

BAZİK BOYAR MADDELERİN AĞAÇLI KÖMÜRLERİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON ÜZERİNDE ADSORPSİYONU

Mehmet MAHRAMANLIOĞLU, İrfan KIZILCIKLI ve Adem ÇINARLI
İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avclar-İstanbul

ÖZET: Basic Yellow ve Basic Blue' nun aktif karbon üzerine adsorpsiyonu tekli ve ikili bileşenler halinde incelenerek adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Denge değerleri Langmuir ve Freundlich eşitliği kullanılarak yorumlanmış ve bu izotermelerin sabitleri her bir boyarmadde için hesaplanmıştır. Giles sınıflandırma sistemine göre adsorpsiyon H tipi olarak bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyona sıcaklığın etkisi incelenmiş ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Entalpi değişiminin pozitif değeri adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir. Serbest enerji değişiminin negatif değerleri adsorpsiyon prosesinin çalışılan sıcaklıklarda kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Karışımlardan adsorbe edilen miktarın boyarmaddenin tek başına adsorbe olduğu durumdan daha az olduğu gözlemlenmiştir. Kolon çalışmaları yapılmış ve her bir madde için diğer maddenin varlığında ve yokluğunda kolon kapasiteleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, boyarmadde, adsorpsiyon izotermi, termodinamik parametreler.

Adsorption Of Basic Dyestuffs On The Activated Carbon Produced From Ağaçlı Coal

ABSTRACT: The adsorption of basic yellow and basic blue on the activated carbon from single component and binary components was studied. The adsorption rate constant were calculated. The equilibrium results were interpreted by the Langmuir and Freundlich equations and constant of these isotherms were calculated for each dye. It was found that individual mass of dye adsorbed from the mixture has less than that of a single dye in solution. According to the Giles classification, the adsorption isotherm for both dyestuffs was of H type. The effect of temperature on the adsorption was examined and thermodynamics parameters were calculated. The positive value of enthalpy change indicated the endothermic nature of the adsorption process. Negative values of free energy change indicated the spontaneity of the adsorption process. In addition, column studies were performed and capacities of column for each solute in the absence and presence of other solute were calculated.

Key Words: Adsorption, dye stuff, adsorption isotherm, thermodynamic parameters.

GİRİŞ

Günümüzde birçok sektör boyarmadde ve pigment kullanmaktadır. Bu maddelerin bazılarının zehirli olması ve hemen hemen hepsinin görüntü kirliliğine yol açmaları nedeniyle çeşitli çevresel mevzuat düzenlemeleri yapılarak boyar madde kullanan endüstrilerin atıklarındaki boyar madde miktarlarına kısıtlamalar getirmektedir (İSKİ, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği). Bu nedenle boyarmadde

içeren atıksuların fabrika çıkışlarında uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir.

Atıksulardan boyar madde uzaklaştırılması yöntemleri çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Aksu, 2005; Pearce ve diğerleri, 2003; McMullan ve diğerleri, 2001; Fu ve Viraraghavan, 2001; Naim ve Abd., 2002). Bu yöntemler genellikle biyolojik, kimyasal ve fiziksel olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır.

Biyolojik yöntemler içinde biyodegradasyon kimyasal ve fiziksel yöntemlerle kıyaslanınca en ekonomik yöntem olarak kabul edilmektedir.

Mantar kullanarak renk giderme, mikrobiyal degradasyon, mikrobiyal biokitle adsorpsiyonu gibi metodlar mikroorganizmaların çoğalması ve çeşitli kirleticileri degradasyona uğratması ile endüstriyel atıkların muamelesinde kullanılmaktadır (McMullan ve diğerleri, 2001; Fu ve Viraraghavan, 2001; Banat ve diğerleri, 1996). Yanlış biyolojik yöntemlerin büyük alanlara ihtiyaç duyması bazı kimyasalların toksitelerine karşı duyarlı olmaları ve operasyon tasarımında daha az esnekliğe sahip olmaları gibi dezavantajları vardır (Bhattacharyya ve Sarma, 2003). Ayrıca birçok boyarmaddenin kompleks kimyasal yapıya sahip olması ve sentetik organik kökenli olmaları degradasyon işlemine karşı direnç göstermelerine neden olmaktadır (Ravi Kumar ve diğerleri., 1998).

Pıhtılaştırma, flotasyon ve filtrasyon ile birleştirilmiş flokülasyon, Fe(II)/Ca(OH)₂ ile çöktürme, elektroflotasyon, elektrokinetik pıhtılaştırma, oksidasyon ajanları ile (ozon) konvensiyonel oksidasyon ve elektrokimyasal prosesler kimyasal yöntemler arasındadır (Crini, 2006). Bu yöntemler pahalıdır, ticari olarak çekici değildir. Boyarmadde uzaklaştırılmasına rağmen oluşan atıkların birikimi problem oluşturmaktadır. Ayrıca kimyasalların aşırı kullanımı ikincil probleme neden olmaktadır.

Membran-filtrasyon prosesleri ve adsorpsiyon fiziksel yöntemler arasındadır. Membran proseslerinde membranlar sınırlı kullanım ömrüne sahiptir ve periyodik olarak değiştirilmektedirler. Bu durum proseslerin maliyetlerini arttırmaktadır (Crini, 2006).

Yukarıda adı geçen yöntemler arasında toksik maddelere karşı duyarlı olmamaları, tasarım ve işletmede esneklik ve organik maddeleri uzaklaştırmada etkinlikleri nedeniyle adsorpsiyon işlemi boyar madde uzaklaştırması için en verimli yöntemdir.

Adsorpsiyon yönteminde en çok kullanılan adsorban, yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapılarına sahip olması nedeniyle aktif karbondur. Ancak maliyetinin yüksek olması aktif karbona alternatif olabilecek yeni adsorbentlerin kullanımını gündeme getirmiştir. Uçucu kül (Gupta ve diğerleri, 1988; Wiswakarma ve diğerleri, 1989), biogaz prosesi atığı (Namasiyavam and Yamuna, 1992a, 1992b,

1995), bentonit (Kızılcıklı ve diğerleri, 1999), tarım kökenli atıklar (Nawar and Doma, 1989), wollastonite (Singh ve diğerleri, 1984), kaolin (Orumwense, 1996), uçucu kül kömür karışımı (Gupta ve diğerleri, 1990), diatomite ve talaş (Lin, 1993), linyit (Allen ve diğerleri, 1989), kitin, kitosan (Teng ve diğerleri, 2001), Turba (Allen ve diğerleri, 2004), biyokütle (Aksu, 2005), (Pearce, 2003) gibi ucuz adsorbanların çeşitli adsorpsiyon proseslerinde incelenmesine rağmen, aktif karbon yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle en çok kullanılan adsorbandır (Göktürk ve diğerleri, 2000; Kızılcıklı ve diğerleri, 2003; Hind ve diğerleri, 2001; Lin, 1993; Mahmood and Qoader, 1993; Walker and Weatherly, 1998; Lin and Liu, 2000; Mahramanlioğlu ve Güçlü, 2003a; Mahramanlioğlu, 2003b).

Kömürden aktif karbon üreterek elde edilen aktif karbonların organik ve inorganik kirlilikleri başarı ile uzaklaştırdığı birçok çalışmada gösterilmiştir. (Mahramanlioğlu ve diğerleri, 2001a; Mahramanlioğlu ve diğerleri, 2002a; Mahramanlioğlu ve diğerleri, 2001b; Mahramanlioğlu ve diğerleri, 1998; Mahramanlioğlu ve diğerleri, 2003; Çınarlı ve diğerleri, 2003). Bunların içinde Nylomine Blue ve Astrazon Red gibi boyar maddeler de vardır (Mahramanlioğlu ve diğerleri, 2000; Mahramanlioğlu ve diğerleri, 2002b).

Boyar madde üreten ve kullanan tesislerin ünitelerinde genellikle birden fazla boyar madde kullanılmakta, dolayısıyla fabrika atık sularında birden fazla boyarmadde ikili, üçlü veya daha fazla sayıda karışımlar halinde bulunabilmektedir. Bu durum kullanılan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesine etki etmektedir. Çalışmada kullanılan kömürden elde edilen aktif karbon ile boyar maddeler ortamda tek başlarına bulduklarında iyi sonuçlar alınmıştır (Mahramanlioğlu ve diğerleri, 2000; Mahramanlioğlu ve diğerleri, 2002). Daha önce yapılan bir çalışmada Basic Blue ve Basic Red isimli boyarmaddelerin karşılaştırmalı bir incelemesi yapılmıştır (Mahramanlioğlu ve diğerleri, 2004a).

Bu çalışmanın amacı, iki değişik boyar maddenin Ağaçlı kömüründen elde edilmiş aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonlarının kesikli ve kolon sistemleri kullanılarak incelenmesidir.

Çalışmada, bazik boyar madde olan Basic Blue ve Basic Yellow kullanılmış, bunların ortamda tek başlarına ve karışım halinde buldukları sistemlerde adsorpsiyonları ve kolon çalışmaları ile kolon kapasiteleri incelenmiştir. Çalışmalara boyar maddelerin üçlü karışımları için devam edilecektir.

MATERYAL VE METOD

Çalışmada kullanılan Basic Yellow ve Basic Blue Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneylerde iki defa destillenmiş su kullanılmıştır. Basic Yellow ve Basic Blue için maksimum absorbans UV – Visible spektrofotometre kullanılarak (ATI-Unicam UV/Visible Spectrometer, UV2 Series) sırası ile 416 nm ve 654 nm dalga boylarında bulunmuştur. Bu dalga boylarında çeşitli konsantrasyonlarda boyarmadde çözeltileri hazırlanarak absorbans ile konsantrasyon arasında ilişkiyi gösteren kalibrasyon grafiği çizilmiş ve en küçük kareler metodu kullanılarak absorbans ile konsantrasyon arasındaki ilişkileri gösteren doğruların denklemi çıkartılmıştır. Bu denklemler kullanılarak adsorpsiyon prosesi sonucundaki konsantrasyonlar hesaplanmıştır.

Aktif karbon hazırlanmasında genellikle iki türlü aktivasyon prosesi kullanılmaktadır. 1-Fiziksel aktivasyon, 2-Kimyasal aktivasyon (Ahmadpour ve Do, 1996). Bu çalışmada fiziksel aktivasyon metodu kullanılmıştır.

Başlangıç maddesi olarak Ağaçlı kömürlerinden alınan numuneler kullanılmıştır.

Adsorbent Hazırlama

Kırılan ve öğütülen kömür numuneleri elekten geçirilerek 0.1–0.125 mm elek arasında kalan ve 0.1 mm elek altında kalan kısmı deneylerde kullanılmak üzere 105⁰ C de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra 25 g kuru kömür fırın içine yerleştirilmiş ve 30 dakika süreyle oda sıcaklığında N₂ gazı akımı geçirilmiştir. Daha sonra 600⁰ C ye kadar ısıtılan fırında azot ortamında numune 1 saat tutulduktan sonra fırın oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Elde edilen madde yine aynı fırında CO₂ akımı altında 900⁰ C ye kadar ısıtılmış ve 1 saat boyunca tutulmuştur. Daha sonra oda

sıcaklığına kadar soğutulan madde saf su ile yıkanarak 8 saat boyunca etüvde 105⁰ C de kurutulmuş ve bir desikatöre alınıp oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutulan numune tekrar eleklerden geçirilerek 0.1 mm elek altı olan kısmı hava geçirmez kaplara konulmuş ve gereğinde kullanılmak üzere saklanmıştır.

Adsorpsiyon Çalışmaları

Çalışılan konsantrasyon aralığında Basic Blue ve Basic Yellow için pH değerleri 7.1- 7.25 ve 7.2-7.30 aralığında bulunmuştur. Bütün çalışmalar pH= 7'de ($\pm 0,1$) yapılmıştır. Ayrıca termodinamik çalışmaların dışındaki tüm çalışmalar 20 °C yapılmıştır.

Çalışmada yapılan deneyler dört ana kısımda toplanmıştır;

Birinci kısımda kullanılan her iki boyar madde çözeltilerinin adsorbanla dengeye gelme zamanlarının tespiti için belirli hacimlerde ve değişik konsantrasyonlarda çözeltiler adsorbanla çalkalanmış ve belirli zaman aralıklarında sistemden numune alınarak konsantrasyonlar takip edilmiş ve dengeye gelme süreleri tayin edilmiştir. Bu bölümde bulunan değerlerden her bir boyarmadde için konsantrasyon-zaman grafiği çizilmiş ve Lagergren adsorpsiyon hız katsayıları hesaplanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında başlangıçta bulunan dengeye gelme sürelerinden 30 dakika daha fazla olacak bir zaman içinde çözeltiler termostatlı bir çalkalayıcıda çalkalanmış ve denge değerleri kullanılarak, boyarmaddeler ortamda tek başlarına bulunurken ve karışım halinde iken, herbir boyar madde için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca bu kısımda elde edilen denge konsantrasyonu ve birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen miktar arasında grafik çizilerek Giles sınıflandırmasına göre adsorpsiyon tipi bulunmuştur.

Üçüncü kısımda sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş, iki değişik sıcaklıkta (20 ve 40 °C) belli bir konsantrasyon için denge değerleri elde edilmiş ve bu değerler kullanılarak dağılım katsayısı (K) değerleri hesaplanmıştır. Bulunan K değerleri kullanılarak ΔH^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır.

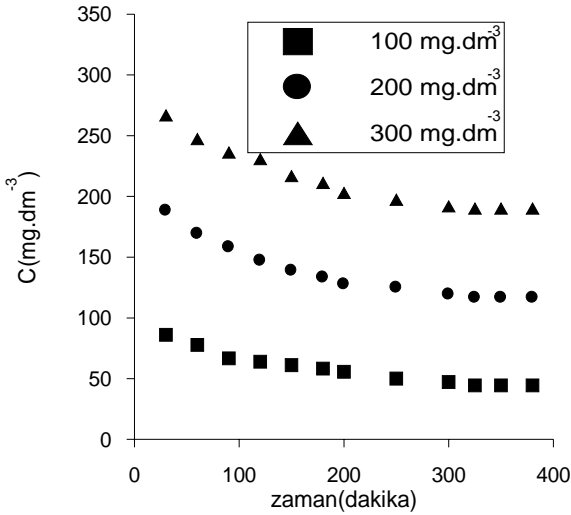
Dördüncü kısımda ise kolon çalışmaları yapılmış ve kesikli çalışmalarda elde edilen değerleri karşılaştırmak amacıyla 300 mg.dm^{-3} başlangıç konsantrasyonunda boyarmaddeler ortamda tek başlarına bulunurken ve karışım halinde iken, herbir boyar madde için kolon kapasite değerleri hesaplanmıştır.

Çalışmada verilen grafikler Grapher programı kullanılarak çizilmiştir. Lagergren grafiklerinin eğim, kesim ve belirlilik katsayıları (r^2) ve Langmiur ve Freundlich izotermelerinin sabitleri ve belirlilik katsayıları (r^2) en küçük kareler metodu ile hesaplanmıştır.

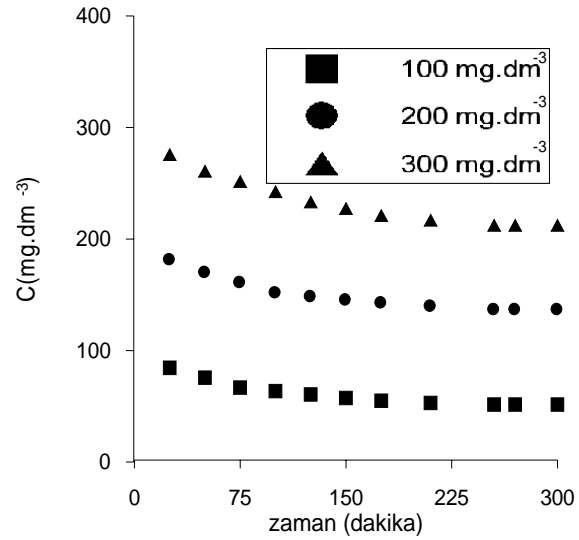
SONUÇ VE TARTIŞMA

Dengeye gelme zamanına konsantrasyon etkisi:

Şekil 1 ve 2 Basic Blue ve Basic Yellow için konsantrasyonun (C) zamanla değişimini ve dengeye gelme süresini göstermektedir. Şekil 1 ve 2' de görüldüğü gibi Basic Blue ve Basic Yellow için dengeye gelme süreleri gösterilen üç konsantrasyon için aynı olup 325 ve 255 dakikadır.



Şekil 1. Zamanın Basic Blue Adsorpsiyonuna Etkisi.



Şekil 2. Zamanın Basic Yellow Adsorpsiyonuna Etkisi.

Adsorpsiyon Kinetiği

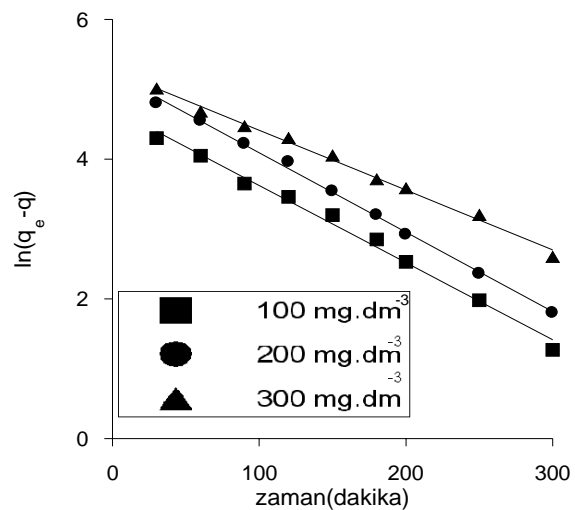
Basic blue ve Basic yellow için adsorpsiyonun zamanla değişimi Lagergren eşitliği ile açıklanmıştır.

Lagergren eşitliği,

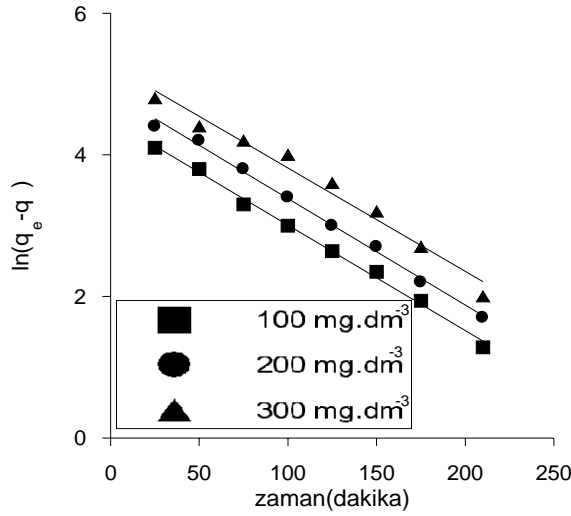
$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_a \cdot t \quad (1)$$

şeklinde yazılabilir. (Kızılcıklı, 1999)

Burada q_e (mg/g) ve q (mg/g) dengede ve herhangi bir t (dakika) anında adsorblanmış boyarmadde miktarı, K_a (dakika⁻¹) ise hız sabitidir.



Şekil 3. Basic Blue İçin Lagergren Grafiği.



Şekil 4. Basic Yellow İçin Lagergren Grafiği.

Kinetik çalışmalardan elde edilen değerlerin kullanılmasıyla çizilen Şekil 3 ve 4 de görülen grafiklerde Lagergren eşitliğinin kullanılabileceği görülmektedir. Grafiklerin eğimlerinden 100, 200 ve 300 mg dm⁻³ başlangıç konsantrasyonlarında ve Basic Blue  zeltisi için k_a değeri sırasıyla 0.011 ($r^2 = 0.991$), 0.01 ($r^2 = 0.997$), 0.0082 ($r^2 = 0.994$) dk⁻¹ yine aynı başlangıç konsantrasyonlarındaki Basic yellow çözeltileri için k_a değeri 0.015 ($r^2 = 0.996$), 0.0145 ($r^2 = 0.995$) ve 0.014 ($r^2 = 0.976$) dk⁻¹ bulunmuştur. Bilindiği gibi Basic yellow için mol kütlelerinin gram cinsinden sayısal değerleri 270, Basic Blue için ise 359.5 dir. Basic yellow için dengeye gelme s resinin daha kısa ve k_a adsorpsiyon hız sabiti değerinin daha fazla olması Basic yellow moleküllerinin daha küçük olması ve dolayısıyla

hem çözelti içinde hem de gözenekler içinde diğer boyar maddeye göre daha hızlı hareket etmesi ile açıklanabilir.

Langmuir izotermi

Çalışılan iki boyar maddenin ortamda tek başlarına ve beraber buldukları durum için adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin bulunması amacıyla Langmuir izotermi kullanılmıştır.

Doğrusallaştırılmış Langmuir denklemi,

$$C/Q = 1/Q_0 \cdot b + C/Q_0 \quad (2)$$

şeklinde gösterilir. Burada; Q (mg/g) katı adsorban fazındaki boyarmadde konsantrasyonu, C (mg/L)  zelti fazındaki boyarmadde denge konsantrasyonu, Q_0 (mg/g) ve b (L/mg) ise Langmuir parametreleridir.

En küçük kareler metodu kullanılarak elde edilen eğim ve kesim değerlerinden her bir madde için Q_0 ve b değerleri tablo 1'de verilmiştir.

Çizilen grafiklerin kesim ve eğimlerinden Q_0 ve b değerleri Basic Blue ve Basic Yellow için 357 mg g⁻¹, 0.0067 ve 227 mgg⁻¹ ve 0.0107 olarak bulunmuştur.

Karışım halindeki ortamda Basic Blue ve Basic Yellow için Q_0 ve b sabitleri sırasıyla 196 mgg⁻¹, 0.0063 ve 146 mgg⁻¹, 0.0054 değerleri bulunmuştur. Değerlerden g r ld ği gibi her bir boyarmadde için adsorpsiyon kapasitesi boyar maddenin rekabeti nedeniyle azalmış, ikili karışımda da Basic Blue daha fazla adsorplanmıştır.

Tablo 1. Basic Blue ve Basic Yellow İçin Langmuir ve Freundlich İzotermi Sabitleri.

Madde	Langmuir İzotermi Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri		
	Q_0 (mg/g)	b(L/mg)	r^2	K	n	r^2
Basic Blue Ortamda Tek Başına İken	357	0,067	0,994	19.2	0,39	0,991
Basic Yellow Ortamda Tek Başına İken	227	0,0107	0,989	16.2	0,48	0,989
Basic Blue İkili Karışım Halinde İken	196	0,0063	0,998	-----	----	-----
Basic Yellow İkili Karışım Halinde İken	146	0,0054	0,996	----	-----	-----

Freundlich İzotermi

Bu izoterm,

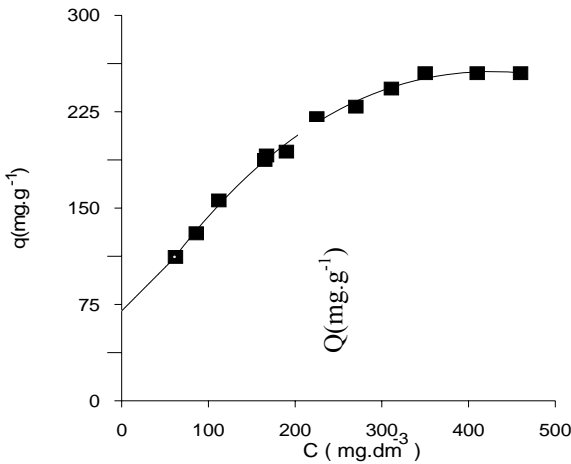
$$Q=k \cdot C^n \quad (3)$$

şeklinde gösterilir. Burada; Q (mg/g) birim adsorban tarafından adsorbe edilen miktarı, k ve n Freundlich izoterm sabitlerini, C (mg/dm³) ise denge konsantrasyonunu göstermektedir. Yukardaki eşitlik;

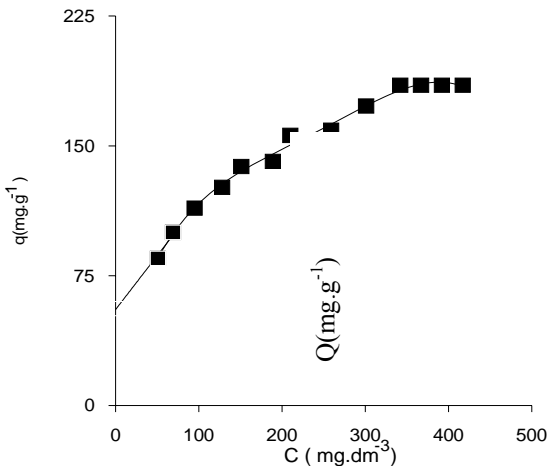
$$\ln Q = \ln k + n \cdot \ln C \quad (4)$$

şeklinde doğrusallaştırılır. En küçük kareler metodu kullanılarak elde edilen eğim ve kesim değerlerinden her bir madde için k ve n değerleri tablo 1’de verilmiştir.

Sonuçlardan görüldüğü gibi Freundlich izoterminde kapasiteyi gösteren k sabiti Basic Blue için daha fazla çıkmıştır. Bu sonuç Langmuir izoterminden çıkan sonuçları desteklemektedir.



Şekil 5. Basic Blue için Giles izotermi.



Şekil 6. Basic Yellow için Giles izotermi.

Giles İzotermi Sınıflandırması

Bilindiği gibi Giles sistemine göre çeşitli maddelerin adsorpsiyonunda konsantrasyona karşı çizilen birim adsorban tarafından adsorbe edilen miktar grafikleri dört ana sınıfta incelenmektedir. Şekil 5 ve Şekil 6 Basic Blue ve Basic Yellow için denge konsantrasyonu, C (mg/dm³), ve bunlara karşılık gelen Q (mg/g) değerleri arasında çizilmiş grafikleri göstermektedir. Her iki şekilde her ne kadar Q değerleri C 'nin küçük bir değişimine karşılık olarak büyük miktarda değişmiyorsa da düşük konsantrasyonda çözünmüş madde tamamen adsorbe olduğundan H tipi eğriyi göstermektedir. H tipi eğri L tipi eğrinin özel bir durumudur ve çözünmüş maddenin seyreltik konsantrasyonda yüksek affinite ile tamamen adsorbe olduğu en azından ölçülemeyecek kadar küçük miktarlara indiği durumu gösterir. Bu tipte adsorbe edilen türler genellikle büyük taneceklerdir (küçük miseller, polimer maddeler, boyalar gibi) (Giles ve diğerleri, 1960).

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi

Sıcaklık adsorpsiyona etki eden önemli faktörlerden biridir. Aynı zamanda değişik sıcaklıklarda elde edilen değerler adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasına katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle hem Basic Blue hemde Basic Yellow için 20 ve 40 °C da denge çalışmaları yapılmış ve elde edilen değerler,

$$K = C / C_0 - C \quad (5)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (7)$$

Eşitlikleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

Burada C sıvı fazdaki denge konsantrasyonu, C_0 başlangıç konsantrasyonunu, K dağılım katsayısını, T kelvin cinsinden sıcaklığı, K_1 ; T_1 sıcaklığındaki dağılım katsayısını, K_2 ; T_2 sıcaklığındaki dağılım katsayısını, ΔH° adsorpsiyon ısısını, R gaz sabitini, ΔG° adsorpsiyon prosesinde serbest enerji değişimini göstermektedir. (5) no lu eşitlik kullanılarak 75 mg.dm⁻³ başlangıç

konsantrasyonunda Basic Blue ve Basic Yellow için bulunan termodinamik parametre değerleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Basic Blue ve Basic Yellow İçin Termodinamik Parametreler

Madde	ΔH° J.mol ⁻¹	ΔG° (20 °C) J.mol ⁻¹	ΔG° (40 °C) J.mol ⁻¹
Basic Blue	10003	- 1689	- 2486
Basic Yellow	8056	- 1293	- 1931

ΔH° değerinin pozitif olması her iki madde için adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔG° değerlerinin sıfırdan küçük olması ve sıcaklık arttıkça mutlak değerlerin artması ise adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olduğunu ve bu kendiliğindenliğin sıcaklıkla arttığını yani adsorpsiyonun daha yüksek sıcaklıkta daha uygun olduğunu göstermektedir. Bazı araştırmacıların çalışmalarında da benzer sonuçlar bulunmuştur (Gupta ve diğerleri, 1997).

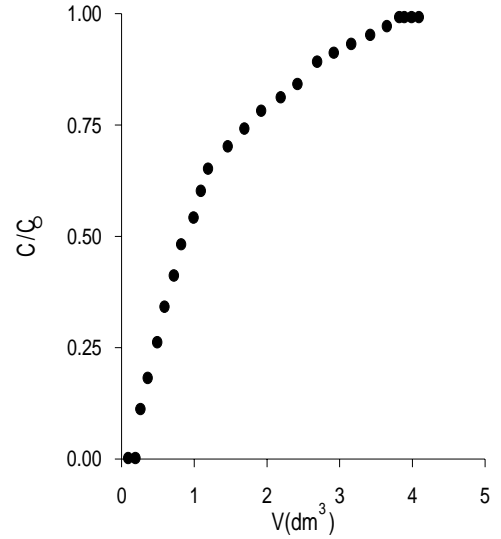
Kolon çalışmaları

Endüstriyel sistemlerde genellikle sabit yataklı kolonlar kullanılmaktadır. Kesikli çalışmalarda elde edilen kapasite değerleri her zaman kolon çalışmalarından elde edilen değerlerle eşit olmamaktadır. Bu nedenle kesikli çalışmalarda elde edilen sonuçlara destek olması için kolon çalışmaları yapılmıştır.

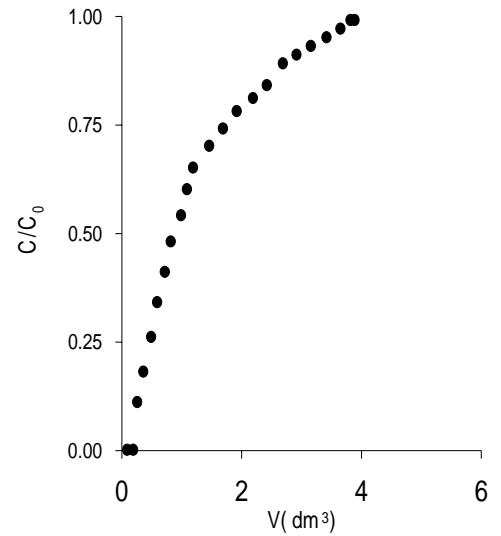
Çalışmada kullanılan boyarmaddeler hem tek başına ve hemde karışım halinde kolon sistemi kullanılarak kolon kapasiteleri hesaplanmıştır. Şekil 7 ve 8 Basic Blue ve Basic Yellow için 300 mg. dm⁻³ başlangıç konsantrasyonunda C/C₀ ile V arasındaki ilişkiyi, Şekil 9 ise 300 mgdm⁻³ başlangıç konsantrasyonundaki Basic Blue ve Basic Yellow boya karışımı için C/C₀ ile V arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Her üç şekilden elde edilen değerler Tablo 3’ de gösterilmiştir. Şekillerde ve tabloda kullanılan parametreler ve anlamları Tablo 3’ün altında verilmiştir.

Tablo 3’ de görüldüğü gibi Basic Blue ve Basic Yellow için kapasite değerleri sırasıyla 392 mgg⁻¹ ve 279 mgg⁻¹ bulunmuştur. Beklenildiği gibi kolon çalışmalarından elde edilen değerlerin

kesikli çalışmalardan elde edilen değerlerden farklı olduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar değişik araştırmacılar tarafından da bulunmuştur (Gonzales-pradas ve diğerleri, 1997; Gonzales-pradas ve diğerleri, 1999a; Gonzales-pradas ve diğerleri, 1999b; Lee and Davis, 2001; Tan ve diğerleri, 1993; Weber ve diğerleri, 1991; Yoshikawa and Kataoka, 1994). Bu sonuçların tersine yani kolon çalışmalarından elde edilen kapasite değerlerinin kesikli çalışmalardan elde edilenden daha küçük olduğu çalışmalara da literatürde rastlanmaktadır (Malkoc ve diğerleri, 2006).



Şekil 7. Basic Blue İçin Kırılma Eğrisi.



Şekil 8. Basic Yellow İçin Kırılma Eğrisi.

Tablo 3. 300 mg.dm⁻³ başlangıç konsantrasyonlarındaki boyarmadde çözeltileri ve 15 ml/dak. akış hızı için kolon çalışmalarından elde edilen değerler.

Parametre	Basic Blue	Basic Yellow	Karışımındaki Basic Blue	Karışımındaki Basic Yellow
V _i (L)	0.25	0.2	0.13	0.125
X _i (mg.g ⁻¹)	75	60	39	37.5
V _f (L)	3.75	3.3	3.1	2.5
X _f (mg.g ⁻¹)	392	279	210	170
t (dakika)	250	220	207	167
C/C ₀	1	1	1	1
Q (mg.g ⁻¹)	1125	990	900	750
R	34.8	28.2	23.3	22.7

C: herhangi bir andaki konsantrasyon değeri

C₀: başlangıç konsantrasyonu değeri

V_i: eğrideki ilk kırılmanın başladığı nokta

X_i: eğrideki ilk kırılmanın başladığı noktaya kadar birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı

V_f: eğrideki ikinci kırılmanın başladığı nokta

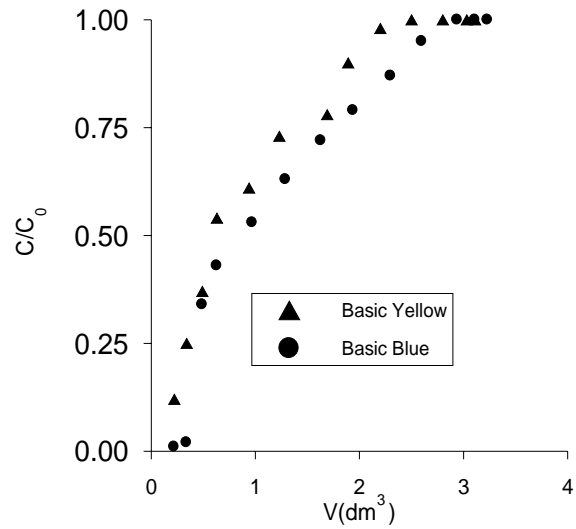
X_f: eğrideki ikinci kırılmanın başladığı noktaya kadar birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı

Q: eğrideki ikinci kırılmanın başladığı noktaya kadar yollanan çözülmüş madde miktarı

R: verim (X_f/ Q)

t: Başlangıçtan C/C₀ değerinin 1 olduğu ana kadar geçen zaman.

Kolon çalışmaları her iki boyar maddenin karışımı için de yapılmıştır (Şekil 9). Tablodan görüldüğü gibi Basic Blue ve Basic Yellow için kapasite değeri 210 ve 170 mgg⁻¹ olarak bulunmuştur. Karışım çalışmalarından elde edilen kapasite değeri kesikli karışım çalışmalarından elde edilen değerlerden yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 9. Karışımındaki Basic Blue Ve Basic Yellow İçin Kırılma Noktası Eğrileri.

Kesikli çalışmalarda devamlı sabit bir besleme yapılırken kolon çalışmalarında başlangıçta sabit olan konsantrasyon zaman arttıkça azalmaktadır. Bu da konsantrasyon gradiyentinin kesikli çalışmalarda daha fazla olmasına ve dolayısı ile kapasitenin daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Yanlış bu sonuçlar değerlendirilirken kolonu besleme hızının dikkate alınması gerekir. Eğer kolon besleme hızı belli bir değer üstünde olursa kolon çalışmalarından elde edilen kapasite değerinin kesikli çalışmalardan elde edilenden daha düşük olduğu bulunmaktadır. Malkoç ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada kolon çalışmalarından elde edilen kapasite değerlerinin kesikli çalışmadan elde edilen değerlerden küçük olduğu ve kolon kapasite değerlerinin besleme debisinin artması ile azaldığı görülmektedir (Malkoc ve diğerleri, 2006). Mahramanlioğlu ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada ise yukarıda gösterilen referanslarda olduğu gibi kolon çalışmalarından elde edilen değerlerin kesikli çalışmalardan elde edilenlerden daha yüksek olduğu ama bu kapasitenin besleme hızının artması ile azaldığı görülmüştür (Mahramanlioğlu ve diğerleri 2004b).

SONUÇLAR

Aktif karbon üzerinde Basic Blue ve Basic Yellow adsorpsiyonu çalışmalarından aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1- Her iki boyar madde için zaman ile adsorpsiyon değişimi Lagergren denklemi ile ifade edilmektedir. Basic Yellow molekülü daha küçük olduğu için Basic Blue'den daha az zamanda dengeye gelmekte ve daha büyük Lagergren hız sabiti değerlerine sahip olmaktadır.

2- Her iki boyar madde için tek başlarına ve karışım halinde iken elde edilen denge değerleri Langmuir ve Freundlich izotermine uymaktadır.

Basic Blue'nun daha çok adsorbe olduğu görülmektedir.

3- Her iki boyarmadde için adsorpsiyon tipi Giles sınıflandırmasına göre H tipi olarak bulunmuştur.

4- İki değişik sıcaklıkta yapılan çalışma sonucunda sıcaklığın adsorpsiyonu arttırdığı görülmüş Basic Blue ve Basic Yellow için ΔH° değeri 10003 ve 8056 J mol⁻¹, 20 ve 40  C de ΔG° değerleri ise Basic Blue ve Basic Yellow için - 1689, - 2486 Jmol⁻¹ ve - 1293, - 1931 Jmol⁻¹ olarak bulunmuştur.

5- Kolon alışmaları sonucu elde edilen kapasite değerleri kesikli çalışmalardan elde edilenlerden büyük bulunmuştur. Bu durum konsantrasyon gradiyenti ile açıklanmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahmadpour, A.,and Do D.D. 1996. The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation. *Carbon*. 34. 4. 471-479.
- Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Proc. Biochem.* 40, 997-1026.
- Aksu, Z., Tezer, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris* . *Proc. Biochem.* 40, 1347-1361.
- Allen, J.S., McKay, G.,and Khader, K. Y. H., 1989. Equilibrium Adsorption Izoterms for Basic Dyes onto Lignite. *J.Chem.Tech. Biotechnol.*, 45, 291-302.
- Allen, J.S., McKay, G., Porter, J.F., 2004. Adsorption Isotherm models for Basic Dyes adsorption by peat in single and binary component systems. *J. Colloid Int. Sci.* 280, 322-333.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresour. Tech nol.* 58, 217-227.
- Bhattacharyya, K.G., Sarma, A., 2003. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes Pigments* 57, 211-222.
- ınarlı, A., Mahramanlıoğlu, M., Kızılıklı, İ. 2003. Adsorpsiyon Prosesi Kullanarak Boyarmadde Uzaklaştırılması. MBGAK M hendislik Bilimleri, Gen Araştırmacılar Kongresi, 17-20 şubat, 111, İstanbul.
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal. *Bioresource Technology* 97, 1061-1085.
- Delee, W., O'Neill, C., Hawkes, F.R., Pinheiro, H. M., 1998. Aneorobic treatment of textile effluents: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73, 323-335.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2001a. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresour. Technol.* 79, 251-262.
- Giles, C.H., Mac Even ,T.H., Nakuwa S.N., and Smith, D., 1960 . Studies in Adsorption Part XI 4., *J.Chem. Society* 3973-3993.
- Gonzales-Pradas E., Villafranca-Sanchez M., Gallego-Campo A., Urena-Amate D., Socias-Viciano M., 1997.
- Removal of 1,1'-dimethyl-4,4' bipyridyl dichloride from Aqueous Solution by Natural and Activated Bentonite. *J.Chem.Technol.Biotechnol.* 69, 173-178.

- Gonzales-Pradas E., Villafranca-Sanchez M., Gallego-Campo A., Urena-Amate D., Fernandez-Perez M., 1999
Removal of Linuron from Water by Natural and Activated Bentonite. *J.Chem.Technol.Biotechnol.* 74, 49-54.
- Gonzales-Pradas E., Villafranca-Sanchez M., Socias-Viciano M., Perez-Fernandez M., Urena-Amate D., 1999 a.
Preliminary Studies in Removing Atrazine , Isoproturon and Imidacloprid from Water by Natural Sepiolite *J.Chem.Technol.Biotechnol.* 69, 173-178.
- Göktürk, S., Mahramanlioglu, M., Tunçay, M., 2000. Adsorption of Ethyl Acetate from Aliphatic Alcohols on Activated Charcoal, *Southern Brazilian J. Of Chemistry*,8(9), 1-12.
- Gupta, G. S., Prasad, G., Panday, K. K., Singh, V. N., 1988. Removal of Chrome Dye From Aqueous Solutions By Fly Ash. *Water, Air and Soil Pollution*, 37, 13-24.
- Gupta, G. S., Prasad, G., Singh, V. N., 1990. Removal of Chrome Dye from Aqueous Solutions By Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal. *Wat. Res. Vol. 24, No. 1*, pp. 45-50.
- Gupta VK, Sriastava SR and Mohan D., 1997. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization and column operations for the removal and recovery of Malachite Green from wastewater using activated carbon and activated slag. *Ind Eng Chem Res* 36: 2207-2218 .
- Gupta, V. K., 1998. Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Development and Column Operations for the Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution and Wastewater Using Activated Slag, a Low-Cost Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 192-202.
- Gülensoy, H., Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., 1998. Doğal ve Aktifleştirilmiş Kömürler Kullanarak Triklorasetik Asidin (TCA) Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması. *Pamukkale Üniv. Müh. Bilimleri Dergisi.* 4, Sayı:1-2, 585-588.
- Hind A. , H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati and Indraswati, N., 2001. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granuler Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data*, 46, 788-791.
- İSKİ, Atık Suların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği, 3009 sayılı Kanun ile değişik 20.11.1981 tarih, 2560 sayılı İSKİ Kuruluş Kanununa istinaden.
- Kızılcıklı, I., Mahramanlioğlu, M., Sezer, S., and Tuncay., M. 1999. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Activated Bentonite. *Chimica Acta Turcica.* 27.1.37-40.
- Kızılcıklı, I and Mahramanlioğlu, M., 2002. 2, 4-D Adsorption by the Adsorbents Produced from Contaminated Soil *FEB-Fresenius Environmental Bulletin* 11, No12 b, 1098-1104.
- Kio W.G., 1992. Decoloring Dye Wastewater with Fenton's Reagent. *Wat. Res. Vol 26.* Pp 886.
- Lee, S. M., Davis, A.P., 2001. Removal of Cu(II) and Cd(II) From Aqueous Solution by Seafood Processing Waste Sludge. *Water Res.* 35, 534-540.
- Lin C. and Liu H., 2000. Adsorption in a Centrifuged Field: Basic Dye Adsorption by Activated Carbon . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 161-167.
- Lin, S.H., 1993a. Adsorption of Disperse Dye by Powdered Activated Carbon. *J.Chem.Tech. Biotechnol.* 57, 387-391.
- Lin S. H., 1993b. Adsorption of Disperse Dye by Various Adsorbents. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 58, 159-163.
- Mahmood, F. and Qadeer, R., 1993. Activated Charcoal- as an adsorbent. *Science Technology and Development*, Vol.12, No.1.
- Mahramanlioğlu, M., Gülensoy, H., Kızılcıklı, İ., 1998. Aktifleştirilmiş Linyit Kömürleri İle Sulu Çözeltilerden Fenol'ün Adsorpsiyonu. *Pamukkale Üniv. Müh. Bilimleri Dergisi.* 4, Sayı:1-2, 467-470.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı,İ. and Biçer, İ.Ö., 2000. Nylomine Blue Removal From Aqueous Solutions by Activated Carbon. *Bulletin of Pure and Applied Sciences.*19-C.No2,101-107.

- Mahramanlioğlu, M., Kızılıcıklı, İ.,  zgen  ., 2001a. Linyit K m rlерinden Elde Edilen Aktif Kömür İle Sulu  zeltilerden Cr(VI) Uzaklaştırılması. Pamukkale  nv. Müh. Bilimleri Dergisi. 7, Sayı:3, 401-407.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılıcıklı, İ., Aroğuz, A.Z., 2001b. P-Toluen Sülfonik Asidin Aaçlı K m rlерinden Elde Edilen Aktif Kömür İle Adsorpsiyonu. YT D Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi. 2, 1-9.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılıcıklı, İ., Güçlü, K., 2002a. Cr(III) Removal From Aqueous Solutions By Adsorption. Pamukkale  nv. M h. Bilimleri Dergisi. 8, Sayı:3, 387-393.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılıcıklı, İ., ınarlı, A. and  zgen,  ., 2002b. Removal of Astrozon Red From Aqueous Solutions by The Adsorbent Produced From Lignite Coal. Pamukkale  nv. M h. Bilimleri Dergisi. 8, Sayı: 1, 53-60.
- Mahramanlioglu, M., Güçlü, K., 2003a. Removal of MCPA(4-Chloro-2Methylphenoxy-acetic acid) From Aqueous Solutions Using Adsorbent Produced From Elutrilithe. Energy Sources, 25(1), pp1-13.
- Mahramanlioğlu, M., 2003b. Adsorption of Uranium on the Adsorbents Produced from Used Tires'' J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 256, No1 99-105.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılıcıklı, İ. and Bier, İ. Å. and Tuncay, M., 2003. Removal of MCPA From Aqueous Solutions by Acid-Activated Spent Bleaching Earth. Journal Of Environmental Science And Health. Vol.B38, No 6. 813-827.
- Mahramanlioglu, M., Güçlü, K., ınarlı, A., 2004a. Aktif Karbon İle Boyarmadde Ve Boyarmadde Karışımlarının Adsorbsiyonu, 6. Ulusal Kimya M hendisliği Kongresi. SKCT. 42.
- Mahramanlioglu, M., Güçlü, K., 2004b. Equilibrium, kinetic and mass transfer studies and coloumn operations for the removally arsenic (III) from aqueous solutions using acid treated spent bleaching earth., Environmental Technology., 25(g) 1067-1076.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I.M., Marchant, R., Smyth, W.F., 2001. Microbial decolorization and degradation of textile dyes. Appl. Microbiol. Biotechnol. 56, 81-87.
- Naim, M.M. and El Abd Y.M., 2002. Removal of Recovery of Dyestuffs from Dyeing Wastewaters. 31(1). Seperation and Purification Methods. 171-228.
- Namasivayam, C. & Yamuna, R. T., 1992a. Removal Of Congo Red from Aqueous Solutions By Biogas Residual Slurry. J. Chem. Technol. Biotechnol., 53, 153-7.
- Namasivayam, C. & Yamuna, R. T., 1992b. Removal of Rhodamine-B by biogas waste slurry from aqueous solution. Water, Air Soil Pollut. 65, 101-9.
- Namasivayam, C. & Yamuna R. T., 1995. Adsorption Of Direct Red 12 B By Biogas Residual Slurry: Equilibrium and Rate Processes. Environmental Pollution. 89, 1-7.
- Nawar, S. S. & Doma, H. S., 1989. Removal of Dyes from effluents using low cost agricultural by products. Sci. Total Environ. 79, 212-79.
- Orumwense F. F. O., 1996. Removal of Lead from Water by Adsorption on a Kaolinitic Clay. J. Chem. Tech. Biotechnol., 65, 363-369.
- Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J. T., 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. Dyes And Pigments 58, 179-196.
- Pokhrel, D., Viraraghavan, T., 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review. Sci. Total Environ. 333, 37-58.
- Ravi Kumar, M.N.V., Sridhari, T. R., Bhavani, K.D., Dutta, P.K., 1998. Trends in color removal from textile mill effluents. Colorage 40, 25-34.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol. 77, 247-255.
- Singh, V.N., Mishra, G. & Pandey, K. K., 1984. Removal of Congo red by Wollastonite. Ind. J. Techn., 22, 70-1.
- Slokar, Y. M., Majcen Le Marechal, A., 1998. Methods of decoloration of textile wastewaters. Dyes Pigments 37, 335-356.

- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Yayımlandığı Resmi Gazete Tarih 31 Aralık Cuma 2004, Sayı, 25687.
- Tan, W.T., Oui, S. T., Lee, C.K., 1993. Removal of Chromium(VI) From Solution by Coconuthusk and Palm Pressed Fibres. *J. Environ. Techn.* 14, 277-282 .
- Teng, L.T., Khor, E., Tan, T.K., Lim, L.Y., Tan, S.C., 2001. Concurrent production of chitin from shrimpshells and fungi. *Carbohydr. Res.* 332, 305-316.
- Walker, G.M., Weatherley, L.R., 1998. Fixed Bed Adsorption Of Acid Dyes Onto Activated Carbon. *Environmental Pollution.* 99, 133-136.
- Weber J.W., Mc Ginley P.M., Katz L.E., 1991. Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, models and Effects on Contaminant Fate and Transport. *Water Res.* 15, 499-528.
- Yoshikawa, M.T., Kataoka, T., 1994. Parallel Transport of BSA by Surface and Pore Diffusion in Strongly Basic Chitosan. *AI ChE J.* 40, 2034-2044.