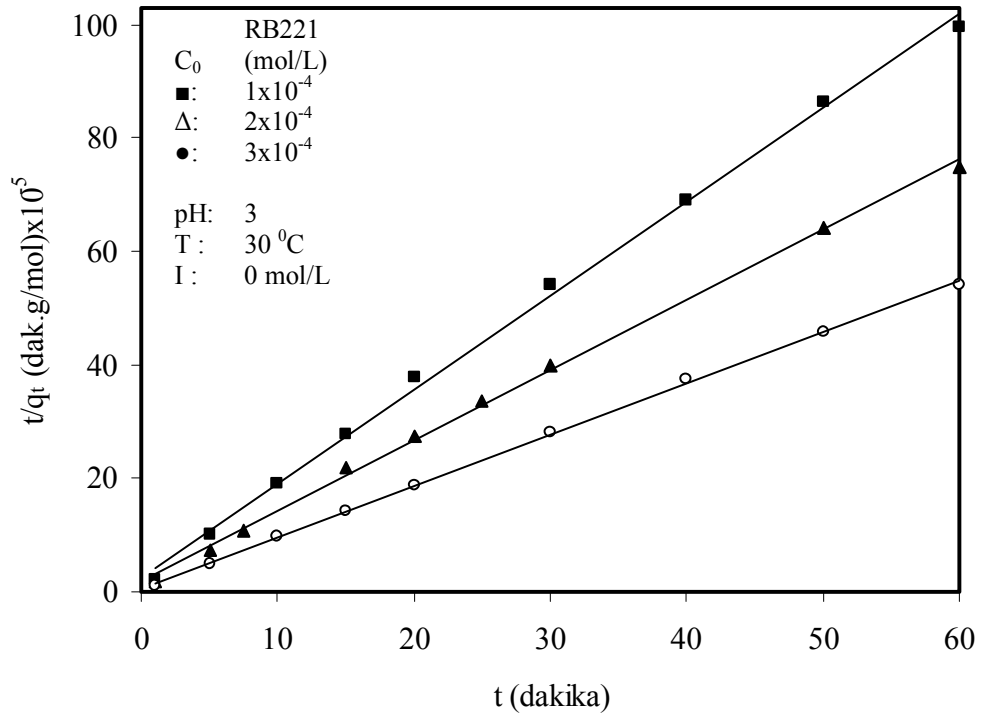
Şekil 4.21 Şekil 3.16a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



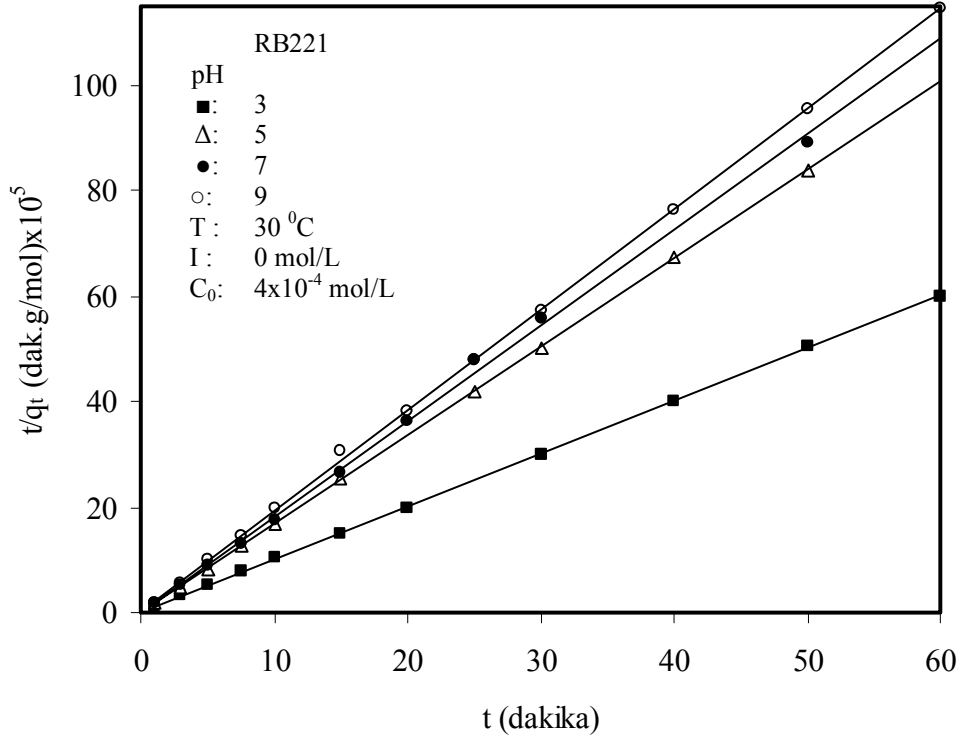
Şekil 4.22 Şekil 3.17a ve b'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



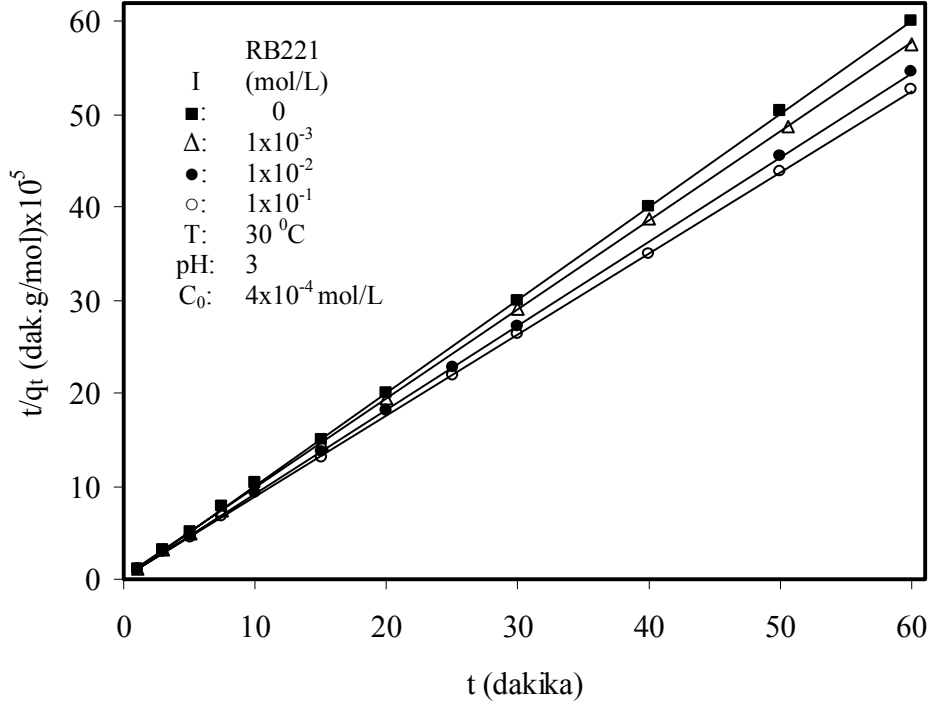
Şekil 4.23 Şekil 3.18'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



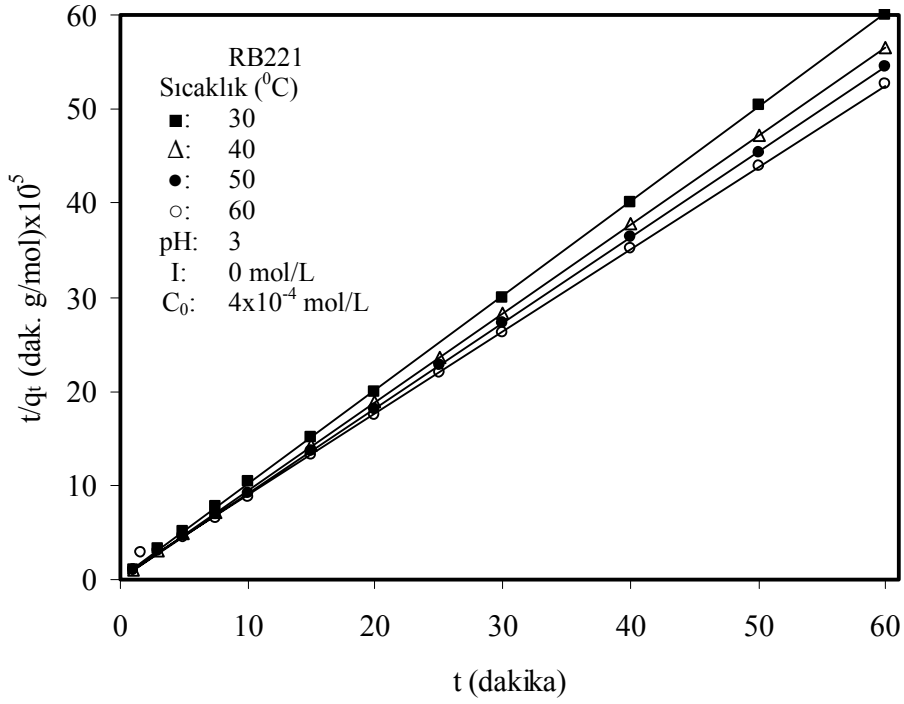
Şekil 4.24 Şekil 3.19'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



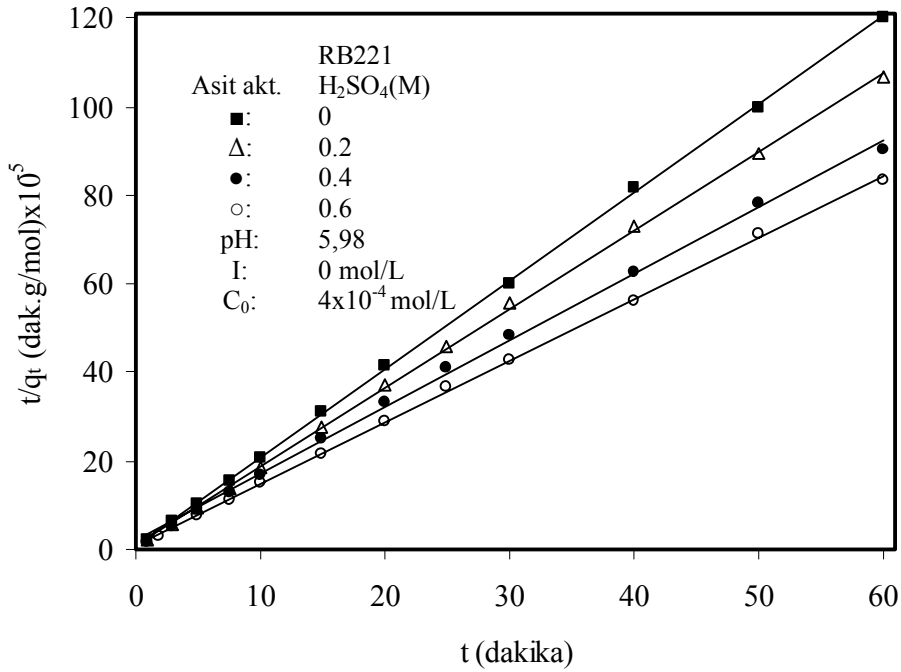
Şekil 4.25 Şekil 3.20'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



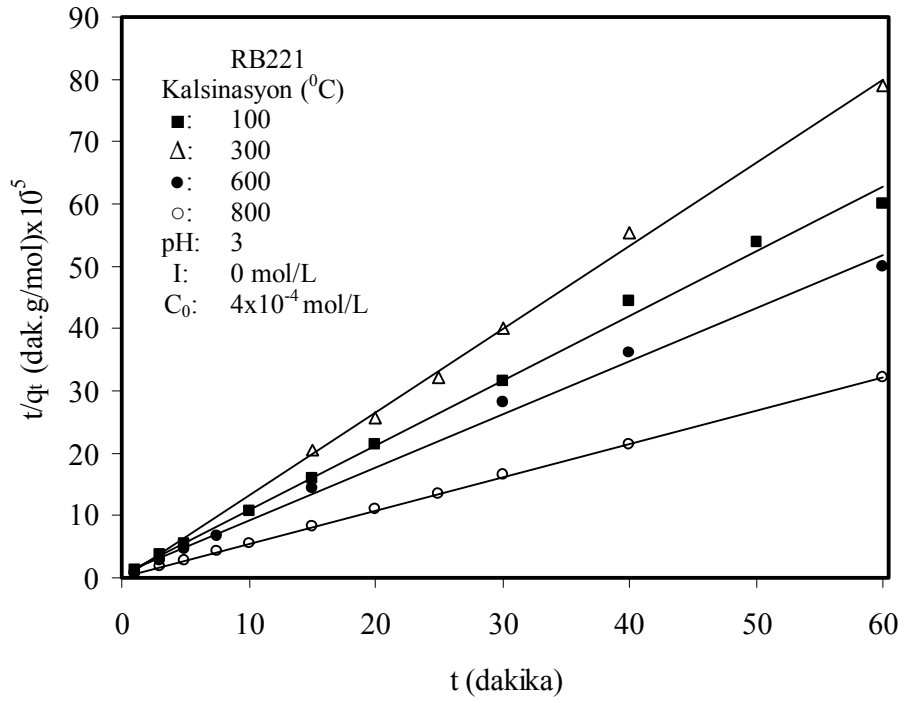
Şekil 4.26 Şekil 3.21'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



Şekil 4.27 Şekil 3.22'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



Şekil 4.28 Şekil 3.23'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



Şekil 4.29 Şekil 3.24'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri

Çizelge 4.9 Çeşitli adsorbentler üzerinde bazı boyar maddelerin adsorpsiyon dereceleri

Adsorbentler	Reaksiyon derecesi	Boyar maddeler	Referanslar
Uçucu kül	Pseudo-ikinci derece	Metilen mavisi	[83]
Biosorbent	Pseudo-birinci derece	Metilen mavisi	[84]
Bottom ash	Pseudo-birinci derece	Quinoline sarısı	[85]
Kalsine alunite	Pseudo-ikinci derece	Reaktif boyar maddeler	[86]
Şist yatağı külü	Pseudo-ikinci derece	Orange-G, metil viyole	[87]
Aktif karbon	Pseudo-birinci derece	Metilen mavisi	[88]
Pith	Pseudo-ikinci derece	Basic red 22	[89]
Perlit	Pseudo-ikinci derece	Metilen mavisi	[55]
Perlit	Pseudo-birinci derece	Metil viyole	[71]
Perlit	Pseudo-ikinci derece	Viktoria mavisi	[90]
Kaolinit	Pseudo-ikinci derece	MY 4GL, MR GRL ve RB221	Bu çalışmada

4.7 DİFÜZYON KATSAYISI

Difüzyon katsayısı değerleri çoğu zaman adsorbentlerin yüzey özelliklerine bağlıdır. Kaolinit taneciklerinin gözenekleri içerisinde MY 4GL, MR GRL ve RB221'in adsorpsiyonu için difüzyon katsayıları farklı karıştırma hızları, başlangıç boyar madde konsantrasyonları, pH'lar, iyon şiddetleri, sıcaklıklar, asit aktivasyonları ve kalsinasyonlar için aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı [92].

$$t_{1/2} = \frac{0.030r_0^2}{D} \quad (4.10)$$

Burada D, difüzyon katsayısı (cm²/s); ve r₀, adsorbent taneciklerinin yarıçapıdır (cm). r₀'ın değeri katı fazın, küresel taneciklerden meydana geldiği kabul edilerek 2,5x10⁻³ cm olarak hesaplandı. (4.10) eşitliğinden hesaplanmış gözenek difüzyon katsayısı değerleri Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmektedir. MY 4GL, MR GRL ve RB221'in çeşitli şartlar altında kaolinit yüzeyinde adsorpsiyonu için difüzyon katsayısı değerlerinin sırasıyla 2,65x10⁻⁹-62,5x10⁻⁹ cm²/s; 1,98x10⁻⁹-25x10⁻⁹ cm²/s; ve 2,07x10⁻⁹-76,2x10⁻⁹ cm²/s aralığında değiştiği bulundu. Çizelge 4.10, literatürde bazı adsorbentler üzerinde çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için hesaplanmış difüzyon katsayısı değerlerini göstermektedir. Benzer sonuçlar uçucu kül üzerinde metilen mavisinin; karbon üzerinde fenol ve benzenin; perlit üzerinde metilen mavisi ve metil viyoletin; ve sepiyolit yüzeyinde maxilon blue GRL'nin adsorpsiyonu için bulunmuştur. Diğer taraftan şist yatağı külü yüzeyinde reaktif boyar maddelerin adsorpsiyonu için elde edilmiş difüzyon katsayılarının değerleri bu çalışmada elde edilmiş değerlerden çok büyük iken odun yüzeyinde astrozen blue ve telon blunun adsorpsiyonu için elde edilmiş difüzyon katsayısı değerleri oldukça küçüktür.

Çizelge 4.10 Çeşitli adsorbentler üzerinde bazı maddelerin difüzyon katsayıları

Adsorbentler	Adsorbatlar	Difüzyon katsayıları, D, (cm ² /s) x 10 ¹⁰	Referanslar
Uçucu kül	Metilen mavisi	20.6	[83]
Şist yatağı külü	Reactive boyar maddeler	7000-12700	[87]
Karbon	Fenol	901	[92]
Karbon	Benzen	80	[92]
Odun	Astrazone blue	0.006-0.0018	[75]
Odun	Telon blue	0.003-0.008	[75]
Perlit	Metilen mavisi	24.2-68.7	[55]
Perlit	Metil viyole	17.4-27.7	[71]
Sepiyolit	Maxilon blue GRL	5.16-30.00	[93]
Kaolinit	MY 4GL	26.5-625	Bu çalışmada
Kaolinit	MR GRL	19.8-250	Bu çalışmada
Kaolinit	RB221	20.7-762	Bu çalışmada

4.8 AKTİVASYON PARAMETRELERİ

Adsorpsiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki gibi verilebilir [93].

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T} \quad (4.11)$$

Burada E_a , aktivasyon enerjisidir (kJ/mol) ve k_0 , Arrhenius faktörüdür. Farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerinden k_0 ve E_a değerlerini hesaplayabilmek için $\ln k_2$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi çizilir ve elde edilen doğrunun eğim ve ekstrapolasyonundan k_0 ve E_a değerleri hesaplanabilir. Şekil 4.30 ve 4.31'den görüldüğü gibi $\ln k_2$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermektedir. Sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine MY 4GL, MR GRL ve RB221'in adsorpsiyonu için belirlenmiş aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 31,92 kJ/mol, 36,51 kJ/mol ve 38,14 kJ/mol'dür. Aktivasyon enerjisinin düşük olması adsorpsiyon prosesinde

adsorbat ile adsorbent molekülleri arasındaki etkileşimlerin fiziksel etkileşimler olduğunu göstermektedir [48].

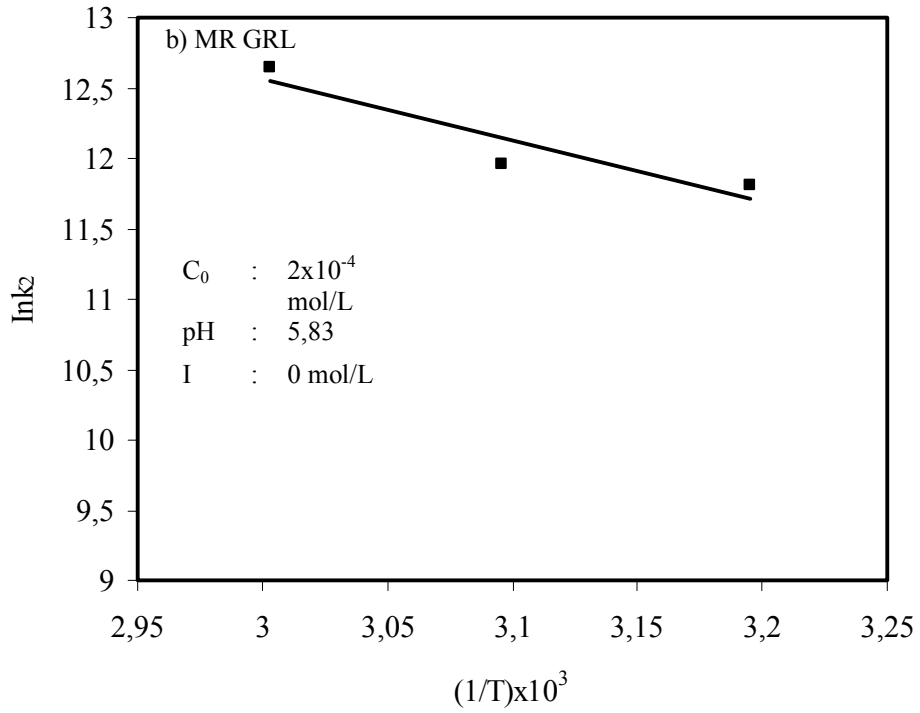
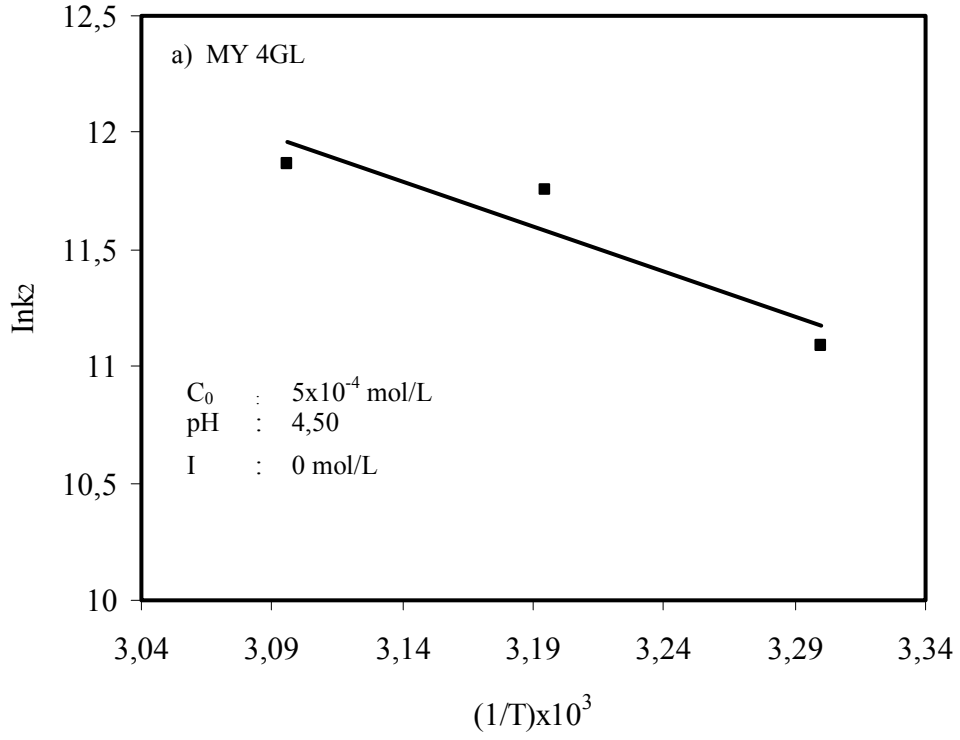
Termodinamik aktivasyon parametreleri olan Gibbs aktiflenme enerjisi (ΔG^*), entalpi (ΔH^*) ve entropi (ΔS^*) değişimleri aşağıdaki Eyring eşitliği kullanılarak hesaplanabilir [94]:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R_g} - \frac{\Delta H^*}{R_g T} \quad (4.12)$$

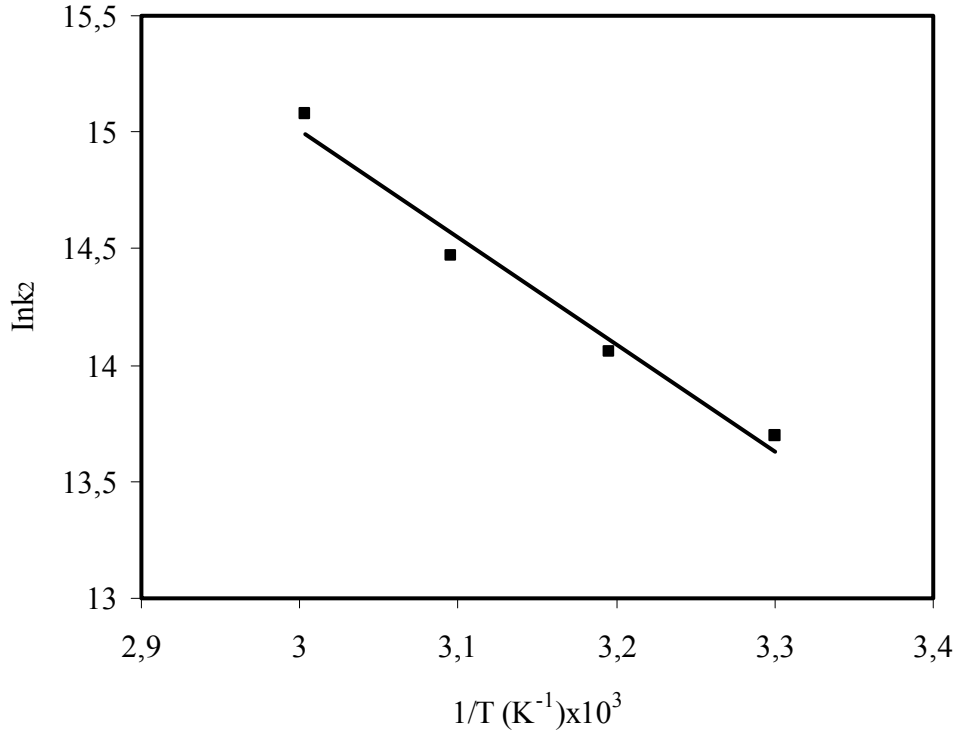
Burada k_b ve h , sırasıyla Boltzmann ve Planck sabitleridir. (4.12) eşitliğine göre $\ln(k/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi, eğimi $-(\Delta H^*/R_g)$ ve kayımı $[\ln(k_b/h)+(\Delta S^*/R_g)]$ olan düz bir doğru verecektir (Şekil 4.30 ve 4.31). Aktivasyon Gibbs serbest enerjisi ile entalpi ve entropi arasındaki ilişki aşağıdaki denklemlerle verilebilir:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (4.13)$$

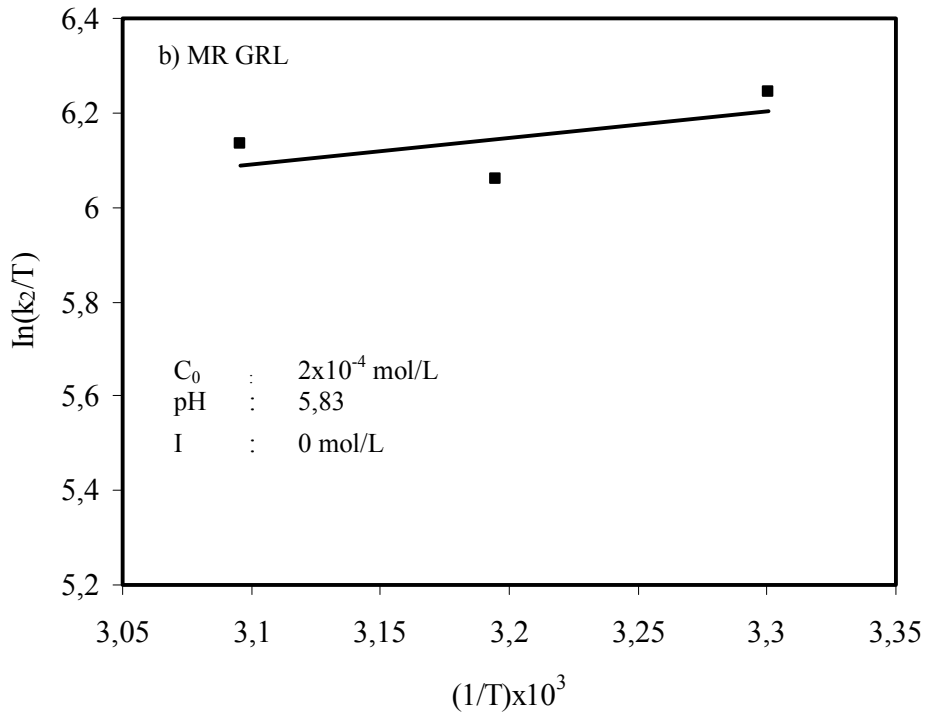
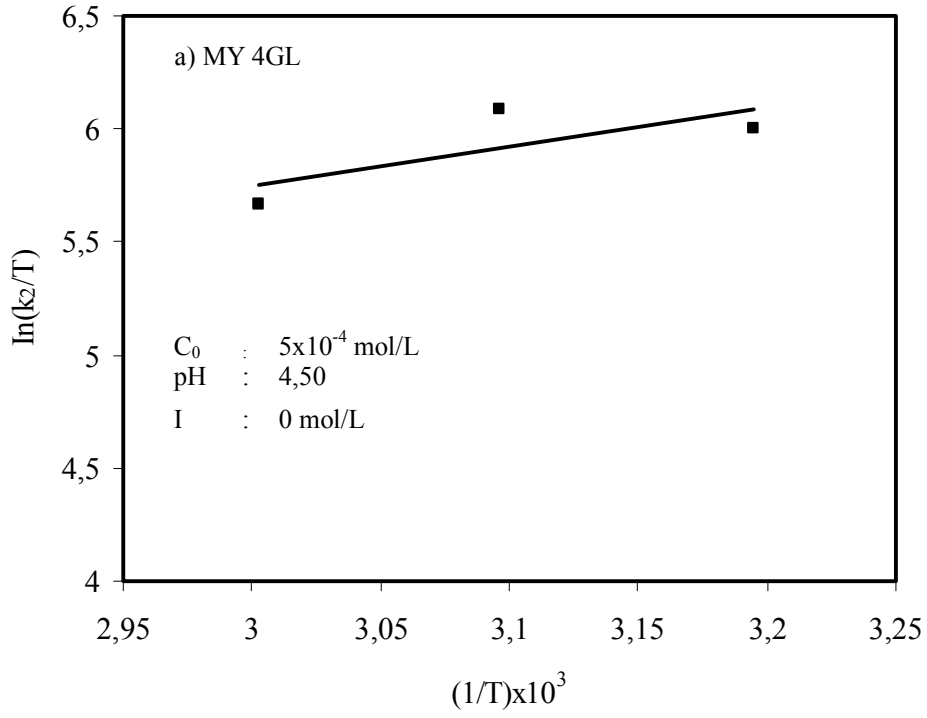
(4.12) ve (4.13) eşitliğinden MY 4GL, MR GRL ve RB221 için ΔG^* değeri 313 K'de hesaplandı ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG^*), entalpi (ΔH^*) ve entropinin (ΔS^*) değerleri sırasıyla 45,97 kJ/mol, 45,82 kJ/mol ve 40,0 kJ/mol; -14,43 kJ/mol, -4,57 kJ/mol ve 35,5 kJ/mol; ve -193,0 J/mol.K, -161,0 J/mol.K ve -145 J/mol.K olarak bulundu. Aktivasyon entropisinin negatif olması boyar madde ve kaolinit arasındaki etkileşimin bir sonucudur [55].



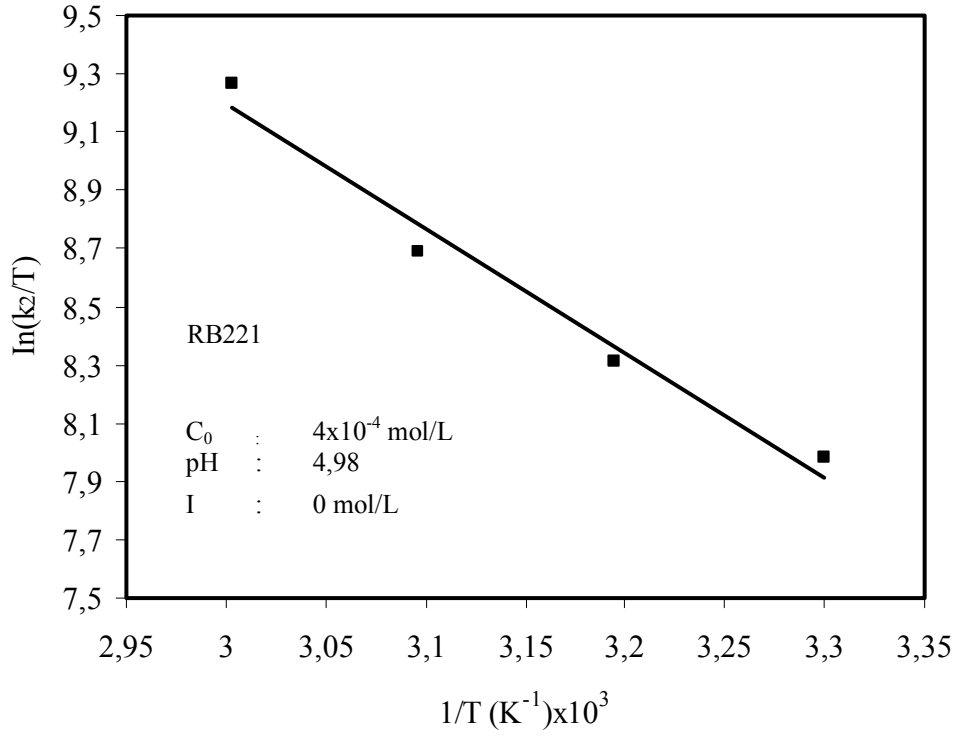
Şekil 4.30 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyonu için Arrhenius eğrileri



Şekil 4.31 Kaolinit yüzeyinde RB221'in adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi



Şekil 4.32 Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyonu için $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrileri



Şekil 4.33 Kaolinit yüzeyinde RB'in adsorpsiyonu için $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi

4.9 İLERİ OKSİDASYON PROSESİ

İleri oksidasyon prosesinde MY 4GL, MR GRL ve RB221'in renk giderimi incelendi.

4.9.1 Katyonik ve Anyonik Boyar Maddelerin İleri Oksidasyon Metodu İle Giderimi

İleri oksidasyon prosesinde MY 4GL, MR GRL ve RB221'in giderim hızına peroksit konsantrasyonunun, boyar madde konsantrasyonunun, katalizörün ve pH'nın etkileri incelendi.

4.9.1.1 Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi

Bu prosede UV ışınlarının etkisi altında hidrojen peroksiti hidroksil radikallerine parçalanır. Daha sonra oluşan bu hidroksi radikalleri boyar madde moleküllerini renksiz bileşiklere dönüştürür veya molekülleri parçalarlar. Bu durumda aşağıdaki reaksiyonlar yazılabilir[11]:



Şekil 3.25 ve 3.29 katyonik ve anyonik boyar maddelerin farklı H_2O_2 derişimlerinde ki giderim hızlarını göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi artan H_2O_2 derişimi ile parçalanmadan veya oksitlenmeden ortamda kalan boyar maddelerin miktarlarının azaldığı görülmektedir. H_2O_2 'inin konsantrasyonunun 1,95 mM'dan 39,1 mM'a artmasıyla reaksiyon hızı maksimuma ulaştı. Bu sonuç UV ışınlarının etkisi altında oluşan hidroksi radikallerinin boyar madde moleküllerini renksiz moleküllere oksitlediğini veya parçaladığını göstermektedir.

4.9.1.2 Farklı Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

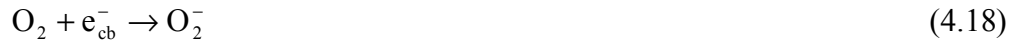
Sabit pH ve H₂O₂ derişiminde farklı konsantrasyonlardaki boyar madde çözeltilerinin renk giderimi Şekil 3.26 ve 3.30'da verilmektedir. Bu şekillerden görüldüğü gibi artan boyar madde konsantrasyonu ile renk gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu azalma boyar madde moleküllerini parçalamak veya yükseltgemek için gerekli olan hidroksi radikallerinin miktarının sabit ve yetersiz olmasından kaynaklanmaktadır.

4.9.1.3 Katalizörün Etkisi

Boyar maddelerin fotokatalitik olarak gideriminde yaygın olarak kullanılan katalizörlerden birisi TiO₂'dir. UV ışınlarının etkisi altında TiO₂'nin elektronları değerlik bandından iletkenlik bandına geçerek elektron-boşluk çifti oluşturur. Bu durumda katalizör ile renk giderim mekanizması aşağıdaki şekilde verilebilir:



Burada, e_{ch}^- ve h_{vb}^+ sırasıyla iletkenlik bandındaki ve değerlik bandındaki elektron boşluğudur. İletkenlik bandındaki ve değerlik bandındaki elektronlar bu boşluklarda katalizör yüzeyindeki diğer türlerle redoks reaksiyonuna girebilmek için göç edebilirler. Çoğu zaman,

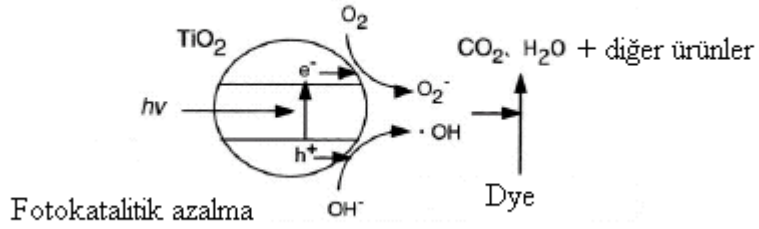


tepkimelerine göre h_{vb}^+ , yüzeyde H₂O ile hidroksi radikallerini ve e_{ch}^- , O₂ ile superoksit radikallerini oluştururlar. Oluşan bu radikaller daha sonra,





tepkimelerine katılarak boyar maddeleri farklı renksiz moleküllere dönüştürerek renk giderimini gerçekleştirirler. Bu durum ayrıca şematik olarak Şekil 4.34'de verilmektedir [95]. Şekil 3.27 ve 3.31 UV ışınlarının etkisi altında TiO₂ varlığında zamanın bir fonksiyonu olarak boyar maddelerin renk giderimlerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi artan TiO₂ miktarı ile boyar maddenin renk giderim miktarında çok az bir değişimin meydana geldiği söylenebilir.



Şekil 4.34 TiO₂'nin UV ışınlarının etkisi altında boya giderimindeki fotokatalitik etkisi

4.9.1.4 pH'nın Etkisi

Şekil 3.28 ve 3.32 UV ışınlarının etkisinde sabit hidrojen peroksit derişiminde boyar maddelerin renk giderimine pH'nın etkisini göstermektedir. Şekilden 3.28'den görüldüğü gibi artan pH ile katyonik boyar maddelerin renk giderim şiddetinde önemli bir değişimin meydana gelmediği bulundu. Genellikle, alkali ortamda hidroksil radikallerinden ziyade su ve oksijen içinde peroksit ayrıştığı için UV/H₂O₂ prosesinin boyar madde giderim hızına pH'nın önemli bir katkı yapamayacağı söylenebilir. Diğer taraftan Şekil 3.32'de görüldüğü gibi anyonik bir boyar madde olan RB221'in renk içeriğinin artan pH ile önemli bir şekilde azaldığı bulundu.

4.10 KİNETİK ANALİZ

Boyar maddelerin renk giderim hızı için pseudo birinci derece hız bağıntısı aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$-\ln C_A/C_{AO} = kt \quad (4.23)$$

Burada, k pseudo birinci derece kinetik hız sabiti, C_{AO} boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu ve C_A herhangi bir t anındaki konsantrasyonudur. Eşitlik (4.25)'e göre $-\ln C_A/C_{AO}$ 'ın t 'ye karşı eğrisi eğimi k olan ve orjinden geçen düz bir doğru verir. UV ışınlarının etkisi altında MY 4GL, MR GRL ve RB221'in renk giderim hızına hidrojen peroksit derişiminin, boyar madde konsantrasyonunun, katalizörün ve pH'nın etkisine ait deneysel veriler birinci derece pseudo kinetik modele göre analiz edildi. Korelasyon katsayılarının 0.999'dan daha yüksek olması bu kinetik eşitliğin deneysel veriler ile oldukça iyi bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.11, 4.12 ve 4.13 sırasıyla MY 4GL, MR GRL ve RB221'in farklı şartlar altında boyar maddelerin giderim hızları için pseudo birinci derece hız denkleminde hesaplanmış hız sabitlerini göstermektedir. Şekil 4.35, MY 4GL ve MR GRL için ve Şekil 4.36, RB221 için hidrojen peroksit derişimine karşı hız sabitinin değişimini göstermektedir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi artan hidrojen peroksit derişimi ile hız sabiti artmaktadır. Bu sonuç her üç boyar maddenin gideriminde hidrojen peroksit konsantrasyonunun önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Yine hidrojen peroksit derişiminin artması ile tepkime hızının önemli bir şekilde arttığı söylenebilir. Şekil 4.37, MY 4GL ve MR GRL için ve Şekil 4.38, RB221 için boyar madde derişimine karşı hız sabitinin değişimini göstermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi artan boyar madde derişimi ile hız sabiti değerlerinde önemli bir azalma meydana gelmektedir. Bu azalma boyar maddeleri parçalamak yada oksitlemek için ortamda bulunan peroksit radikallerinin miktarının sabit olması ve zamanla hidroksi radikallerinin miktarının azalmasından dolayıdır. Şekil 4.39, MY 4GL ve MR GRL için ve Şekil 4.40, RB221 için katalizör miktarına karşı hız sabitinin değişimini göstermektedir. Bu şekillerden artan katalizör miktarı

ile tepkime hız sabiti değerlerinin hafif bir şekilde arttığı bulunmuştur. Yine Şekil 4.41, MY 4GL ve MR GRL için ve Şekil 4.42, RB221 için artan pH değerlerine karşı hız sabitinin değişimini göstermektedir. Katyonik boyar maddeler için hız sabitinin değerleri artan pH ile hafif bir şekilde azalırken anyonik boyar madde için hız sabitinin değerinin artan pH ile arttığı bulunmuştur.

Çizelge 4.11 MY 4GL'nin ileri oksidasyon prosesi için hesaplanan hız sabitleri

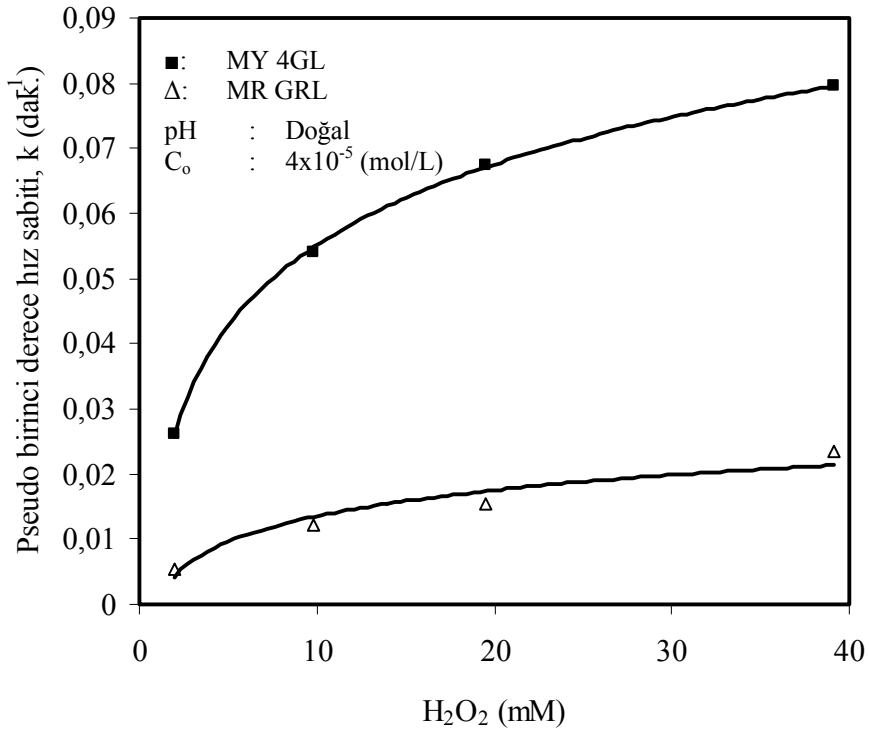
Parametreler					Pseudo birinci derece kinetik eşitlik	
T (°C)	[H ₂ O ₂] (mM)	[C ₀] (mol/L)x10 ⁵	pH	TiO ₂ (g/500 mL)	k (dak. ⁻¹)	R ²
25	0,00	4	4,50	0	0,0066	0,991
25	1,95	4	4,50	0	0,0262	0,993
25	9,79	4	4,50	0	0,0541	0,993
25	19,50	4	4,50	0	0,0675	0,987
25	39,10	4	4,50	0	0,0796	0,990
25	19,50	2	4,50	0	0,0749	0,996
25	19,50	8	4,50	0	0,0386	0,989
25	19,50	4	3	0	0,0617	0,980
25	19,50	4	5	0	0,0726	0,994
25	19,50	4	7	0	0,0618	0,989
25	19,50	4	9	0	0,0556	0,988
25	19,50	4	4,50	0,0062	0,0984	0,966
25	19,50	4	4,50	0,0125	0,0953	0,982
25	19,50	4	4,50	0,0250	0,1152	0,979

Çizelge 4.12 MR GRL'nin ileri oksidasyon prosesi için hesaplanan hız sabitleri

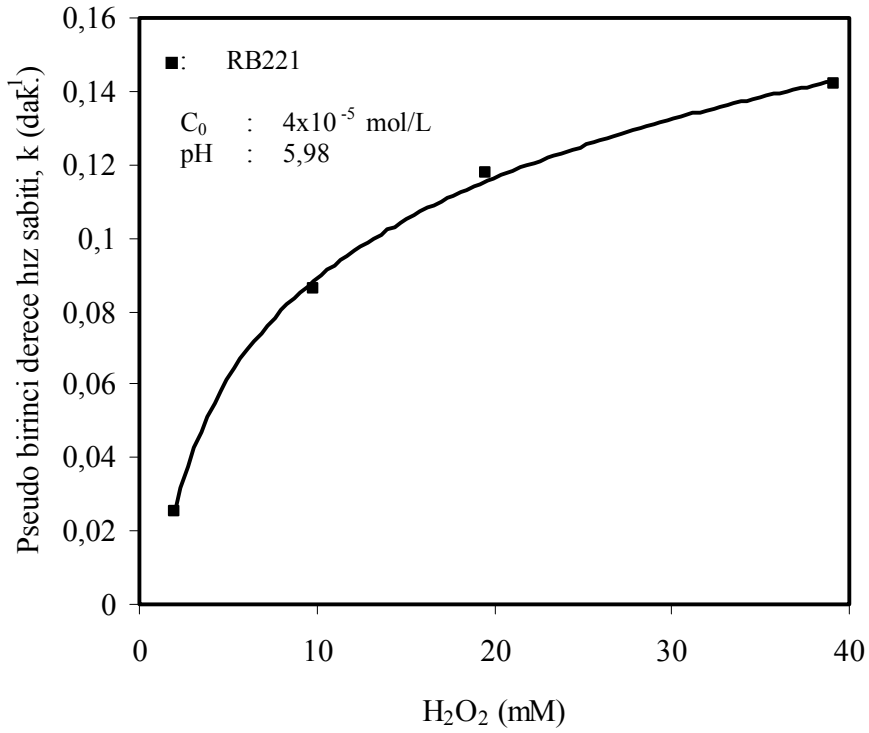
Parametreler					Pseudo birinci derece kinetik eşitlik	
T (°C)	[H ₂ O ₂] (mM)	[C ₀] (mol/L)x10 ⁵	pH	TiO ₂ (mg/500 mL)	k (dak. ⁻¹)	R ²
25	0,00	4	4,83	0	0,0001	0,417
25	1,95	4	4,83	0	0,0053	0,997
25	9,79	4	4,83	0	0,0122	0,994
25	19,50	4	4,83	0	0,0154	0,995
25	39,10	4	4,83	0	0,0235	0,996
25	19,50	2	4,83	0	0,0343	0,984
25	19,50	6	4,83	0	0,0065	0,985
25	19,50	4	3	0	0,0196	0,997
25	19,50	4	5	0	0,0188	0,998
25	19,50	4	7	0	0,0178	0,998
25	19,50	4	9	0	0,0168	0,999
25	19,50	4	4,83	0,0125	0,0558	0,968
25	19,50	4	4,83	0,0250	0,0546	0,977
25	19,50	4	4,83	0,1000	0,0689	0,992

Çizelge 4.13 RB221'in ileri oksidasyon prosesi için hesaplanan hız sabitleri

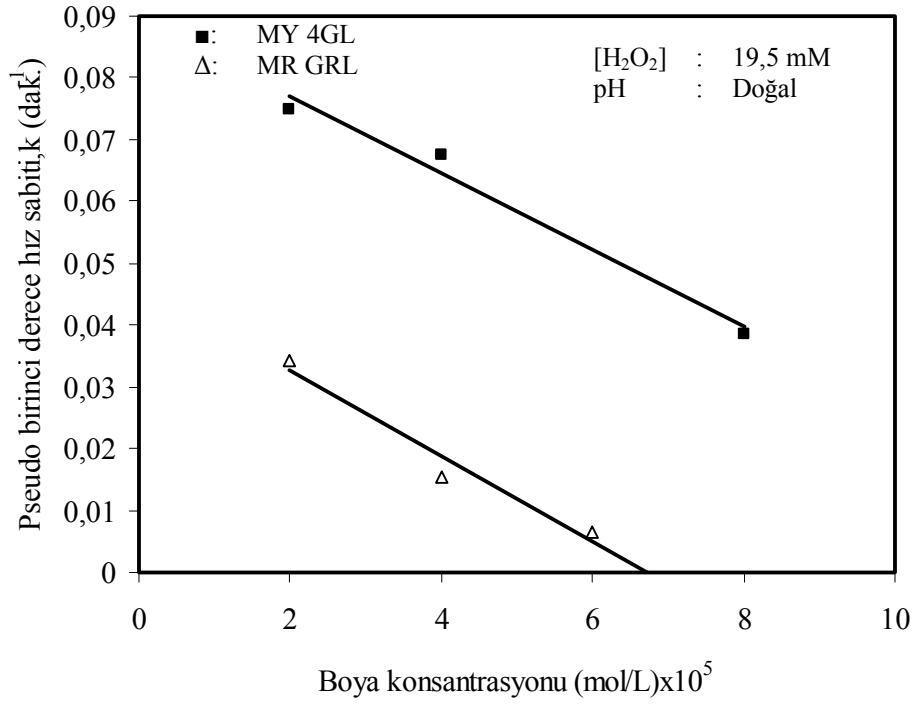
Parametreler					Pseudo birinci derece kinetik eşitlik	
T (°C)	[H ₂ O ₂] (mM)	[C ₀] (mol/L)x10 ⁵	pH	TiO ₂ (mg/500 mL)	k (dak. ⁻¹)	R ²
25	0,00	4	5,98	0	0,0028	0,996
25	1,95	4	5,98	0	0,0251	0,963
25	9,79	4	5,98	0	0,0862	0,970
25	19,50	4	5,98	0	0,1177	0,950
25	39,10	4	5,98	0	0,1420	0,967
25	19,50	2	5,98	0	0,0858	0,967
25	19,50	8	5,98	0	0,0977	0,963
25	19,50	4	3	0	0,0384	0,969
25	19,50	4	5	0	0,0425	0,962
25	19,50	4	7	0	0,0876	0,968
25	19,50	4	9	0	0,0821	0,961
25	19,50	4	5,98	0,0062	0,1626	0,951
25	19,50	4	5,98	0,0125	0,1840	0,959
25	19,50	4	5,98	0,0250	0,1937	0,945



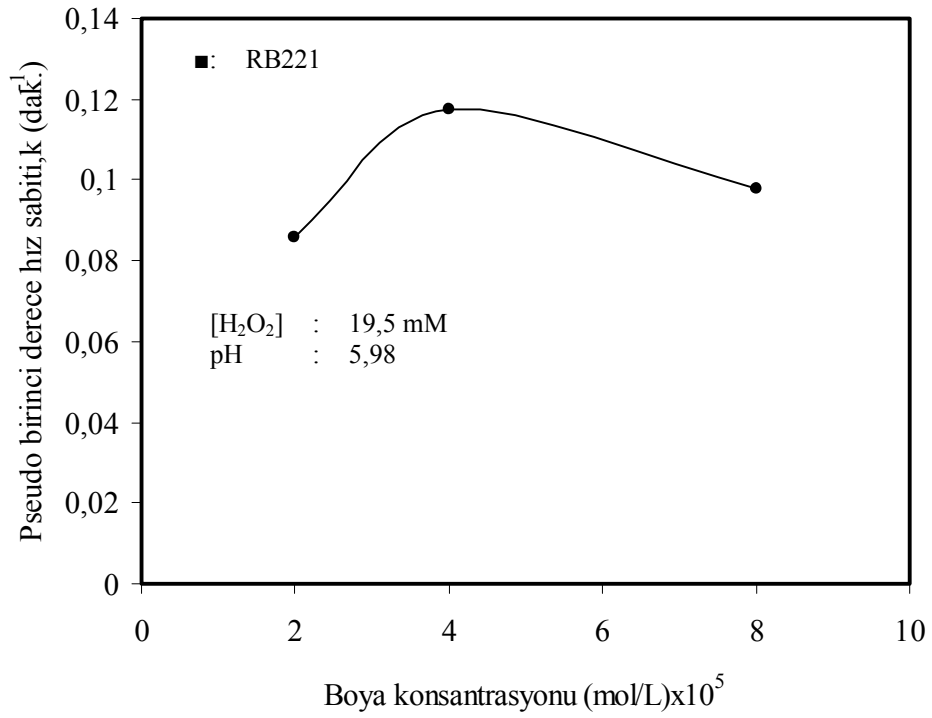
Şekil 4.35 İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL ve MR GRL'nin renk giderim hızına H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi



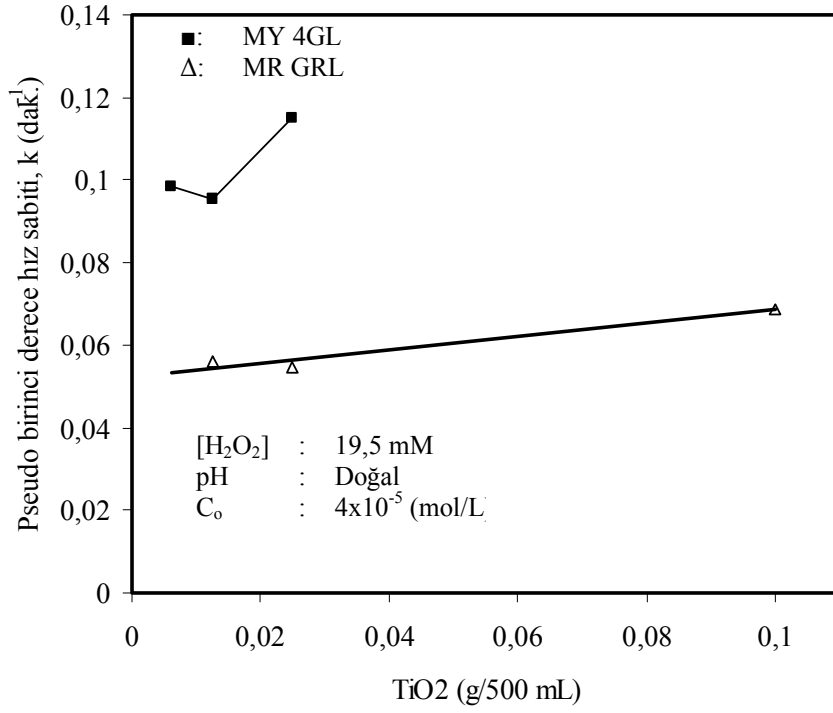
Şekil 4.36 RB221'in giderim hızına H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi



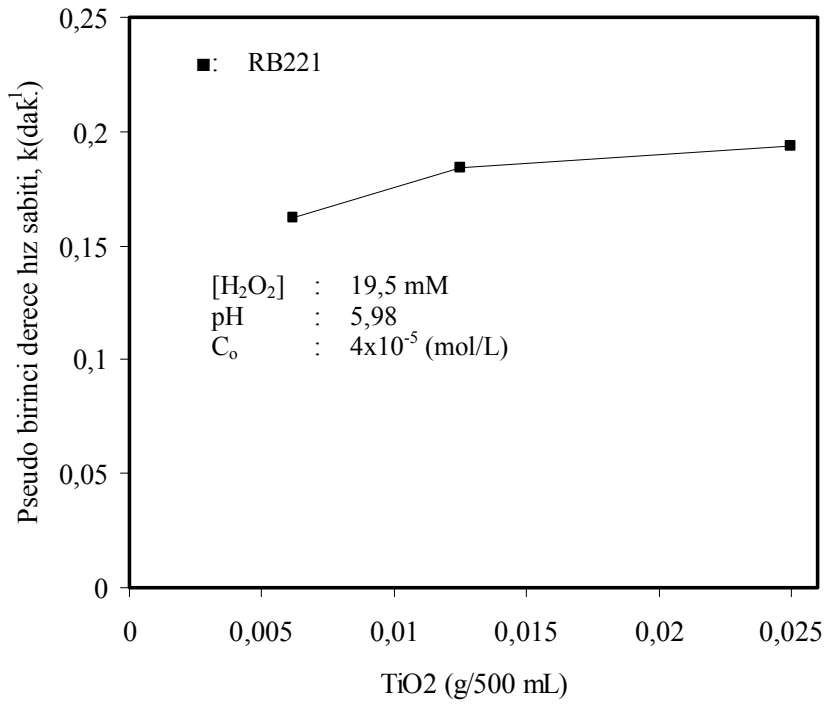
Şekil 4.37 İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL ve MR GRL'nin renk giderim hızına farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi



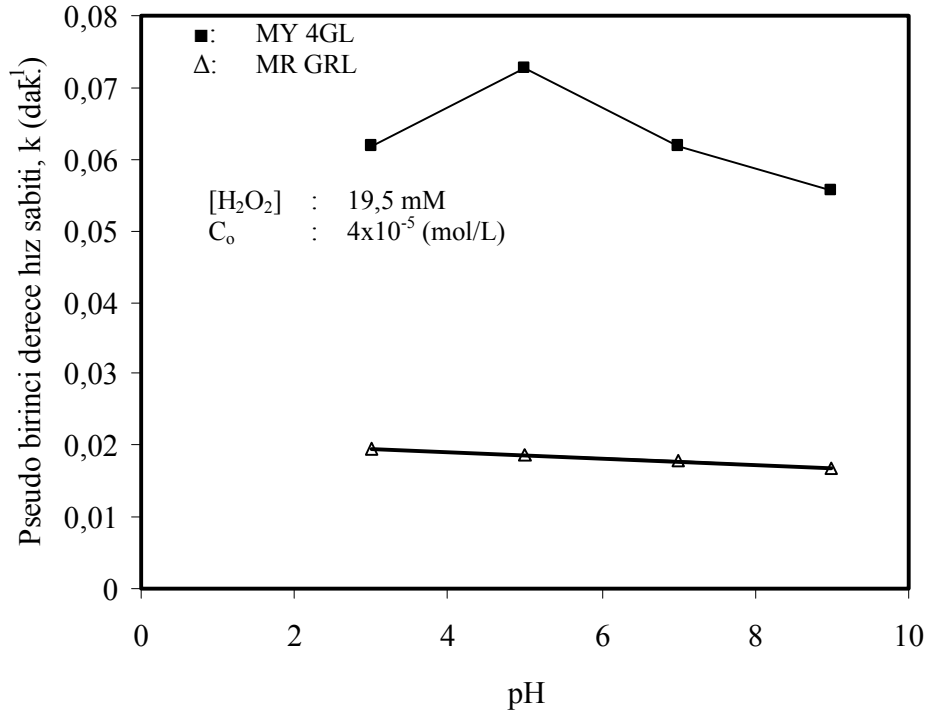
Şekil 4.38 RB221'in renk giderim hızına farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi



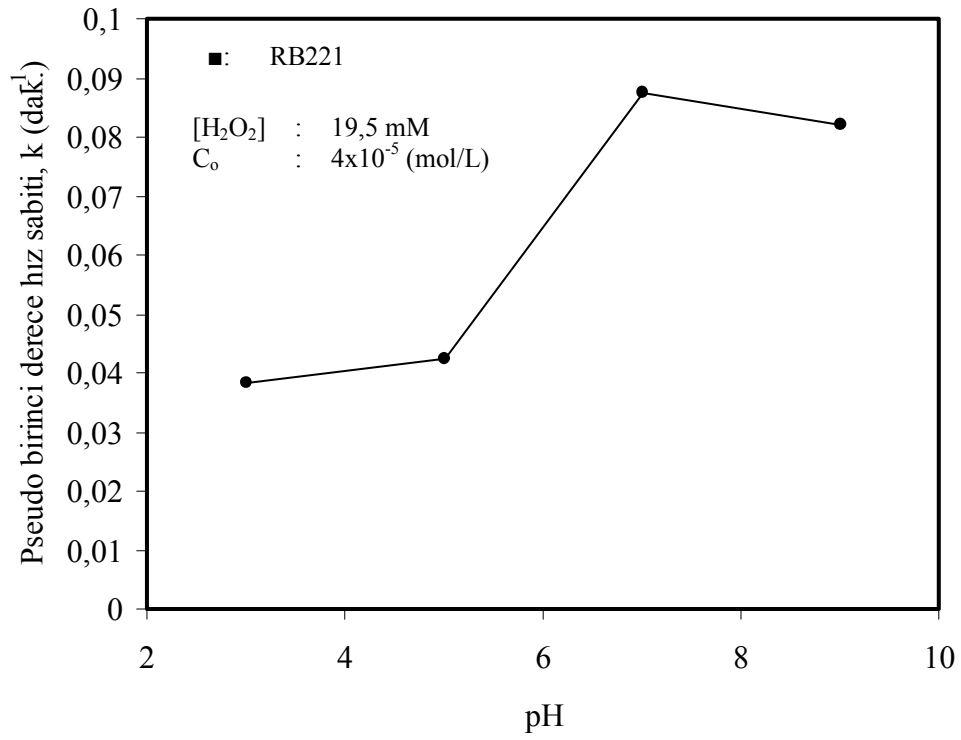
Şekil 4.39 İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL ve MR GRL'nin renk giderim hızına katalizör konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.40 RB221'in renk giderim hızına katalizör miktarının etkisi



Şekil 4.41 İleri oksidasyon metodu ile MY 4GL ve MR GRL'nin renk giderim hızına pH etkisi



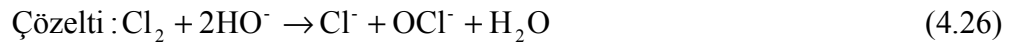
Şekil 4.42 RB221'in renk giderim hızına pH'nın etkisi

4.11 ELEKTROOKSİDASYON METODU

Elektrooksidasyon yöntemi ile katyonik ve anyonik boyar maddelerin renk giderim hızına voltajın, akım şiddetinin, boyar madde konsantrasyonunun, pH'nın ve tuzların etkileri araştırıldı ve elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmaktadır:

4.11.1 Voltaj ve Akım Şiddetinin Etkisi

Katyonik ve anyonik boyar maddelerin renk giderim hızına voltaj ve akım şiddetinin etkisi NaCl tuzunun varlığında 25 °C ve çözelti pH'sında incelenmiş olup deneysel sonuçlar sırasıyla Şekil 3.33 ve 3.34; ve 3.38 ve 3.39'da grafik edilmiştir. Her iki grafikten de görüldüğü gibi artan voltaj ve akım şiddetinin etkisi ile boyar maddelerin renk giderim hızının arttığı bulunmuştur. Elektroliz hücresinin voltajı, elektrolitik çözeltinin iletkenliğine (tuz konsantrasyonuna) son derece bağlıdır. I. Faraday yasasına göre elektrotlarda açığa çıkan veya toplanan madde miktarı çözeltiden geçen akım şiddetiyle doğru orantılıdır. Voltaj artırılırsa, $V=IxR$ bağıntısına göre akım şiddetide artmış olacaktır. I. Faraday yasasına göre de akım miktarı arttığı için elektrotlarda yükseltgenen ve indirgenen madde miktarları da artmış olacaktır [47]. Çalışmada katyonik ve anyonik boyar maddelerin renk giderimi için grafit elektrot kullanılmıştır. Denklem 4.24 ve 4.24'e göre anotta Cl^- iyonları $Cl_{2(g)}$ 'ye yükseltgenir. Katotta ise H_2O , $H_{2(g)}$ 'ye indirgenirken aynı zamanda OH^- iyonları da oluşmaktadır.



Denklem 4.26'ya göre $Cl_{2(g)}$ ve OH^- iyonları reaksiyona girerek Cl^- , OCl^- ve H_2O oluşmaktadır. Şekil 3.33, 3.34, 3.38 ve 3.39'da görüldüğü gibi galvonastatik şartlar altında akım şiddeti arttığında Cl^-/OCl^- üretimi artacağından boyar madde gideriminin artacağı söylenebilir. Elektrokimyasal hücredeki klor tuzlarının varlığı (4.26) denklemine göre hipoklorit (OCl^-) iyonlarını oluşturur. Oluşan ClO^- iyonunun

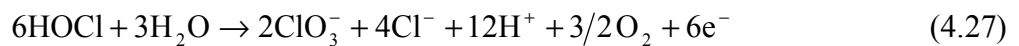
organik maddeleri oksitleme gücü yüksektir. Artan voltaj veya akım şiddeti ile daha fazla hipoklorit iyonları oluşacağından dolayı boyar madde gideriminin artacağı söylenebilir.

4.11.2 Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Elektrooksidasyon yöntemi ile çalışmada kullanılan boyar maddelerin renk giderim hızlarına konsantrasyonun etkisi doğal pH, 5 V ve 0,035 M NaCl konsantrasyonunda incelenmiş ve deneysel sonuçlar Şekil 3.35 ve 3.40'da grafik edilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi artan boyar madde konsantrasyonu ile renk giderim hızının azaldığı bulunmuştur. Uygulanan voltaj sabit olduğundan dolayı galvonostatik şartlar altında üretilen Cl⁻/OCl⁻ oranı sabit olacaktır. Hipoklorit iyonlarının miktarının sabit olması dolayısıyla ortamda konsantrasyonları artan boyar madde moleküllerini oksitleyecek kadar yeterli hipoklorit iyonu bulunamayacağı için giderim hızı azalır.

4.11.3 pH'nın Etkisi

Elektrokimyasal parçalanma esnasında boyaların renk giderimi üzerine çözelti başlangıç pH'sının etkisi Şekil 3.36 ve 3.41'de verilmektedir. Şekil 3.36'dan katyonik boyar maddeler olan MY 4GL ve MR GRL'nin renk giderim miktarları üzerine pH'ın önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Literatürde, bazı boyar maddeler üzerinde yapılan çalışmalarda Cl⁻/OCl⁻ oluşumunun çözelti başlangıç pH değerine bağlı olmadığı bulunmuştur. Bu gözlemler, tabakhane atık suyu, tekstil atıksuyu, cresols ve fenoldaki çalışmalarda da gözlemlenmiştir[95]. Diğer taraftan Şekil 3.41'den görüldüğü gibi anyonik bir boyar madde olan RB221'in renk gideriminin artan pH ile çok az azaldığı bulundu. Benzer sonuç Rajkumar ve arkadaşları tarafından reaktif blue 19'un elektrokimyasal olarak renk giderim çalışmalarında bulunmuştur [96]. Bu azalma aşağıdaki tepkimelerde gösterildiği gibi yüksek pH'da klorat veya perklorat iyonlarının oluşmasına bağlanabilir.





Perklorat iyonunun oksitleme gücü hipoklorit iyonunkinden daha düşüktür. Bunun sonucunda artan pH ile anyonik bir boyar madde olan RB221'in renk giderim hızının azalacağı söylenebilir. Yine diğer bir sebepte düşük pH'larda hipoklorit (0,94V) iyonu hipoklorit asit (1,49V) formuna dönüştüğü için daha yüksek oksitleme potansiyeline sahiptir. Hipoklorit genelde alkali şartlarda bulunur [96].

4.11.4 Tuzun Etkisi

Renk giderimi prosesinde değişik elektrolit tuzlar kullanılarak boyar madde giderimi araştırıldı. Çalışmada inert tuz olarak NaNO₃, NaCl, KBr ve Na₂S₂O₅ kullanıldı. Elektrokimyasal yöntemle katyonik ve anyonik boyar maddelerin farklı inert tuz ortamlarındaki renk giderim yüzdeleri sırasıyla Şekil 3.37 ve Şekil 3.42'de gösterilmiştir. MY 4GL'nin en iyi boya giderimini %95,97 oranında KBr ile; MR GRL'nin % 99,7 oranında KBr ve Na₂S₂O₅ ile; ve RB221'in ise %99,52 oranında KBr, NaCl ve Na₂S₂O₅ ile giderdiği belirlenmiştir.

Renk giderim prosesi üzerine halojenür iyonlarının etkisi aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Tuz etkisi, elektrolit hücrede anot yüzeyinde oksitlenen halojenür iyonlarının çözeltideki boya veya diğer kirletici organik bileşiklere saldırması ile açıklanabilir. NaCl ile yapılan deneylerde anotta Cl₂ ve katotta OH⁻ elektrokimyasal ürünleri oluşur. Bölünmemiş elektroliz hücresinde elektrotlararası boşlukta Cl₂ ve OH⁻ iyonları OCl⁻'yi oluşturur. Boyar madde moleküllerinin hipoklorit (OCl⁻) iyonlarıyla oksidasyonu ile tekrar oluşan Cl⁻, anot yüzeyinde klor gazına dönüşür. Anot reaksiyonlarının elektrokimyasal olarak dönüşümsüz olması kanısına rağmen, yukarıdaki prosesde sürekli dönüşüm halinde olduğu düşünülmüştür. Elektrokimyasal hücrede brom tuzlarının varlığı klor iyonlarına benzer reaksiyon vererek hipobromit (OBr⁻) iyonlarını oluşturur. ClO⁻ ve OBr⁻'nin standart indirgeme potansiyelleri organik maddelerde içeren geniş bir aralıkta oldukça yüksektir.

Sodyum meta sülfid yukarıdaki elektrolitik mekanizmadan farklı bir giderim mekanizmasına sahiptir. Elektrik akımı S₂O₅²⁻ iyonunu S₂O₄²⁻ iyonuna dönüştürür.

Bu boyar madde moleküllerinin rengini giderir. $S_2O_4^{2-}$ miktarı boya miktarına eşit olduğunda renk giderimi hemen hemen tamamen gerçekleşir [53].

Cameselle ve arkadaşları tarafından elektrokimyasal olarak renk giderimini geliştirmek için, elektroliz hücresine değişik birkaç inert tuz etkisi araştırılmıştır. Önemli renk giderimi elde etmişlerdir [53]. Yine Manisankar ve arkadaşlarının tarafından yapılan bir çalışmada destek elektroliti olarak NaCl kullanılarak yapılan bir çalışmada tamamen renk giderimi elde etmişlerdir [97]. Sonuç olarak, elektrokimyasal prosesle boya giderimi oldukça etkili bir yöntemdir. Prosesin etkilerini artırmak için özellikle halojenür tuzları kullanılmaktadır.

4.12 SONUÇLAR

4.12.1 Adsorpsiyon Sonuçları

Kaolinit yüzeyinde MY 4GL, MR GRL ve RB221'in adsorpsiyonu pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit aktivasyonu ve kalsinasyonun; ve adsorpsiyon kinetiği karıştırma hızı, konsantrasyon, pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit aktivasyonu ve kalsinasyonun bir fonksiyonu olarak incelendi ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

1. Kaolinit yüzeyinde katyonik boyar maddeler olan MY 4GL ve MR GRL'nin adsorplanmış miktarının artan pH ile arttığı, ve diğer taraftan anyonik bir boyar madde olan RB221'in adsorplanmış miktarının ise azaldığı,
2. Kaolinit yüzeyinde her üç boyar maddenin adsorpsiyonu için artan iyon şiddet ile adsorplanmış miktarın azaldığı,
3. Kaolinit yüzeyinde MY 4GL ve MR GRL'nin adsorplanmış miktarının artan sıcaklık, asit aktivasyonu ve kalsinasyon sıcaklığı ile azaldığı, ve diğer taraftan RB221'in adsorplanmış miktarının ise arttığı,
4. Adsorpsiyon prosesinin MY 4GL ve MR GRL'nin adsorpsiyonu için endotermik, ve RB221'in adsorpsiyonu için ise ekzotermik bir proses olduğu,
5. Deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile oldukça iyi bir uyum içinde olduğu,

6. Adsorpsiyon hızının her üç boyar madde için artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, iyon şiddeti ve sıcaklıkla artarken karıştırma hızı ile değişmediği,
7. Deneysel verilerin ikinci derece kinetik hız eşitliği ile uyum içinde olduğu,
8. Adsorpsiyon ısısı değerlerinden, adsorbat-adsorbent arasındaki etkileşimlerin fiziksel kaynaklı olduğu,
9. Sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminde kaolinitin kullanılabilceği ve,
10. Boyutsuz ayırma faktörü yardımıyla sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminde kaolinitin kullanılabilceği bulundu.

4.12.2 İleri Oksidasyon Prosesi Sonuçları

İleri oksidasyon prosesi ile MY 4GL, MR GRL ve RB221'in giderim hızına peroksit konsantrasyonunun, boyar madde konsantrasyonunun, katalizörün ve pH'nın etkileri incelendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

1. Her üç boyar madeninde renk gideriminin artan H₂O₂ konsantrasyonu ve katalizör miktarı ile arttığı,
2. Her üç boyar madeninde renk gideriminin artan boyar madde konsantrasyonu ile azaldığı,
3. MY 4GL ve MR GRL'nin renk gideriminde artan pH ile önemli bir değişimin olmadığı fakat RB221'in giderim miktarının arttığı ve,
4. Deneysel verilerin pseudo birinci dereceden kinetik model ile uyum içerisinde olduğu bulundu.

4.12.3 Elektrokoksidasyon Prosesinin Sonuçları

Elektrokoksidasyon prosesi ile katyonik ve anyonik boyar maddelerin giderim hızına voltajın, akım şiddetinin, boyar madde konsantrasyonunun, pH'nın ve tuzların etkileri incelendi ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

1. Her üç boyar madeninde renk gideriminin artan voltaj, akım şiddeti ve tuz etkisi ile arttığı,
2. Her üç boyar madeninde renk gideriminin artan boyar madde konsantrasyonu ile azaldığı,
3. MY 4GL ve MR GRL'nin giderim hızında artan pH ile önemli bir değişimin meydana gelmediği, ve diğer taraftan RB221'in giderim hızının azaldığı bulunmuştur.

5. KAYNAKÇA

- [1] Karaer, F., Alkan, U. ve Taşdemir, Y. "Su kaynakları yönetimi açısından atıksuların tarımda yeniden kullanımının değerlendirilmesi". Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, (1998), 176.
- [2] Yalvaç, M. ve Kumbur, H. "İçel ili sahil yerleşim beldelerinde içme ve kullanma sularında nitrat, nitrit, deterjan ve fosfat düzeylerinin ve kaynaklarının araştırılması". Kayseri 1. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, (1998), 406.
- [3] Türker, A.R. "Ekonomi ve Teknik Dergisi", (1995) **34**.
- [4] Atay, D.ve Bakan, N. "Ekonomi ve Teknik Dergisi". (1995) **34**.
- [5] Başbüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T. "Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler". Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, (1998), 82-86.
- [6] El-Gohary, F.A. and Nawar, S.S., "Edible oil wastewater treatment proceeding of the international symposium environmental management". (1987), 351-356.
- [7] Smit, R.C., "Lignin and its degradation products are the main contributors to the color and toxicity of bleach".Tappı, 1981, 63-64.
- [8] Kirişken, B. ve Kalkan, A. "Tekstil boyarmaddeleri", Bitirme Çalışması, Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Manisa, (2002).
- [9] Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E. "Boya ve tekstil kimyası ve teknolojisi", Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, Konya, (1998).
- [10] Çalışkan, M., Değirmenci, M. ve Çiner, F. "Kot boyama tekstil atıksuyunda kalıcı KOİ'nin belirlenmesi". DEÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, (2002) **4 (1)**, 1-9.
- [11] Poon, C.S., Huang, Q. and Fung, P.C. "Degradation kinetics of cuprophenyl yellow RL by UV/H₂O₂/Ultrasonication (US) process in aqueous solution". Chemosphere. (1999) **38**, 1005-1014.

- [12] Koparal, S.A. "Sudaki boyarmaddelerin bir elektrokimyasal reaktörde renklerinin giderilmesi". Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1991).
- [13] Doğan, F. "Uygulamalı Çevre Bilimi ve Çevre Epidemiyolojisi". Ege Üniversitesi Ödemiş Sağlık Yüksek Okulu Yayınları, Ödemiş, (1998), 35-55.
- [14] Doğar, Ç. "Bazı reaktif boyaların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2000).
- [15] Kuo, W.G. *Wat. Res.* (1992) **26 (7)**, 881.
- [16] Lin, S.H. "Adsorption of disperse dye by various adsorbents". *J.Chem. Technol. Biotechnol.* (1993) **57**, 387-391.
- [17] Chen, L.C. "Effect of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone". *Wat. Res.* (2000) **34 (3)**, 974.
- [18] İnce, N.H. and Tezcanlı, G. "Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse". *Water. Sci. Tech.* (1999) **40 (1)**, 183.
- [19] Rott, U. and Minke, R. "Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry". *Wat. Sci. Tech.* (1999) **40 (1)**, 137.
- [20] Lin, S.H. and Peng, C.F., "Treatment of textile wastewater by electrochemical method". *Wat.Res.* (1994) **28 (2)**, 277.
- [21] Nicolet, L. and Rott, U. "Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants". *Wat. Sci. Tech.* (1999) **40 (1)**, 191.
- [22] Alyüz, B. and Veli, V. "Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment". *Journal of Engineering and Natural Sciences*, (2005) **3**, 94-105.
- [23] Özdemir, Y. "Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği". Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2005).
- [24] Alkan, M. and Doğan, M. "Adsorption of copper(II) onto perlite". *Journal of Colloid and Interface Science*, (2001) **243**, 280-291.
- [25] Attard, G. and Barnes, C. "Surfaces". 1-36, "Oxford Science Publications",

- England, Oxford, (1998).
- [26] Doğan, M. "Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi". Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).
- [27] Őengül, F., zer, A., atalkaya, E. ., Oktav, E., Evcil, H., olak, O., Sağer, Y. "Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi". Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, (2003).
- [28] TutuŐ, A. ve Eroğlu, H. "Kağıt atıksularının çevreye olan zararları ve arıtılması". Kayseri 1. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, (1998), 87-92.
- [29] Slokar, Y.M. and Marechal, M.L. "Methods of decoloration of textile wastewaters". *Dyes and Pigments*, (1998) **37(4)**, 335.
- [30] Demin, T.R., Uhrich, K.D., *Ame. Dyestuff Rep.*, **77 (6)**, 13 (1988).
- [31] Cooper, P., *J.Soc.Dye.Col.*, (1993) **109**, 97.
- [32] Uğurlu, M. "Kağıt Endüstrisi atıksularının Adsorpsiyon ve Elektrokimyasal Metotlarla Arıtılması". Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (2002).
- [33] Hsu, Y.-C., Yen, C.-H. and Huang, H.-C. "Multistage Treatment of high strength dye wastewater by coagulation and ozonation". *J. Chem. Tech. Biotech.* (1998) **7 (1)**, 70-71.
- [34] Juttner, K., Galla, U. and Schmieder, H. "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry". *Elektrochemica Acta.* (2000) **45**, 2575-2594.
- [35] Scoott, K., Adhamy A., Affeck W. and Dawidson, C. "Crossflow mikrofiltrasyon of organic / water suspension". *Wat. Res.* (1994) **28**, 137-145.
- [36] Cenkin, V.E. and Belevtsev, A.N. "Electrochemical Treatment of industrial wastewater". *Wat. Treat.* (1985) **3(25)**, 243-245.
- [37] ğtveren, .B. and Koparal, S. "Color removal from textile effluents by Electrochemical Destruction". *J. Environ. Sci Health.* (1994) **29 (1)**, 1-16.
- [38] Allel, S.J., *J. Chem.Tech.Biotech.* (1995) **62**,111.
- [39] Ibanez, J.G., Singh, M.M. and Szafron, Z. "Laboratory experiment on electrochemical remediation of the environment, Microscale indirect electrolytic destruction of organic wastes". *J. Chem. Edu.* (1998) **75 (8)**, 1449.
- [40] Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Karlis, P.K., Zorpas, A.A. and Papaioannou,

- D. "Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode". *J.Hazardous Materials*. (1999) **B 70**, 41.
- [41] Comminellis, C. and Nerini, A. "Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment". *J.App.Electrochem*. (1995) **25**, 23.
- [42] Matteson, M.I., Dobson, R.L., Glenn, Jr., R.W., Kukunor, N.S. and Waits III, W.H. "Clayfield". E.J., *Colloid and Surfaces A*, (1995) 104- 101.
- [43] Tsai, C.T., Lin, S.T., Shue, Y.C. and Su, P.L. "Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills". *Wat.Res.* (1997) **31(12)**, 3073-3081.
- [44] McKay, G., Otterburn, M.S. and Aga, A.J. "Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs". *Water, Air and Soil Pollution*. (1985) **24**, 307.
- [45] Rubin, A.J. and Mercer, D.L. "in Adsorption of inorganic solid-liquid interfaces (M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.) ". pp. 295-348, Ann Arbor, MI. (1981).
- [46] House, J.E. "Principles of Chemical Kinetics". Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, USA., 117-118 (1997).
- [47] Sarıkaya, Y. "Fizikokimya". Gazi Kitapevi, Ankara, (1997).
- [48] Adamson A.W. and Gast, "Physcal Chemistry of Surfaces". A.P. John Bill and Sons Inc,Canada, Toronto, 6th edition, 617-620 (1997).
- [49] Mathews, A.P., Weber, W.J. *AIChE Symp. Ser.* **73**, 91-98 (1976).
- [50] Lagergren, S. and Svenska, B.K. *Veternskapsakad Handlingar.* **24 (4)**, 1-39 (1898).
- [51] Ho, Y.S. and McKay, G. "Sorptions of dye from aqueous solution by peat". *Chem. Eng. J.* (1998) **70**, 115-124.
- [52] Miranda-Trevino, J.C. and Coles, C.A. "Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH". *Applied Clay Science*, (2003) **23**, 133-139.
- [53] Comeselle, C., Pazos, M. and Sanroman, M.A. "Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up". *Chemosphere*. (2005) **60**, 1080-1086.
- [54] Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S. and Doğan, M. "Sorptions of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite". *Journal of Hazardous Material*. (2004) **B116**, 135-145.
- [55] Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A. and Özdemir, Y. "Kinetics and

- mechanism of removal of methylene blue onto perlite". Journal of Hazardous Materials. (2004) **B 109**, 141-148.
- [56] Alkan, M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö. and Doğan, M. "Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite". Dyes and Pigments. (2005) **65**, 251-259.
- [57] Lin, S.H., "Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon". J.Chem. Tech. Biotechnology. (1998) **58**, 159-163.
- [58] Korovin, N.V., Nukheli, M. and Konyukhova, I.A. "Elimination of nickel, cadmium and chromate ions by electrocoagulation with aluminum electrodes". J. App. Eng. (1993) **29(3)**, 522-530.
- [59] Beck, E.C., Giannini, A.P. and Ramirez, E.R. "Electrocoagulation Clarifies food wastewater". F.D. Technol, (1974) 28-29.
- [60] Lin, S. H. "Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon". J.Chem. Tech. Biotechnology. (1993) **57**, 378-391.
- [61] Panizza, M., Bocca, C. and Cerisola, G. "Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants". Wat. Res. (2000) **34 (9)**, 2604-2608.
- [62] Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, M. and Karaca, S. "The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay". Journal of Hazardous Material. (2006) **B131**, 217-228.
- [63] Karaca, S., Gürses, A. and Bayrak, M. "Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface". Energy Conversion and Management. (2005) **46**, 33-46.
- [64] Gürses, A., Yalçın, M. and Doğar, C. "Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables". Waste Management. (2002) **22**, 491-499.
- [65] Karaca, S., Gürses, A. and Bayrak, M. "Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite". Energy Conversion and Management. (2004) **45**, 1693-1704.
- [66] Gürses, A., Doğar, Ç., Karaca, S., Açıkyıldız, M. and Bayrak, M. "Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. Journal of Hazardous Materials. (2006) **B131**, 254-259.

- [67] Tekin, N., Demirbaş, Ö. and Alkan, M. "Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite". *Microporous and Mesoporous Materials*. (2005) **85**, 340–350.
- [68] Hunter, R.J. "Introduction to Modern Colloid Science". Oxford Science Publications. New York: Oxford University Press; (1999).
- [69] Vermöhlen, K., Lewandowski, H.-D., Narres, H.D. and Schwuger, M.J. *Coll. Surf.A*. **163**, 45-53 (2000).
- [70] Iqbal, M. J. and Ashiq, M. N. "Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal". *Journal of Hazardous Materials*. (2007) **B139**, 57–66.
- [71] Doğan, M., and Alkan, M. "Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite". *Chemosphere*. (2003) **50**, 517-528.
- [72] Demirbaş, O., Alkan, M. and Dogan, M. "The removal of victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material". *Adsorption*. (2002) **8**, 341-349.
- [73] Fenol, P., and Martin Vivaldi, J.L. *Anales de Quimica*. (1968) **64**,7782.
- [74] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Valverde-Garcia, A. and Socias-Viciano, M. *J. Chem. Tech. Biotechnol*. (1988) **42**, 105.
- [75] McKay, G. and Poots, V.J.P. "Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent". *J. Chem. Tech. Biotechnol*. (1980) **30**, 279-292.
- [76] Doğan, M., Alkan, M. and Onganer, Y. "Adsorption of methylene blue on perlite from aqueous solutions". *Water, Air and Soil Pollution*. (2000) **120**, 229-248.
- [77] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Socias-Viciano, M., del-Rey-Bueno, F. and Garcia-Rodriguez, A. *J. Chem. Tech. Biotechnol*. (1987) **39**, 19.
- [78] Gómez-Jimenez, L., García-Rodríguez, A., de Dios, J., López-González, U. and Navarrete-Guijosa, A. *J. Chem. Tech. Biotechnol*.(1987) **38**, 113.
- [79] Doğan, M., Özdemir, Y. and Alkan, M. "Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite". *Dyes and Pigments*. 2006, in press.

- [80] Dogan, M. and Alkan, M. "Removal of methyl violet from aqueous solutions by perlite". *Journal of Colloid and Interface Science*. (2003) **267**, 32-41.
- [81] Al-Qodah, Z. "Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions". *Water Res.* (2000) **34 (17)**, 4295–4303.
- [82] Aksu, Z. and Tezer, S. "Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of remazol black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system". *Process Biochem.* (2000) **36**, 431–439.
- [83] Kumar, K.V., Ramamurthi V. and Sivanesan S. "Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash". *J. Colloid Interf. Sci.* (2005) **284** 14–21.
- [84] Rubin, E., Rodriguez, P., Herrero, R., Cremades, J., Ignacio B. and de Vicente, M.E.S. "Removal of methylene blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: an invasive macroalga in Europe". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. (2005) **80 (3)**, 291-298.
- [85] Gupta V. K., Mittal, A. and Gajbe, V. "Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials". *Journal of Colloid and Interface Science*. (2005) **284**, 89-98.
- [86] Özacar, M., Sengil, I.A. "Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solution". *J. Hazardous Materials*.(2003) **98**, 211-224.
- [87] Mall, ID., Srivastava, VC. and Agarwal NK. "Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash- kinetic study and equilibrium isotherm analyses". *Dyes Pigment*. (2006) **69**, 210-223.
- [88] Kannan, N. and Sundaram, M.M. "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study". *Dyes and Pigments*. (2001) **51**, 25–40.
- [89] Ho, Y.S. and McKay, G. *Chem. Eng. J.* (1998) **70**, 115–124.
- [90] Alkan, M. and Doğan, M. "Adsorption kinetics of victoria blue onto perlite". *Fresenius Environmental Bulletin*. (2003) **12(5)**, 418-425.
- [91] Furusawa, T. and Smith, J.M. "Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries". *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1973) **12**, 197.
- [92] McKay, G., Allen, S.J., Jr. *J. Separ. Process Technol.* **4 (3)** (1983) 1–7.
- [93] Dogan, M., Alkan, M., Demirbas, Ö., Özdemir, Y. and Özmetin, C. "Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous

- solutions". *Chemical Engineering Journal*. (2006) **124**, 89-101.
- [94] Laidler, K.J., and Meiser, J.H., "Physical Chemistry", p.852, Houghton Mifflin, New York, 1999.
- [95] Yamashita, H., Harada, M., Tanii, A., Honda, M., Takeuchi, M., Ichihashi, Y., Anpo, M., Iwamoto, N., Itoh, N. and Hirao, T. "Preparation of efficient titanium oxide photocatalysts by an ionized cluster beam (ICB) method and their photocatalytic reactivities for the purification of water". *Catalysis Today*. (2000) **63**, 63–69.
- [96] Rajkumar, D. and Kim, J.G. "Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment". *Journal of Hazardous Materials*, (2006) **B136**, 203–212.
- [97] Manisankar, P. and Rani, C. and Viswanathan, S. "Effect of halides in the electrochemical treatment of distillery effluent". *Chemosphere*. (2004) **57**, 961–966.