



Aktif karbon, kil ve zeolit ile Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan tekstil boyalarının adsorpsiyonu

Yunus ÖNAL*

İnönü Üniversitesi Müh. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya

yunus.onal@inonu.edu.tr ORCID:0000-0001-6342-6816, Tel: (422) 341 00 00 (4746)

Tolga TANTEKİN

Makine Kimya Endüstrisi Ankara

tolga.tantekin@mkek.gov.tr

Geliş: 02.05.2018, Kabul Tarihi: 08.06.2018

Öz

Bu çalışmada, adsorban madde olarak, aktif karbon (Dew11Zn5), ham kil ve zeolit kullanılmıştır. Dew11Zn5 aktif karbonu, atık kayıtsız ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonla hazırlanmıştır. Hekimhan-Malatya ham kil ve zeolit örnekleri bu çalışmada diğer adsorban maddeler olarak kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan Aktif karbon (Dew11Zn5), ham kil ve zeolitin, BET yüzey alanı, gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı gibi gözenek özellikleri, N₂ adsorpsiyon izotermi temel alan t-plot methodu ile karakterize edilmiştir. Dew11Zn5, ham kil ve zeolitin BET yüzey alanı sırasıyla 1060, 7.61 ve 1.84 m²/g olarak tespit edilmiştir. Malatya tekstil işletmelerinde kullanılan 23 farklı boya adsorplanan madde olarak seçilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında 25° C ve 1, 3, 12 ve 24 st'te gerçekleştirilmiştir. DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde yalancı ikinci mertebe kinetik modeli kullanılmıştır. Kinetik sonuçlar, DB2RN boyasının sulu çözeltilerden zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe modele uyumlu olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyon tipi, 500 mg/L boya konsantrasyonu için fiziksel adsorpsiyon, 1000 mg/L boya konsantrasyonu için kimyasal adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının açıkça değerlendirilmesi için intrapartikül difüzyon modeli kullanılmıştır. Intrapartikül difüzyon modeli sonuçları, yalnızca partikül içine difüzyonun hız kontrol basamağı olmadığı aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da adsorpsiyon hızını kontrol edebildiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon; zeolit, kil, adsorpsiyon; tekstil boyası

* Yazışmaların yapılacağı yazar

Giriş

Materyallerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere “BOYARMADDE” denir. Daha ziyade tekstil boyamada kullanılan renk verici maddelerdir. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek materyalin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, materyalin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz. Boyarmaddeler doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler. Sentetik olan boyarmaddeler ise kimyasal reaksiyonlar ile elde edilirler (Başer ve İnanıcı 1990).

Günümüzde yıllık 70000 tonun üzerinde bir üretim ile 100000’den fazla ticari olarak satılan boya çeşidi mevcuttur. Bu çeşitlilikteki boyalar başta tekstil olmak üzere gıda, kâğıt ve polimer endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyama işlemlerinde kullanılan boyanın tüm sektörler için ortalama %15-20’sinin sulu ortama geçtiği bilinmektedir. Bu boyalar sulu ortam olarak nehirler, göller ve denizlere kadar yayılabilmekte hatta 100 m derinliğe kadar yeraltına ulaşabilmektedir. Sulu ortamda boyalar renge bağlı olarak canlı yaşamı etkileyecek ölçekte ışığın derinlere ulaşmasını engellemekte ve boyanın yapısına bağlı olarak oksijen çözünmesini olumsuz yönde etkilemektedir. Biyolojik sistemde yaşam döngüsü içerisinde boyalar farklı yollarla insan yaşamını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu olumsuz etkiler göz önüne alındığında boyaların sulu ortama yayılmadan bertaraf edilmesi gerekmektedir. Genel olarak

boyaların gideriminde fiziksel, biyolojik ve kimyasal metodlar mevcuttur. Genel olarak bu metodlar flokülasyon, membran filtrasyonu, fotokatalitik oksidasyon, biyolojik arıtma ve adsorpsiyondur. Bununla birlikte, boyaların dirençli yapısı, aerobik sindirime ve ışığa karşı direnci ile oksitleyici ajanlara karşı stabilitesi boyanın uzaklaştırılması için uygun bir yöntemin seçimini zorlaştırmaktadır. (Khataee vd., 2010, Attia vd., 2008, Aguayo-Villareal vd., 2013, Gupta vd., 2006, Teng vd., 2011, Tahiri vd., 2009, Dotto ve Pinto 2011)

Aktif karbon hammadde olarak atık durumundaki biyo kütleden elde edildiği ve yüksek yüzey alanı ile uygun gözenek yapısı nedeniyle adsorban olarak en yaygın kullanılan malzemedir. Aktif karbon kimyasal ve/veya fiziksel yöntemlerden biri ile üretilmektedir. Fiziksel yöntemde hammadde önce karbonize edilir (yaklaşık 500°C sıcaklıkta) ardından inert atmosferde su buharı veya CO₂ ile 1000°C sıcaklıkta aktive edilir. Bu yöntem ile yaklaşık 100-1000 m²/gram yüzey alana sahip aktif karbon üretilir. En fazla aktif karbonun üretildiği yöntemdir. Kimyasal aktivasyonda hammadde farklı kimyasallarla (KOH, NaOH, ZnCl₂ vb) impregne (emdirilerek) edilerek kurutulur ve kullanılan kimyasala bağlı olarak farklı sıcaklıklarda inert atmosferde aktifleştirilir (Ahmadpour ve Do 1997). Bu yöntem ile 1000-5000 m²/gr yüzey alana sahip aktif karbonlar elde edilebilmektedir. Kimyasal yöntemle üretilen aktif karbonlar yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı genellikle yaygın olarak tıp elektrik elektronik, bilgisayar, uzay teknolojilerinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada Malatya Organize Sanayi Bölgesinde faaliyet gösteren tekstil fabrikalarının kullandığı 23 tekstil boyasının sınıflandırması yapılmıştır. Bu boyaların atık kayısı meyvesinin ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonu yöntemi kullanılarak elde edilen aktif karbon, Malatya-Hekimhan yöresine ait kil ile zeolit üzerine % adsorpsiyon ve adsorpsiyon kapasitesi çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan boyalar içerisinde en yaygın

kullanılanı olan DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyon kinetiği çalışılmıştır.

Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada boyar madde olarak Malatya 1. Organize Sanayi Bölgesinde arıtma tesisine deşarj yapan Tekstil Fabrikalarında kullanılan 23 farklı boya kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan boyalar ve çalışma dalga boyları Tablo.1’de verilmiştir. Adsorban olarak atık kayısidan kimyasal aktivasyonla elde edilmiş aktif karbon (Dew11Zn5) kullanılmıştır. Yöresel olarak Malatya-Hekimhan yöresinden temin edilen ham kil ve zeolit doğal adsorbanlar olarak kullanılmıştır. Su kullanımının gerekli olduğu yerlerde demineralize su kullanılmıştır.

Aktif karbon elde etmek için hammadde olarak Malatya ilinde mevcut kayısı işleme fabrikalarında atık olarak üretilen kurutulmuş kayısı meyvesi atıkları kullanılmıştır. Kayısı atıkları (hiçbir işleme tabi tutulmadan orijinal şekli ile kullanılmıştır) ZnCl₂ ile (kütlesel oran 1/1 olacak şekilde) uygun miktarda saf su kullanılarak impregne (emdirme) edilmiştir (Ahmadpour ve Do 1997). Hamur kıvamına getirilmiş karışım etüvde 105°C sıcaklıkta kurutulduktan sonra silindirik çelik reaktör içerisinde 10°C /dakika ısıtma hızında, 100 ml /dakika azot gazı akış hızında 500°C maksimum sıcaklıkta 1 saat süre ile kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Fırın oda sıcaklığına soğuduktan sonra numune çıkarılmış ve seyreltik HCl ilave edilerek kaynatılmıştır. Karışım süzöntü gümüş nitrat çözeltisi ile klorürü tepkimesi vermeyinceye kadar saf su ile yıkanmıştır. 105°C sıcaklıkta kurutulan aktif karbon analizler için plastik kaplarda saklanmıştır. Kil ve zeolit doğal ortamlarından alındığı şekli ile etüvde 105°C sıcaklıkta kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

Oda sıcaklığında yapılan adsorpsiyon çalışmalarında IKA-WERKE marka mekanik karıştırıcı, 35°C, 50°C çalışmalarında CLIFTON marka karıştırılmalı su banyosu kullanılmıştır. Numune miktar ölçümlerinde

DENVER INSTRUMENT marka analitik terazi, pH ölçümlerinde HANNA INSTRUMENTS HI 221 CALIBRATION MICROPROCESSOR markalı pH metre kullanılmıştır. Konsantrasyon tayinlerinde SHIMADZU 2100S marka UV/VIS spektrofotometresi kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbanların yüzey alanları ve yüzey karakterizasyonu 77 K’ de N₂ adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre MICROMERITICS TRISTAR 3000 model yüzey analizör ve porozimetre cihazında yapılmıştır.

Deneysel olarak bu çalışmada aktif karbon (Dew11Zn5), kil ve zeolit kullanılarak 23 farklı boyadan 1000 mg/L konsantrasyonunda çözeltiler hazırlanarak oda sıcaklığında adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. 23 farklı boyadan ayrı ayrı 1000 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmış çözeltilerden 50 ml alınarak 0.1 g Dew11Zn5 kodlu aktif karbon ilave edilerek karıştırma hızı 600 rpm olan karıştırıcıda oda sıcaklığında (25°C) 1 st çalışılmıştır. Bu çalışmalar 3, 12, 24 st için tekrarlanmıştır. Dew11Zn5 kodlu aktif karbon için oda sıcaklığında yapılan adsorpsiyon çalışmaları adsorban miktarları 1 g alınarak ve diğer şartlar aynı tutularak (konsantrasyon, karıştırma hızı, adsorpsiyon süresi) kil ve zeolit için de tekrar edilmiştir. Gram başına adsorplanan madde miktarı (adsorpsiyon kapasitesi, q_e) aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{W}V \quad (1)$$

Denklemden;

q_e= Dengede adsorplanan boya miktarı (mg adsorplanan boya/ gr adsorban aktif karbon).

C_o= Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L).

C_e= Dengede boya çözeltisi konsantrasyonu (mg/L).

V= Boya çözeltisi hacmi (litre).

W= Adsorban aktif karbon miktarı (g)

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

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

Denklemdede;

t = Adsorpsiyon temas süresi (dk)

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

k₂ = ikinci derece hız sabiti (g/mg dk)

Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde kullanılan intrapartikül modeline ait denklem aşağıda verilmektedir (Tien, C., 1994)

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (3)$$

Denklemdede;

q_t = t anında adsorplanan madde miktarı

(mg/g)

k_{int} = Partikül içine difüzyon hız sabiti (mg g⁻¹ dk^{-1/2})

Boyaların aktif karbon, kil ve zeolit adsorpsiyonunda % adsorpsiyon değerleri aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$\% Ads. = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (4)$$

Denklemdede;

C_o = Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)

C_t = t anında çözelti konsantrasyonu (mg/L)

Uygulama ve Başarımlar

Adsorbanların BET yüzey analizör sonuçları Tablo 1.'de verilmiştir.

Deneyleerde kullanılan boyaların boya adı, boya kodu, rengi, sulu çözelti pH değeri ve UV/VIS çalışma dalga boyu değerleri Tablo 2.'de verilmiştir.

Tablo 1. incelendiğinde aktif karbonun en yüksek yüzey alanına, toplam gözenek hacmine ve en düşük ortalama gözenek çapına sahip olduğu görülmektedir. Ham olarak kullanılan kil ve zeolit kıyaslandığında zeolitin kile göre yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi açısından daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. XRD analizinde kilin montmorillonit-illit karışımı zeolitin ise klinoptilolit mineralinden ibaret olduğu belirlenmiştir.

Tablo 1. Adsorbanların yüzey alan, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapları.

Örnekler	S _{BET} (m ² /g)	V _{toplam} (cm ³ /g)	d _p ^a (nm)
Dew11Zn5	1060	0.79	2.98
Kil	7.61	0.0155	8.15
Zeolit	11.84	0.0204	6.89

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

23 farklı boyanın (1000 mg/L) aktif karbon (Dew11Zn5), kil ve zeolit üzerine 1, 3, 12 ve 24 saat sürelerinde % adsorpsiyon ve adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Tablo 2. Tablo 3. ve Tablo 4.'de verilmiştir. Her üç adsorban için % adsorpsiyon sonuçları

incelendiğinde genel olarak aktif karbonun diğer iki adsorbana göre daha büyük % adsorpsiyon değerlerine sahip olduğu görülmektedir. 23 boya içerisinde her üç adsorban için Y4GL boyasının tüm sürelerde %90'nın üzerinde adsorplandığı

görülmektedir. En düşük % adsorpsiyon değerleri ise DVSF8 boyasında elde edilmiştir. DVSF8 boyasının pH değerinin 9.88 olduğu göz önüne alındığında bu beklenen bir sonuçtur. Genelde adsorpsiyon ortamı pH'ı asidik bölgede olması gerektiği göz önüne alındığında % adsorpsiyonunun düşük çıkması literatür sonuçları ile uyusmaktadır. Benzer değerlendirme pH'sı 9.59 olan DVSF10 boyası içinde geçerlidir. Her iki boya için üç adsorban ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 3. saatte adsorpsiyon maksimum olmakta 12. saatte ise desorpsiyonun başladığı görülmektedir. Aktif karbon ile SO2RL boyasının adsorpsiyonunda 12. saatten itibaren, SBJN boyasında ise

24. saatte desorpsiyon başlamaktadır. SBJN boyası Zeolit kullanıldığında 12. saatte desorpsiyon göstermektedir. Aktif karbon adsorpsiyonunun daha kısa sürede gerçekleştiği kil ve Zeolit ile ise daha uzun sürelerde denge ulaşma söz konusu olduğu ve adsorban miktarları göz önüne alınırsa tüm boyalar için aktif karbonun uygun adsorban olduğu sonucuna varılabilir. Çevre kirliliği açısından düşünüldüğünde doğal ortama söz konusu boyalar deşarj olarak verildiğinde daha uzun süreli bir adsorpsiyon söz konusu olacak ve boya akımının diğer kaynakları kirletmesi söz konusu olacaktır.

Tablo 2. Deneyleerde kullanılan boyaların adı, kodu, grubu, rengi, sulu çözelti pH değeri ve UV/VIS boyu.

SIRA NO	BOYA ADI	BOYA KODU	GRUBU	RENK	pH	Dalga boyu (nm)
01	IYOZOL BLACK B	REACBB	REAKTİF	SİYAH	5.07	597
02	IYOZOL YELLOW 4GL	Y4GL	REAKTİF	SARI	4.70	421
03	YELLOW DEXF	YDEXF	REAKTİF	SARI	5.42	417
04	BLUE DEXF	BDEXF	REAKTİF	MAVİ	5.05	599
05	REMAZOL RED RR GRAN	RRRR	REAKTİF	KIRMIZI	6.21	512
06	REMAZOL YELLOW RR GRAN	RYRRG	REAKTİF	SARI	5.53	416
07	REMAZOL TURQUISE BLUE G 133	TRTBG133	REAKTİF	MAVİ	5.39	662
08	SUMFIX SUPRA BLUE BRF	SSBBRF	REAKTİF	MAVİ	5.07	612
09	SUMFIX SUPRA RED 3BF	SSR3BF	REAKTİF	KIRMIZI	4.67	542
10	SUMFIX SUPRA YELLOW 3RF	SSY3RF	REAKTİF	SARI	4.77	417
11	ŞENER TURQUISE BLUE G	STBG	REAKTİF	MAVİ	5.45	661
12	ŞENER YELLOW 3RF	SY3RF	REAKTİF	SARI	4.96	416
13	ŞENER ORANGE 2RL	SO2RL	REAKTİF	PORTAKAL	6.43	489
14	ŞENER YELLOW 4GL	SY4GL	REAKTİF	SARI	4.96	426
15	ŞENER NAVY BLUE 66	SNB66	REAKTİF	MAVİ	5.04	618
16	ŞENER BLACK JN	SBJN	REAKTİF	SİYAH	4.97	595
17	ŞENER BLACK B	SBB	REAKTİF	SİYAH	5.34	597
18	ŞENER DEEP BLACK N	SDBN	REAKTİF	SİYAH	5.48	594
19	ŞENER RED 6BL	SR6BLT	REAKTİF	KIRMIZI	6.12	546
20	DIRECT BLACK VSF 800	DVSF8	DİREKT	SİYAH	9.88	590
21	DIRECT BLACK VSF 1000	DVSF10	DİREKT	SİYAH	9.59	590
22	ASTRAZON DARK BLUE 2RN	DB2RN	BAZİK	MAVİ	5.32	602
23	ASTRAZON RED FBL 200 %3	ARFBL2	BAZİK	KIRMIZI	5.58	487

Tablo 3. Boyarmaddelerin aktif karbon (Dew11Zn5) ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait % adsorpsiyon değerleri.

Boya Kodu	Adsorpsiyon Süresi (st)							
	1		3		12		24	
	%Ad	q _e	%Ad	q _e	%Ad	q _e	%Ad	q _e
REACBB	12,25	61,26	9,32	46,59	8,62	43,08	12,66	63,31
Y4GL	91,00	455,86	91,00	454,94	92,00	458,83	92,00	458,54
DVSF8	23,40	177,01	18,24	91,18	0,85	4,27	0,76	3,84
DVSF10	25,20	126,02	22,32	111,61	2,85	14,27	4,11	20,57
YDEXF	14,11	70,54	8,99	44,96	9,55	47,78	10,86	54,29
BDEXF	16,46	82,33	18,05	90,25	24,15	120,77	25,83	129,16
DB2RN	56,44	282,21	70,44	352,18	91,37	456,84	97,96	489,79
RRRR	12,63	63,17	11,87	59,33	16,68	83,42	13,39	66,97
RYRRG	14,02	70,08	13,32	66,59	10,62	53,09	11,70	58,52
TRTBG133	28,49	142,48	26,59	132,98	22,06	110,31	22,81	114,05
SSBBRF	6,31	31,56	7,75	38,77	9,93	49,68	10,94	54,70
SSR3BF	16,76	83,79	10,85	54,26	11,08	55,40	11,59	57,98
SSY3RF	14,48	72,41	9,15	15,78	10,02	50,09	9,31	46,58
STBG	18,62	93,08	26,89	134,50	24,95	124,76	23,69	118,47
SY3RF	14,00	73,75	14,00	68,33	18,00	94,26	18,00	88,42
SO2RL	22,87	114,33	21,26	106,33	16,18	80,94	18,58	92,94
SY4GL	32,75	163,73	28,20	141,01	23,83	119,18	26,61	133,05
SNB66	12,27	61,36	11,93	59,64	12,60	63,03	13,17	65,87
SBJN	16,34	81,69	10,31	51,55	14,04	70,22	9,12	45,63
SBB	13,74	68,72	10,29	51,46	13,31	66,56	19,34	96,68
SDBN	12,99	64,99	10,65	53,24	12,31	61,56	11,36	56,83
SR6BL	10,33	51,66	9,41	47,05	14,07	70,39	9,97	49,84
ARFBL2	36,11	180,57	39,07	195,33	52,43	262,18	82,24	411,23

q_e=Adsorpsiyon kapasitesi mg adsorplanan/gr adsorban

Tablo 4. Boyarmaddelerin kil ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) değerleri

Boya Kodu	ADSORPSİYON SÜRESİ (ST)							
	1		3		12		24	
	%AD	QE	%AD	QE	%AD	QE	%AD	QE
REACBB	9,83	4,91	7,87	3,94	7,88	3,94	14,65	7,32
Y4GL	90,96	45,48	91,03	45,52	91,92	45,96	91,86	45,93
DVSF8	1,00	0,50	6,01	3,00	1,00	0,50	1,83	0,92
DVSF10	21,85	10,92	27,45	13,73	19,55	9,78	6,22	3,11
YDEXF	13,92	6,96	21,12	10,56	18,22	9,11	11,35	5,67
BDEXF	9,22	4,61	10,72	5,36	13,31	6,66	9,56	4,78
DB2RN	47,27	23,63	49,66	24,83	51,96	25,98	55,57	27,79
RRRR	11,39	5,69	10,89	5,45	13,00	6,89	13,00	6,41
RYRRG	8,49	4,25	9,62	4,81	10,99	5,49	16,92	8,46
TRTBG133	37,79	18,89	19,57	9,79	24,90	12,45	32,07	16,04
SSBBRF	6,14	3,07	4,79	2,39	9,32	4,66	9,03	4,52
SSR3BF	10,55	5,28	11,34	5,67	12,68	6,34	13,57	6,78
SSY3RF	12,37	6,18	18,12	9,06	16,82	8,41	16,82	8,41
STBG	14,83	7,42	24,43	12,22	21,75	10,88	19,81	9,90
SY3RF	17,55	8,78	16,58	8,29	22,48	11,24	36,27	18,14
SO2RL	23,26	11,63	16,82	8,41	25,37	12,69	26,71	13,36
SY4GL	20,20	10,10	17,69	8,85	25,07	12,54	33,68	16,84
SNB66	9,50	4,75	10,19	5,09	11,93	5,96	17,57	8,79
SBJN	9,05	4,52	12,00	6,16	12,00	5,96	13,92	6,96
SBB	9,26	4,63	10,23	5,11	13,44	6,72	9,78	4,89
SDBN	7,63	3,82	14,07	7,03	15,57	7,79	21,46	10,73
SR6BL	13,40	6,7	13,11	6,55	12,86	6,43	21,34	10,67
ARFBL2	52,04	26,02	64,44	32,22	68,03	34,02	55,12	27,56

q_e=Adsorpsiyon kapasitesi mg adsorplanan/gr adsorban

Tablo 5. Boyarmaddelerin zeolit ile adsorpsiyon çalışması sonuçlarına ait adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) değerleri.

Boya Kodu	Adsorpsiyon Süresi (st)							
	1		3		12		24	
%Ad	q _e	%Ad	q _e	%Ad	q _e	%Ad	q _e	
REACBB	10,94	5,47	12,25	6,13	6,28	3,14	7,10	3,55
Y4GL	91,48	45,74	91,12	45,56	92,26	46,13	98,92	49,46
DVSF8	1,00	0,50	1,00	0,50	1,00	0,50	13,35	6,68
DVSF10	8,12	4,06	8,73	4,36	0,05	0,02	3,91	1,95
YDEXF	9,43	4,71	7,46	3,73	18,73	9,37	13,58	6,79
BDEXF	12,18	6,09	11,62	5,81	14,76	7,38	11,77	5,89
DB2RN	47,89	23,95	99,51	49,76	99,68	49,84	99,75	49,87
RRRR	10,91	5,46	11,81	5,90	22,07	11,04	23,26	11,63
RYRRG	11,06	5,53	15,81	7,91	14,74	7,37	12,19	6,09
TRTBG133	35,73	17,86	38,99	19,49	35,97	17,99	46,69	23,34
SSBBRF	8,85	4,43	6,75	3,38	10,52	5,26	23,16	11,58
SSR3BF	6,53	3,27	13,01	6,51	14,36	7,18	19,98	9,99
SSY3RF	12,45	6,23	16,29	8,15	13,67	6,84	14,26	7,13
STBG	30,00	14,77	36,00	18,37	36,00	17,79	36,00	18,21
SY3RF	22,73	11,36	19,71	9,86	20,61	10,31	17,11	8,56
SO2RL	27,78	13,89	28,30	14,15	25,64	12,82	37,21	18,61
SY4GL	8,59	4,29	10,33	5,16	18,25	9,13	22,45	11,23
SNB66	10,85	5,43	17,34	8,67	14,89	7,45	14,32	7,16
SBJN	10,93	5,46	13,79	6,89	9,73	4,87	8,20	4,10
SBB	8,37	4,19	14,77	7,39	9,56	4,78	10,72	5,36
SDBN	4,77	2,39	14,92	7,46	15,49	7,75	13,23	6,61
SR6BL	9,69	4,85	19,48	9,74	15,03	7,51	12,80	6,40
ARFBL2	47,41	23,71	78,56	39,28	80,07	40,04	76,45	38,23

q_e=Adsorpsiyon kapasitesi mg adsorplanan/gr adsorban

Tablo 3. Tablo 4. ve Tablo 5. % adsorpsiyon değerleri göz önüne alındığında genelde zeolit ile sürenin artmasına bağlı olarak tüm boyalarda % adsorpsiyon değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu artış kil de daha az boya ile gözlemlenirken, aktif karbonda en az boya ile bu değer elde edilmiştir

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

aktif karbon >zeolit>kil

şeklinde çıkması bu görüşü desteklemektedir.

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

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

DB2RN kodlu boya çözültisinin zeolit üzerine adsorpsiyon mekanizması (partikül içine difüzyon modeli) çalışması

500 mg/L 500 ml DB2RN kodlu boya ile zeolit üzerine adsorpsiyon kinetik çalışmaları 25°C, 35°C ve 50°C olmak üzere üç farklı sıcaklık için yapılmıştır. Bu kinetik verilerden yararlanılarak adsorpsiyon mekanizması hakkında hükümlere varabilmek için intrapartikül difüzyon modeli uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği farklı mekanizmalar tarafından kontrol edilebilmektedir. Bu mekanizmalardan en kısıtlayıcı olan difüzyon mekanizmasıdır. Difüzyon mekanizması, sınır tabaka difüzyonu ve partikül içine difüzyonu

içermektedir. İnapartikül difüzyon denklemi kullanılarak qt 'ye karşılık çizilen $t^{1/2}$ grafiğinde birbirini takip eden üç doğrusal bölge görülmektedir. İlk doğrusal bölge sınır tabaka difüzyonu bunu takiben ikinci doğrusal bölge partikül içine difüzyon bölgesi ve son plato da denge bölgesine karşılık gelmektedir .

İnapartikül difüzyon bölgesine ait doğrusal grafiklerin eğim noktasından k_{int} partikül içine difüzyon hız sabiti, kesim noktasından sınır tabaka kalınlığını karakterize eden C sabiti ve grafiklerin korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu modele ait söz konusu olan bu değerler Tablo 6.'da özetlenmiştir.

Tablo 6. 500 ve 1000 mg/L DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine adsorpsiyonunun intrapartikül difüzyon kinetik verileri.

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

Tablo 6.'daki değerler incelendiğinde adsorpsiyon mekanizması hakkında bazı yargılara varmak mümkün olabilmektedir. Partikül içine difüzyon bölgesine ait doğrusal grafikler incelendiğinde orijinden geçmediği görülmektedir. Bu durum yalnız partikül içine difüzyonun değil aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini göstermektedir (Aksu ve Kabasakal 2004, Mohanty vd., 2005). Tablo

6.'dan da görüldüğü üzere sıcaklığın artışı ile 500 mg/L ve 1000 mg/L konsantrasyonları için sınır tabaka kalınlığını karakterize eden C değeri artmakta ve bu artışa paralel olarak k_{int} partikül içine difüzyon hız sabiti azalmaktadır. Buna benzer sonuçlara literatürde rastlanmaktadır (Özcan ve Özcan 2004).

Tablo 7. 500 ve 1000 mg/L DB2RN kodlu boyanın zeolit üzerine adsorpsiyon kinetik verileri.

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

500 mg/L ve 1000 mg/L konsantrasyonları için sırasıyla aktivasyon enerjileri -24.37 kJ/mol ve 40.25 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Aktivasyon enerji değerleri <42 kJ/mol olduğundan adsorpsiyon prosesinin difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Benzer çalışmalarda buna benzer sonuçlar verilmektedir (Al-Ghouti vd., 2005). Dolayısıyla ilk elde edilen aktivasyon enerji değerine göre DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyonunun difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir. Buna ilaveten aktivasyon enerjisinin negatif çıkması adsorpsiyonun fiziksel bir proses olduğunu, pozitif değerli aktivasyon enerjisi adsorpsiyonun kimyasal ve difüzyon kombinasyonlu proses olduğuna işaret etmektedir (Wang ve Li 2007). 500 mg/L DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyonu fiziksel ve difüzyon kontrollü olduğunu ancak 1000 mg/L DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyonunun kimyasal ve difüzyon kontrollü olduğunu söylemek mümkün olmaktadır. Bunlara ilaveten var olan bu sonucu destekleyen diğer bir veri de, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla değişimidir. Adsorpsiyon kapasitesinin (q, mg/g) sıcaklığın artışı ile azalması adsorpsiyon prosesinin fiziksel etkileşimlerle gerçekleştiğini işaret etmektedir. Buna benzer sonuçlara literatürde rastlanmaktadır (Gürses vd., 2006). 500 mg/L konsantrasyonunda sıcaklığın artışı ile ikinci derece hız sabitinde (k₂) bir azalış söz konusu

iken 1000 mg/L konsantrasyonunda sıcaklığın artışı ile ikinci derece hız sabitinde (k₂) bir artış görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile k₂ ikinci derece hız sabiti değerlerindeki bu farklı gidişat da 500 mg/L konsantrasyonunda gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasının 1000 mg/L konsantrasyonunda gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasından farklı olduğunu göstermektedir (Al-Ghouti vd., 2005)

Teşekkür

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

Kaynaklar

- Aguayo-Villarreal, I.A., Hernandez-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Tovar-Gomez, R., Ramirez-Lopez, E.M., Montes-Moran, M.A., (2013), Role of acid blue 25 dye as active site for the adsorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ using activated carbons *Dyes and Pigments* 96 (2013) 459–466
- Ahmadpour, A., Do, D.D., (1997), The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35, 2, 1723-1732
- Al-Ghouti, M., Khraisheh, M.A.M. Ahmad, M.N. M., Allen, S., (2005), Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic Study, *Journal of*

- Colloid and Interface Science*, 287 (2005) 6-13.
- Aksu, Z., Kabasakal, E., (2004), Batch Adsorption of 2,4- Dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from Aqueous Solution by Granular Activated Carbon, *Separation and Purification Technology*, 35, 223-240.
- Attia, A.A., Girgis, S.B. and Fathy, N.A., (2008), Removal of methylene blue by carbons derived from peach Stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies *Dyes Pigments* 76, 282–289.
- Başer, İ., İnanıcı, Y., (1990), *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Eğitimi Bölümü, İstanbul
- Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., (2011), Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic Carbohyd. Polym. 84, 231–238.
- Gupta, V.K., Jain, R. A., Nayak, Agarwal, S., Shrivastava, M., (2011), Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface *Mater. Sci. Eng.* 31, 1062–1067.
- Gürses, A., Doğan, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca, S., (2006), The adsorption Kinetic of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*, B131, 217-228.
- Khataee, A.R. and Kasiri, M.B. J., (2010), Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes *Mol. Catal. A Chem.* 328, 8–26.
- Mittal, A., Mittal, J., Kurup, L., (2006) Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption *J. Hazard. Mater.* B137, 591–602.
- Mohanty, K., Mousam, Jha, Meikap, B. C., Biswas, M. N., (2005), Preparation and Characterization of Activated Carbons from Terminalia Arjuna Nut with Zinc Chloride Activation for the Removal of Phenol from Wastewater, *Ind. Chem. Eng. Res.*, 44, 4128-4138.
- Özcan, A.S., Özcan, A., (2004) Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 39-46
- Tahiri, A.O., Trong, N.Q., Mbarecka, Ch., Rhlalou, T., (2009), Elaboration and study of poly(vinylidene fluoride)–anatase TiO₂ composite membranes in photocatalytic degradation of dyes *Appl. Catal. A Gen.* 358, 13–20.
- Teng, M., Li, F., Zhang, B. Taha, A., (2011), Electrospun cyclodextrin-functionalized mesoporous polyvinyl alcohol/SiO₂ nanofiber membranes as a highly efficient adsorbent for indigo carmine dye *Colloid Surfaces A* 385, 229–234.
- Tien, C., (1994) *Adsorption Calculations and Modeling*, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Syracuse University, Butterworth-Heinemann, Newton, 1994.
- Wang, S., Li, H., (2007), Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon, *Dyes and Pigments*, 72 (2007) 308-314.

Adsorption of activated carbon, clay and zeolite and textile dyes used in Malatya textile factories

Extended abstract

In this study, activated carbon (Dew11Zn5), raw clay and zeolite were used as an adsorbants. Dew11Zn5 activated carbon was prepared by chemical activation from waste apricot stone using $ZnCl_2$. Hekimhan-Malatya crude clay and zeolite samples were used as other adsorbent materials in this study. Pore characteristics, such as BET surface area, pore volume, average pore diameter, of the adsorbents were characterized by t-plot method based on N_2 adsorption isotherm. The BET surface areas of Dew11Zn5, the clay and the zeolite were determined as 1060, 7.61 and 1.84 m^2/g , respectively.

In the adsorption process, 23 different dyes which are used in Malatya textile industry were chosen as adsorbed dyes. There are mostly reactive, direct and basic character dyes. The pH values of the dye solution are at the lowest values of 4.67 and the highest values of 9.88. The UV/VIS wavelength range of the dyes are in the range of 416 and 662 nm. The colors of the dyes are black, yellow, blue, red and orange.

Experiments were carried out at room temperature at the different time intervals (1, 3, 12 and 24 h). A pseudo second-order kinetic model was used to investigate the adsorption kinetics of DB2RN (Astrazon Dark Blue 2RN Basic Blue) dye onto the zeolite. The kinetic results showed that this model was fitted and explained using the pseudo second-order kinetic model. It was also found that the adsorption mechanism of DB2RN dye on the zeolite was described as physical adsorption until the dye concentration of 500 mg / L and then chemical adsorption for dye concentration of 1000 mg / L. It was determined that 97.96 % of dye was adsorb on the activated carbon at 24 hours and the adsorption capacity was calculated as 489.79 mg / g. In addition, for all dyes, the adsorption capacities were in the range of 3.84 - 489.79mg/g

while the adsorption values were within the range of 0.76-97.96 % at 24 hours. It was determined that the adsorption capacity of DB2RN dye on the clay was determined as 55.57% at the end of 24 hours and the adsorption capacity was 27.79 mg / g in the clay adsorption. The percent dye removal were found in the range of 1.83-91.86 % and the adsorption capacities were determined as 0.92-45.93 mg / g for 24 hours for all dyes. The DB2RN removal percent from the solution was seen as 99.75% at the end of 24 hours and the adsorption capacity was calculated as 49.87 mg / g in the zeolite adsorption. Adsorption capacities were in the range of 1,95-49,87 mg / g while the adsorption percentages were within the range of 3.91-99.75 for 24 hours for all the dyes.

An intraparticle diffusion model was used to explicitly evaluate the adsorption mechanism. The results of the intraparticle diffusion model showed that not only the diffusion into the pore controlled the diffusion rate but also the boundary layer diffusion could be control the adsorption rate.

Keywords: Activated carbon, zeolite, clay, adsorption, textile dye