

KALSİNE ALUNIT ÜZERİNE DİSPERS BOYALARIN ADSORPSİYONU

Gülnur YILMAZ, Mahmut ÖZACAR ve İ.Ayhan ŞENGİL

Özet – Dispers Mavi 56, Dispers Kırmızı 74 ve Dispers Sarı 119 boyaalarının kalsine alunit ile adsorpsiyonu; kalsinasyon sıcaklığı, devir sayısı, tanecik boyutu, adsorban kütlesi, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek incelenmiştir. Böylece boyaaların maksimum adsorpsiyonları için optimum şartlar araştırılmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermi için adsorpsiyon parametreleri belirlenmiş ve tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler - Alunit, adsorpsiyon, dispers boya, izoterm.

Abstract - The adsorption of Disperse Blue 56, Disperse Red 74 and Disperse Yellow 119 on alunite were examined by changing the parameters that include calcination temperature, rotation per minute, particle size, adsorbent mass, concentration of initial dye, pH and temperature. Thus the conditions of maximum dye adsorption were investigated with different parameters. Adsorption parameters for Langmuir and Freundlich isotherms were determined and discussed.

Keywords: Alunite, adsorption, disperse dye, isotherm.

I. GİRİŞ

Tekstil atıksularının neden olduğu kirlilik bir çok ülke için yaygın bir problemdir. Tekstil endüstrilerinin boyalı atıksuları yüksek oranda renk ve organik madde içermektedir. Ne basit kimyasal ne de biyolojik arıtma renk ve organik madde gidermede yeterli olmamaktadır. Tekstil atıksularından kirleticilerin hepsinin yeterli ölçüde giderilebilmesi; kimyasal koagülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu ve aktif çamur prosesi gibi birden fazla prosenin bir kombinasyonunu gerektirmektedir [1].

Bununla birlikte adsorpsiyon, renk gidermede en etkili olan proseslerden biridir.

Nispeten pahalı olmasına rağmen, endüstriyel kirlilik kontrolünde aktif karbon hala en geniş ölçüde kullanılan adsorbandır. Turba odun, talaş, diatomit, yanmış kil ve bazı diğer düşük fiyatlı maddeler de potansiyel endüstriyel adsorbanlar olarak araştırılmıştır [2-5]. Bu adsorbanlar düşük fiyatlarından dolayı ekonomik avantaja sahipler, ancak aktif karbon kadar etkili değildirler.

Bu çalışmanın amacı, dispers boyaaların giderilmesinde adsorbant olarak alunitin kullanılabilirliğini araştırmaktır. Dispers boya grubu, tekstil boyama endüstrilerinde kullanılan boyaaların en önemli gruplarından biridir. Atıksulardaki dispersboyaaların giderilmesi için Kütahya-Şaphane'den temin edilen alunitin adsorpsiyon üzerindeki etkisi kalsinasyon sıcaklığı, devir sayısı, tanecik boyutu, adsorban kütlesi, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek incelenmiş ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermi için uygulanabilirliği test edilmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

Çalışmalarda kullanılan alunit cevheri, Dostel Alüminyum Sülfat A.Ş. nin Şaphane'deki fabrikasının stoklarından temin edilmiştir. Kırılıp, öğütüldükten sonra, ASTM standart elekleri kullanılarak eilenmiş ve 30-90, 90-150, 150-315, 315-500 ve 500-710 µm tane boyutlarında farklı fraksiyonlar elde edilmiştir. Alunit cevherinin analizi kimyasal yöntemle yapılmış ve bileşimi Tablo 1 de verilmiştir. Alunit cevheri değişik sıcaklıklarda kalsine edilerek, bileşiminde farklı yapılarda bulunan alumina aktif hale getirilmiştir.

Tablo 1. Alunit cevherinin kimyasal bileşimi (%) [6]

Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO-MgO	H ₂ O
22.98	44.56	18.03	4.66	0.61	0.16	9.00

G. Yılmaz, M.Özacar, İ.A.Şengil Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 54100 Sakarya – Türkiye, mozacar@hotmail.com, ayhansengil@hotmail.com

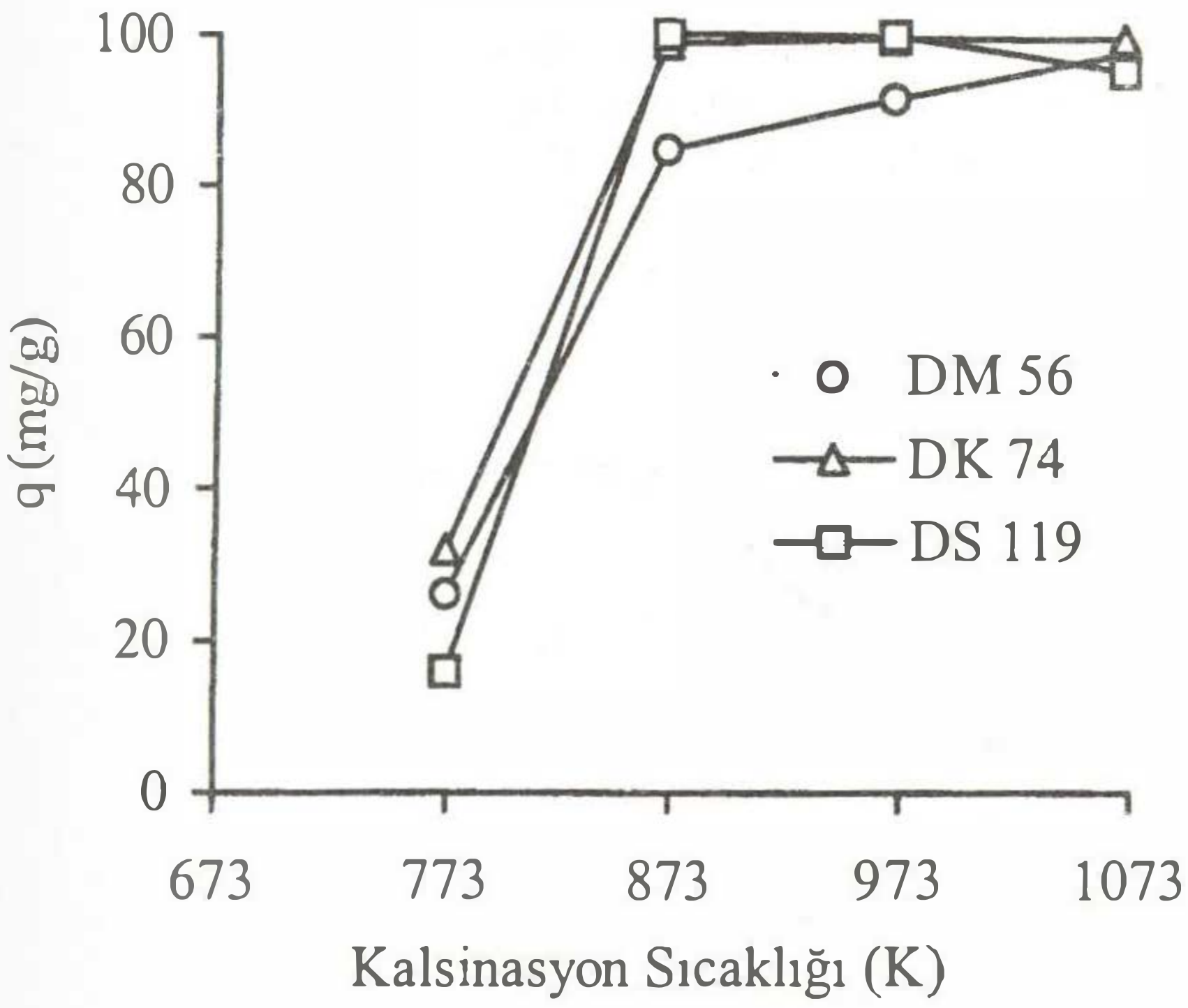
Çalışmada Dispers Mavi 56 (DM 56), Dispers Sarı 119 (DS 119) ve Dispers Kırmızı 74 (DK 74) boyaaları kullanılmıştır. Boyalar ticari saflıkta olup ayrıca bir

saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Boya çözeltileri 100 mg/L konsantrasyonlarında bu üç boyanın destile suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, 100 mL boya çözeltisine 1 g adsorban ilavesi yapılarak, 250 mL lik beherlerde mekanik karıştırıcı ile yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin sonunda renk ölçümleri yapılmadan önce boya çözeltileri 1,25 µm cam fiber filtrelerden filtre edilerek adsorbanlardan ayrılmıştır. Bütün renk ölçümleri absorbans modunda ve görünür bölgede işletilen bir UV spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler, her boya için maksimum absorbansın olduğu, DM 56 için 316 nm, DS 119 için 495 nm ve DK 74 için 565 nm, dalga boylarında yapılmıştır.

III. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

III.1. Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alunitler ile üç boya için adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve adsorplanan boya miktarının (q) kalsinasyon sıcaklığına karşı grafiği Şekil 1 de verilmiştir. Şekil 1 den görüldüğü gibi üç boya içinde en iyi adsorpsiyon 873 K de kalsine edilen alunit vasıtası ile gerçekleşmiştir. Alunit 873 K de kalsine edildiğinde, yapısında Al(OH)₃ formunda bulunan Al, Al₂O₃ e dönüşmektedir [6]. Alunitle birlikte safsızlık olarak bulunan SiO₂ ve aktif hale dönüşen Al₂O₃ iyi bir adsorban özellik kazanmaktadır [7-9].

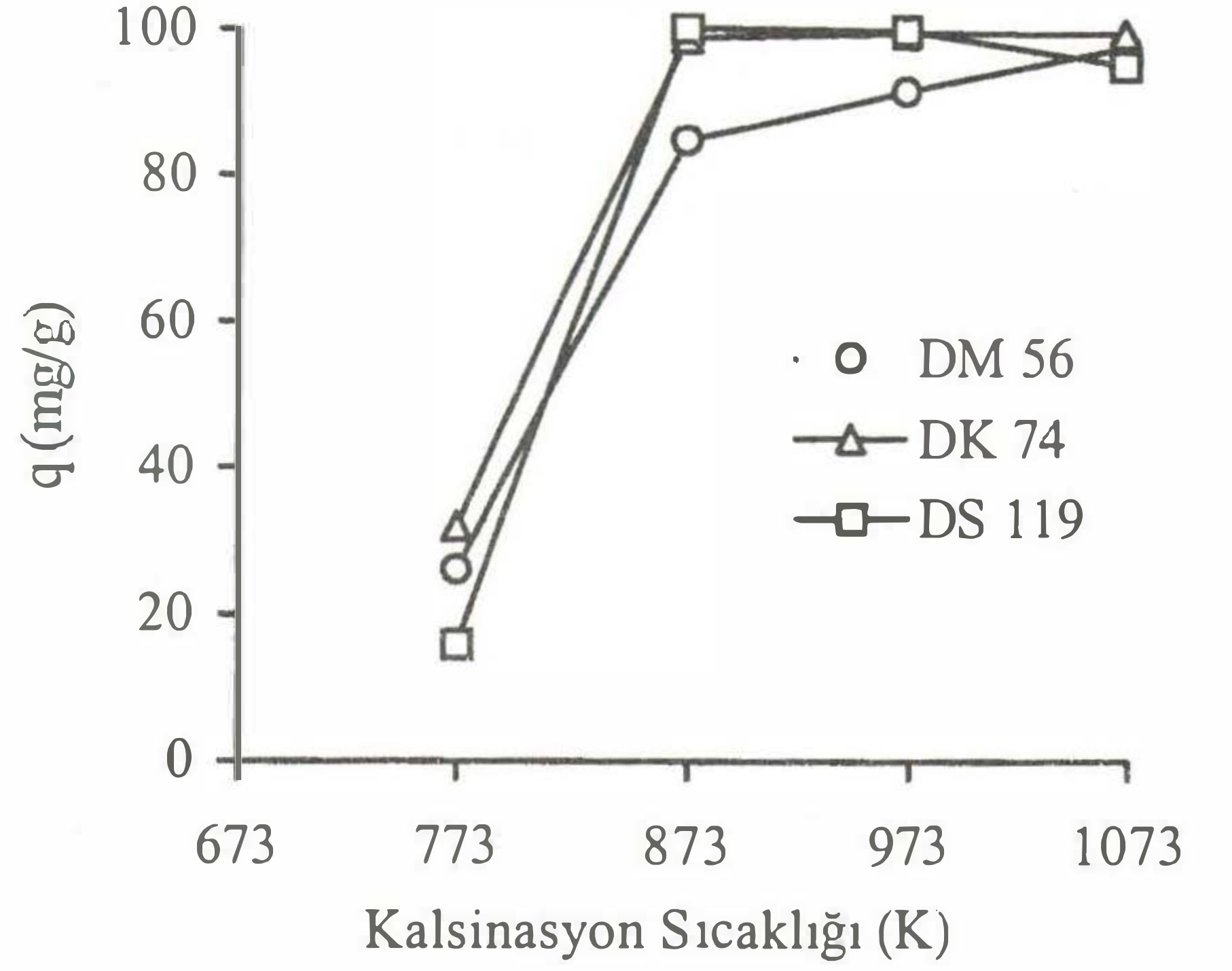


Şekil 1. Kalsinasyon sıcaklığının dispers boyaların alunit üzerine adsorpsiyonuna etkisi (Kals. süresi: 60 dak., doz: 1g/100 mL, Kar. Hızı: 200 rpm, Kar. süresi: 60 dak., pH: 7, Kons.: 100 mg/L)

III. 2 Karıştırma Hızının Etkisi

Dispers boyaların alunit ile adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 2 de gösterilmiştir. Şekil 2 den de görüleceği üzere karıştırma hızının dispers boyaların adsorpsiyonu üzerine

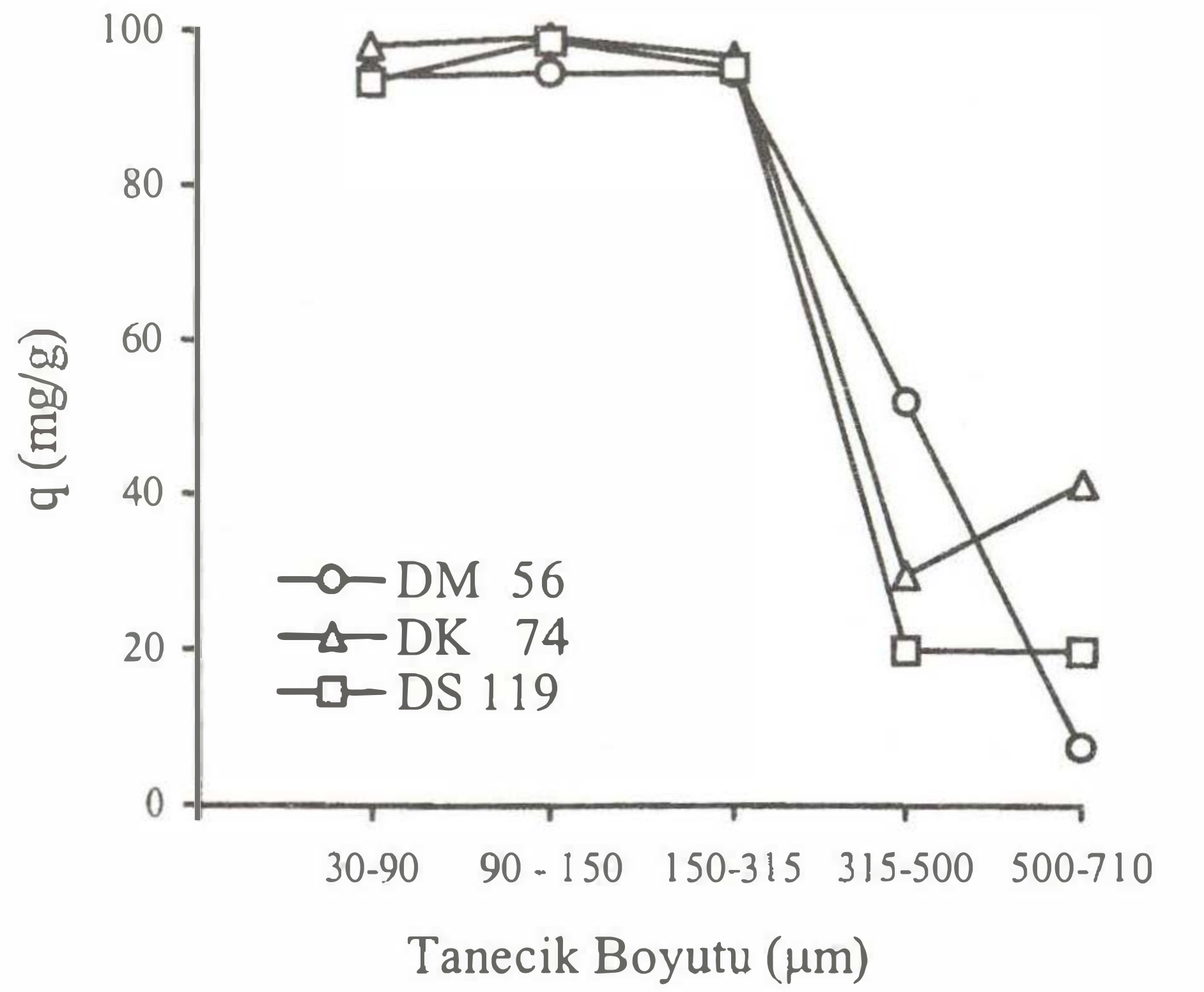
bir etkisi olmamıştır. Ancak bundan sonraki çalışmalar 300 dev./dak. karıştırma hızında yapılmıştır.



Şekil 2. Karıştırma hızının dispers boyaların alunit üzerine adsorpsiyonuna etkisi (Kals. sıcak: 873 K, Kals. süresi: 60 dak., doz: 1g/100 mL, Kar. süresi: 60 dak., pH: 7, Kons.: 100 mg/L)

III. 3. Tanecik Boyutunun Etkisi

Elek analizi yapılarak farklı fraksiyonlarda elde edilen alunitler kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve tanecik boyutunun dispers boyaların adsorpsiyonuna etkisi Şekil 3 de verilmiştir.



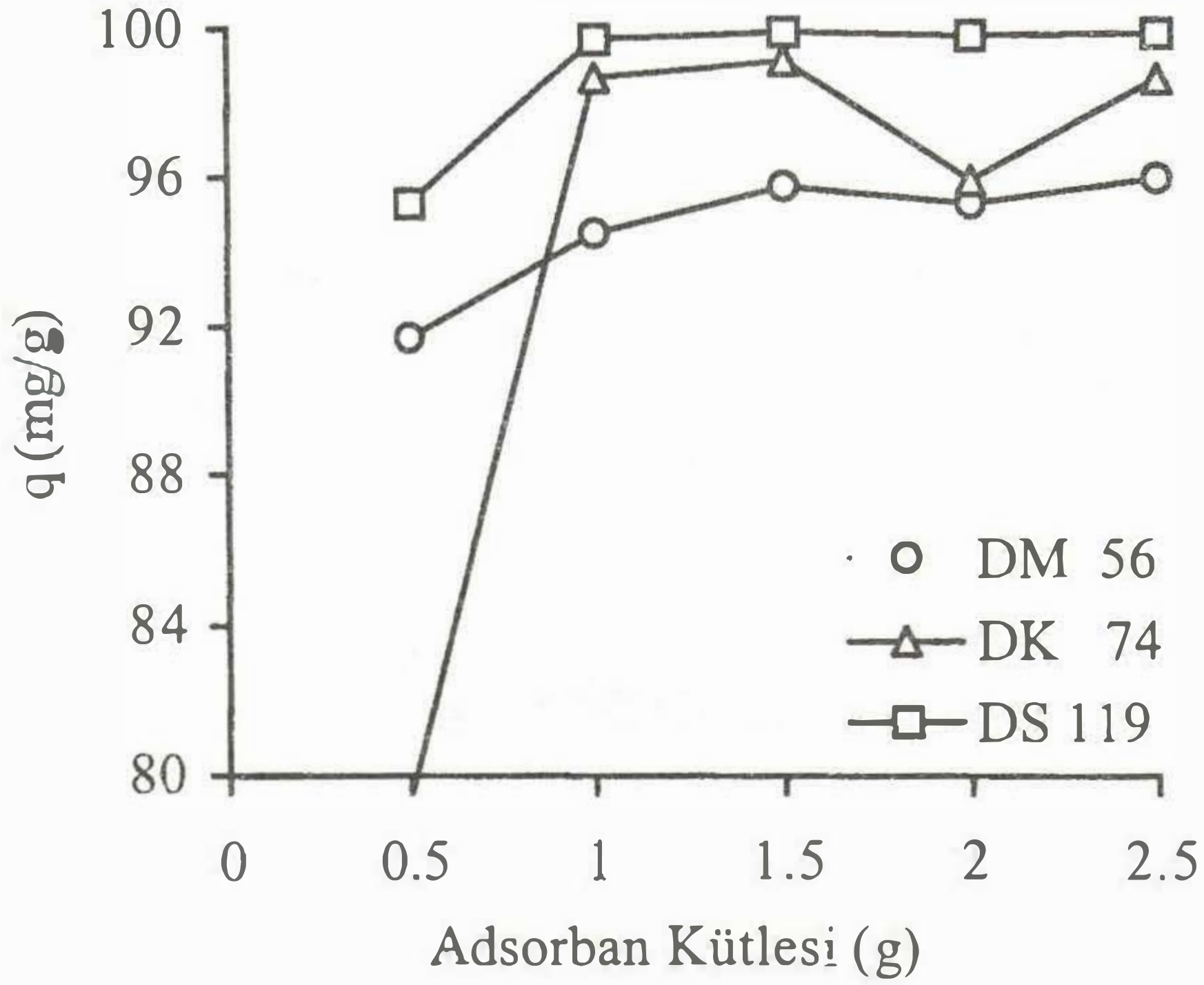
Şekil 3. Tanecik boyutunun dispers boyaların alunit üzerine adsorpsiyonuna etkisi (Kals. Sıcak.: 873 K, Kals. süresi: 60 dak., doz: 1g/100 mL, Kar. Hızı: 300 rpm, Kar. süresi: 60 dak., pH: 7, Kons.: 100 mg/L)

Şekil 3 incelendiğinde 150-315 µm den daha büyük boyuttaki taneciklerin adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olduğu görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesini ise 90-150 µm boyutundaki alunit tanecikleri

göstermektedir. 90 µm den daha küçük boyutlardaki tanecikler kullanıldığında ise adsorpsiyon ortamında yeterince dağılamayıp çamurumsu bir yapı oluşturduğu için toplam yüzey alanı azaldığından adsorpsiyon kapasitesi yine düşmektedir. 150-315 µm den daha büyük taneciklerde tanecik boyutu büyüdükçe yüzey alanının azalması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin düşmesi zaten beklenen bir sonuçtur [10].

III.4. Adsorban Kütlesinin Etkisi

Adsorban kütlesinin dispers boyaların adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği bu çalışmada elde edilen sonuçlar Şekil 4 de verilmiştir. Şekil 4 den görüldüğü gibi 1 g dan sonraki kütle artışının adsorpsiyon üzerine bir etkisi olmamıştır. 1 g adsorban yeterli boya giderimi sağladığından, 1 g dan daha fazla adsorban kullanımı gereksiz olacaktır. 1 dan az adsorban kullanıldığında ise adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlenmiştir.



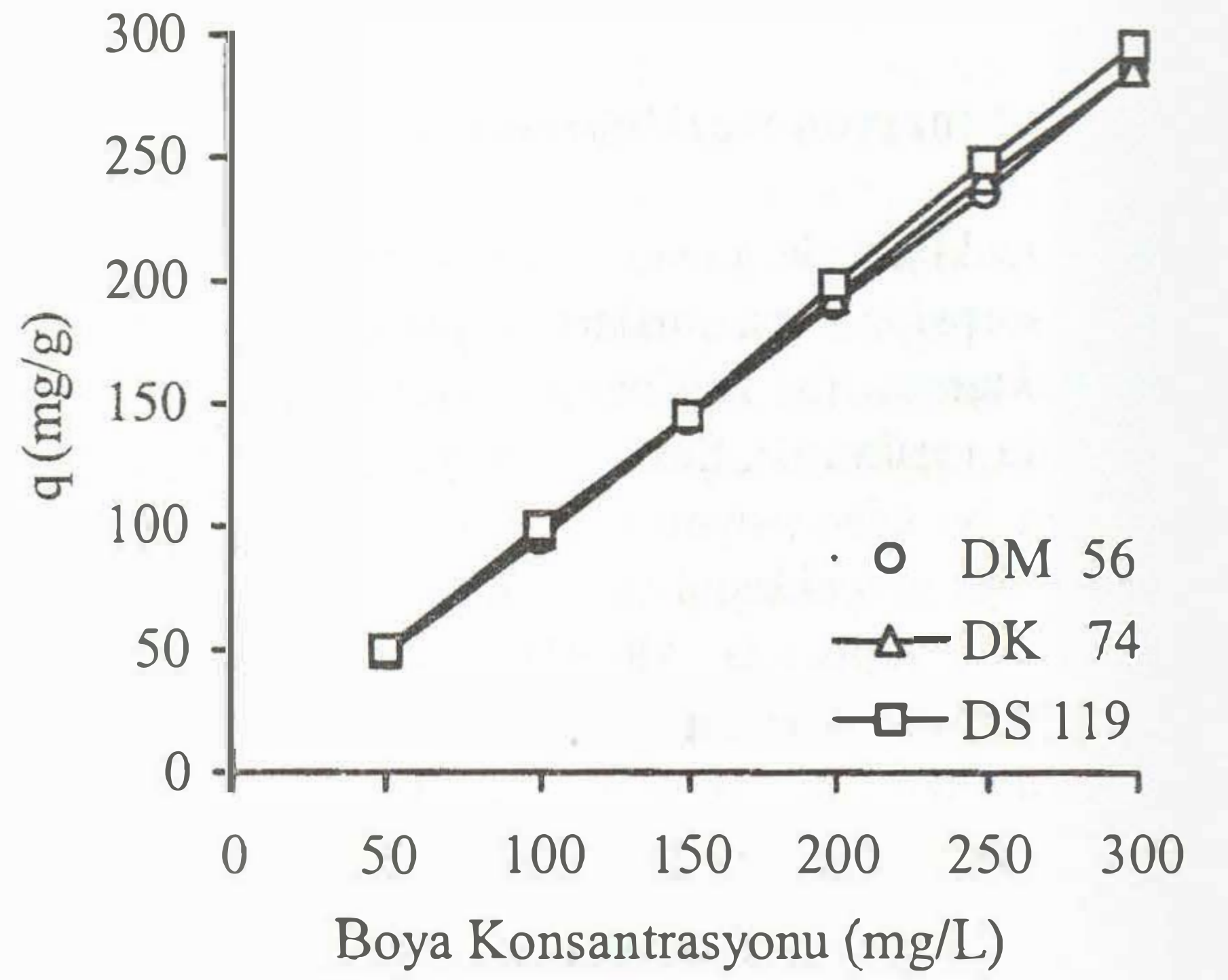
Şekil 4. Adsorban kütlesinin dispers boyaların alunit üzerine adsorpsiyonuna etkisi (Kals. sıcak.: 873 K, Kals. süresi: 60 dak., doz: 1g/100 mL, Kar. Hızı: 300 rpm, Kar. süresi: 60 dak., pH: 7, Tan. Boyutu: 90-150 µm, Kons.: 100 mg/L)

III.5. Boya Konsantrasyonunun Etkisi

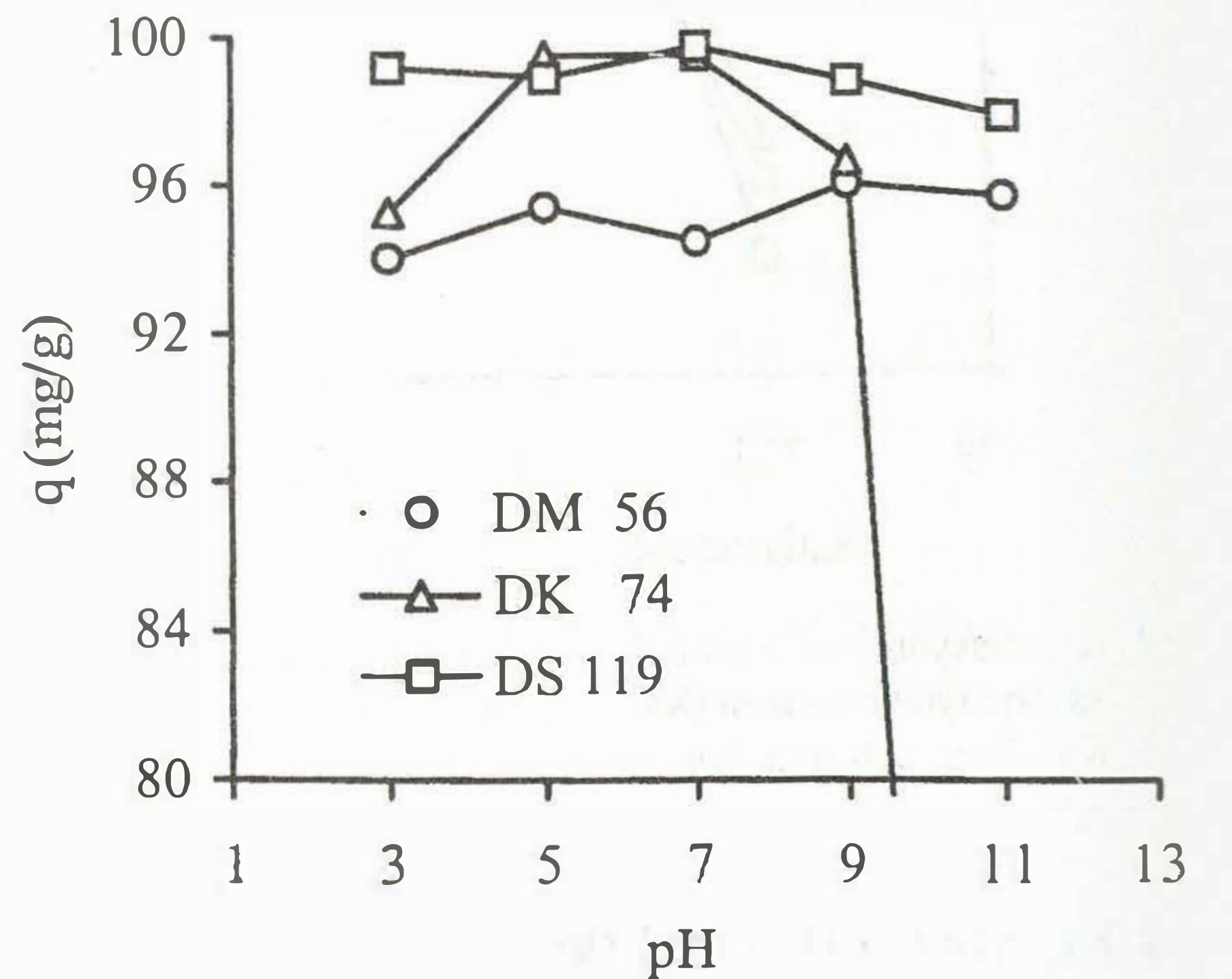
Farklı boya konsantrasyonlarıyla yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Şekil 5 de verilmiştir. Bütün konsantrasyonlar için 1 g adsorban kullanılmıştır. Şekil 5 den görüldüğü üzere boya konsantrasyonunun artışı ile adsorpsiyon verimi de artmaktadır. Bu da adsorbanın kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Farklı konsantrasyon çalışmaları önemlidir, zira verilen adsorban kütlesinin belirli bir adsorplama kapasitesi olup belirli miktarlarda boya adsorplayabilir [10].

III.6. pH in Etkisi

Bu çalışmada pH in adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş olup, sonuçlar Şekil 6 da verilmiştir. Şekil 6 dan görülebileceği gibi, pH 3-11 aralığında yapılan çalışmalarda pH değişiminin dispers boyaların adsorpsiyonuna bir etkisi olmamıştır. Sadece DK 74 için pH 9 dan sonra adsorplama kapasitesinde bir azalma olduğu gözlenmiştir. Dispers boyaların adsorpsiyonu üzerine pH değişiminin etkisinin olmayışı, geniş bir pH aralığında çalışma avantajı sunmasının yanında boya çözeltisinin doğal pH ında çalışabilme gibi çok önemli bir avantaj da sağlamıştır.



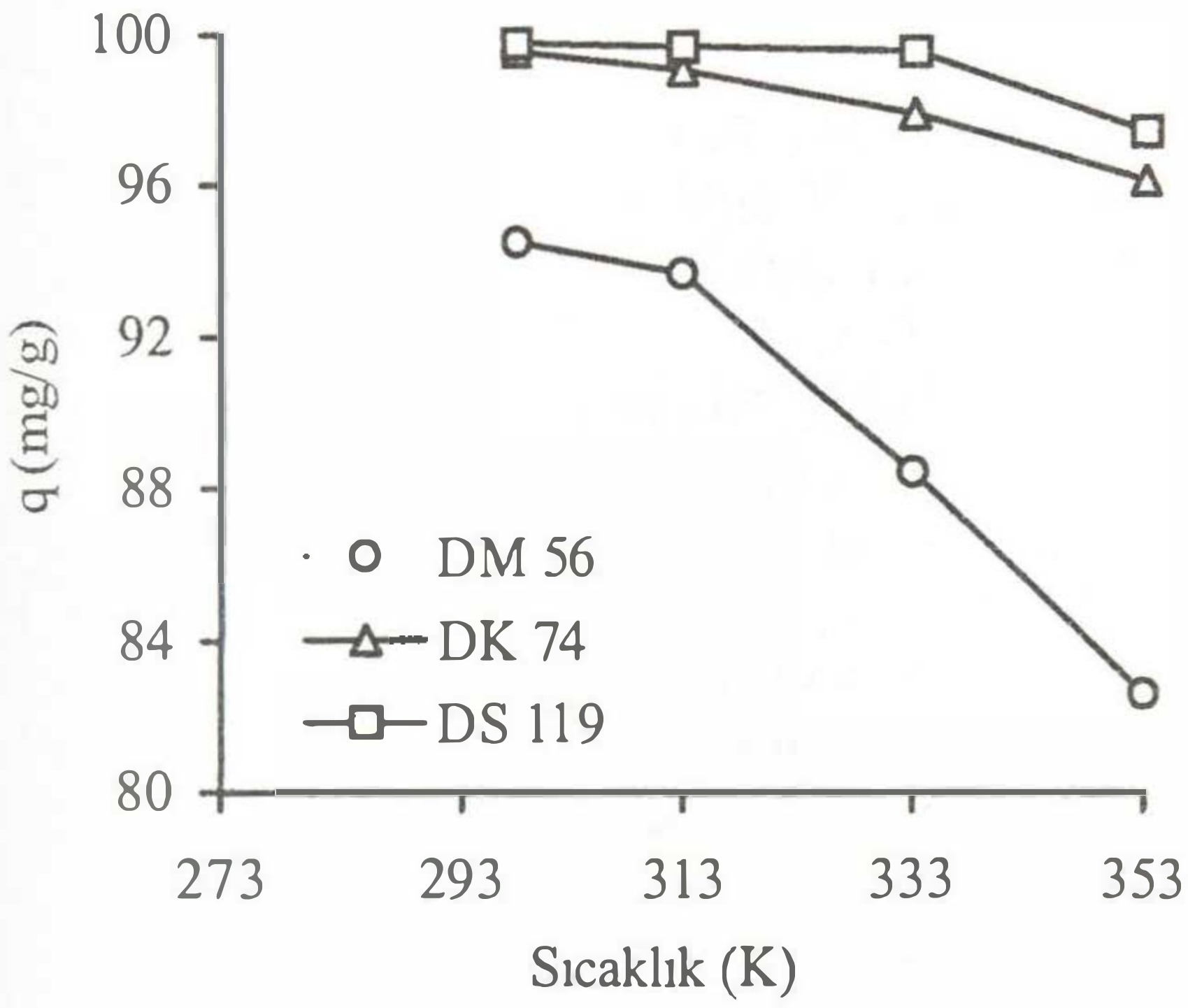
Şekil 5. Boya konsantrasyonunun dispers boyaların alunit üzerine adsorpsiyonuna etkisi (Kals. sıcak.: 873 K, Kals. süresi: 60 dak., doz: 1g/100 mL, Kar. Hızı: 300 rpm, Kar. süresi: 60 dak., pH: 7, Tan. Boyutu: 90-150 µm, Kons.: 100 mg/L)



Şekil 6. pH'nin dispers boyaların alunit üzerine adsorpsiyonuna etkisi (Kals. sıcak.: 873 K, Kals. süresi: 60 dak., doz: 1g/100 mL, Kar. Hızı: 300 rpm, Kar. süresi: 60 dak., pH: 7, Tan. Boyutu: 90-150 µm, Kons.: 100 mg/L)

III.7. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın dispers boyaların adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 7 de sunulmuştur. DS 119 ve DK 74 için çalışılan sıcaklık aralığında, sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde fazla bir etkisi olmadığı, ancak DM 56 da sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon veriminde çok az bir düşme olduğu gözlenmiştir (Şekil 7). Yani sıcaklık artışı DM 56 için adsorpsiyon verimini düşürmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon verimindeki düşme eğilimleri dispers boyaların alunit üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu, bu yüzden sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun düştüğünü göstermektedir.



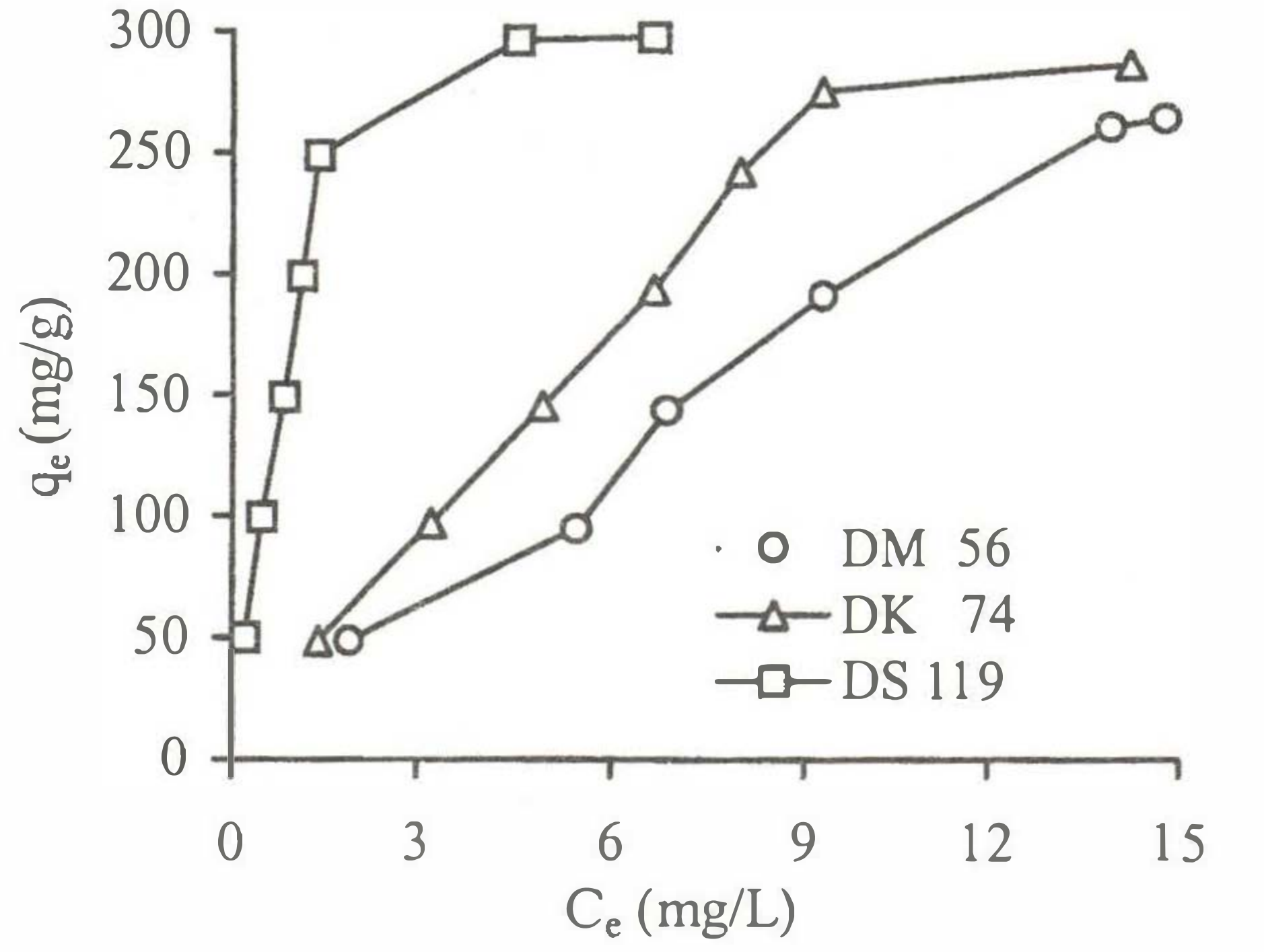
Şekil 7. Sıcaklığının dispers boyaların alunit üzerine adsorpsiyonuna etkisi

(Kals. sıcak.: 873 K, Kals. süresi: 60 dak., doz: 1g/100 mL, Kar. Hızı: 300 rpm, Kar. süresi: 60 dak., pH: 7, Tan. Boyutu: 90-150 µm, Kons.: 100 mg/L)

III.8. Adsorpsiyon İzotermi

Bir adsorpsiyon sistemi dengede iken, boyanın adsorban ve çözelti arasındaki dağılımı, boya için adsorbanın kapasitesini belirlemede önemlidir [3]. Bu nedenle adsorpsiyon izotermi alunit-dispers boya sistemleri için belirlenmiş ve Şekil 8 de verilmiştir. Şekil 8 incelendiğinde; izoterm düşük çözeltideki boyanın denge konsantrasyonu (C_e) ve dengede adsorplanan boyanın konsantrasyonu (q_e) değerleri için başlangıçta keskin bir artış gösterirken hemen hemen bütün eğrilerde sonunda bir kararlı hale ulaşılmıştır ki, bu adsorbanın artık doyduğunu göstermektedir.

İzoterm verilerinin analizi, sonuçları doğru şekilde gösteren bir eşitlik geliştirmek için önemlidir [3]. Bu çalışmada Langmuir ve Freundlich izotermi deneysel verilere uygulanabilirliği araştırılmıştır. Lineer Langmuir izotermi eşitlik (1) ve lineer Freundlich izotermi eşitlik (2) de gösterilmiştir.



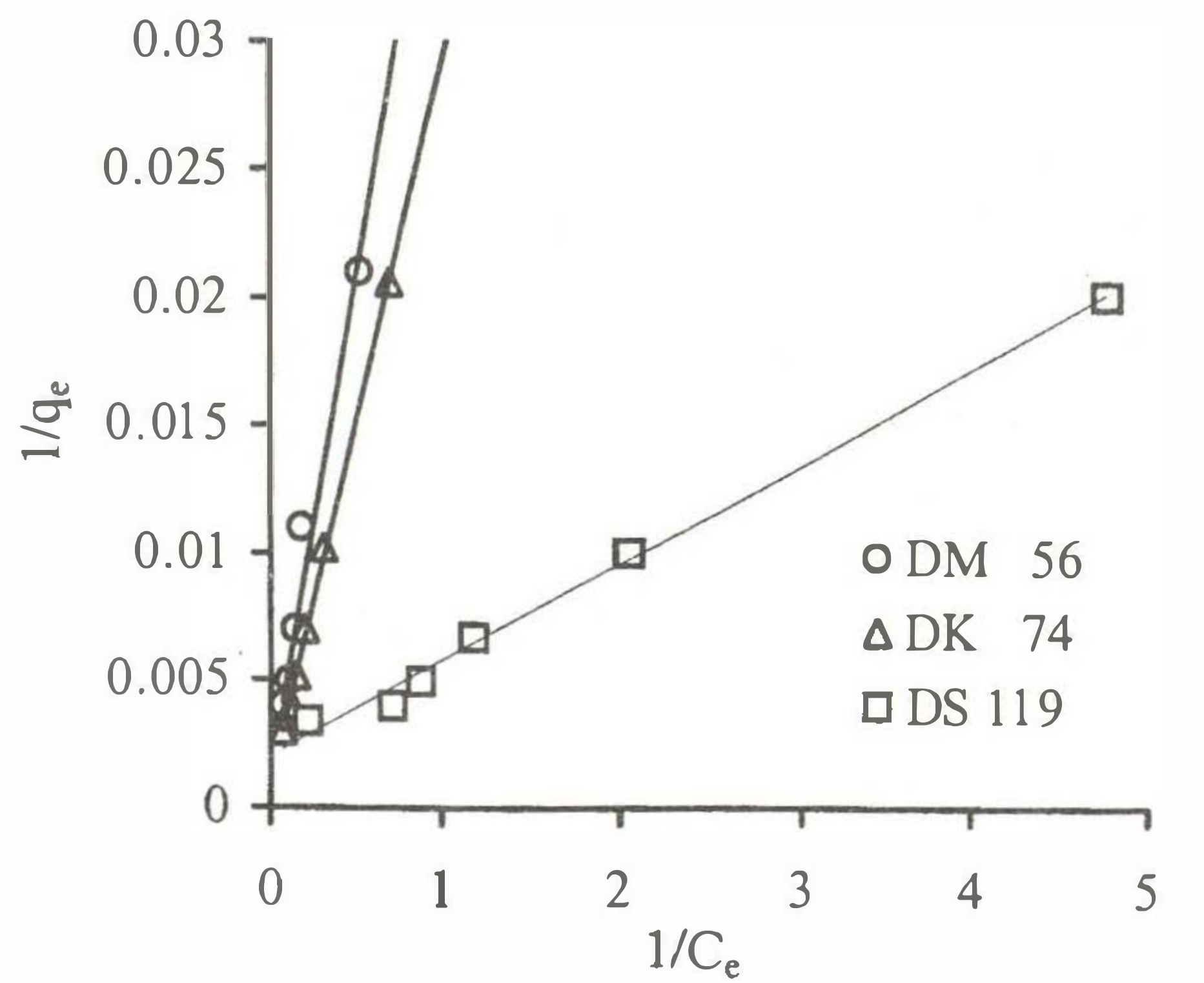
Şekil 8. Alunit üzerine dispers boyaların adsorpsiyon izotermi

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{bQ} \frac{1}{C_e} \quad (1)$$

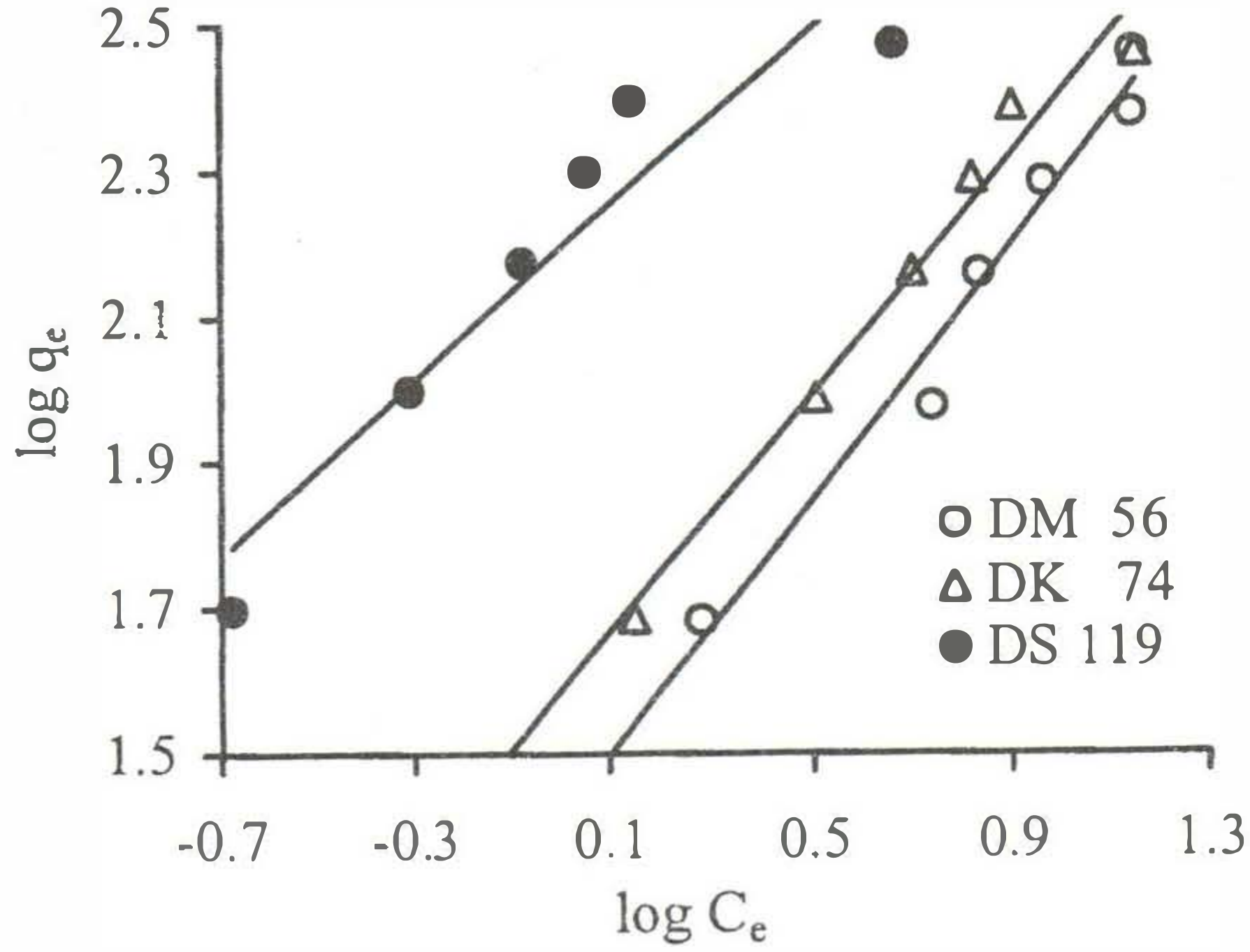
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Burada q_e : adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan boyanın miktarı, mg/g; C_e : adsorpsiyonda dengeye ulaşıldığında çözeltide kalan boyanın konsantrasyonu, mg/L; Q : yüzeyde oluşan tek tabaka tamamlandığında adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan boyanın miktarı, mg/g; b : enerjiyle ilişkili bir sabit veya net entalpi; K_F ve n Freundlich sabitleridir.

Dispers boyaların alunit ile adsorpsiyonuna ait verilerin lineer Langmuir izotermi Şekil 9 ve lineer Freundlich izotermi Şekil 10 da verilmiştir.



Şekil 9. Alunit üzerine dispers boyaların adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi



Şekil 10. Alunit üzerine dispers boyaların adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi

Adsorbanlar üzerine boyaların adsorpsiyonu için lineer izoterm modellerinin sabitleri Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Boya	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
	Q	b	r ²	K _F	n	r ²
DM 56	714.28	0.0362	0.963	25.68	1.1477	0.973
DK 74	980.39	0.0361	0.997	38.36	1.2276	0.974
DS 119	495.05	0.5302	0.995	155.2	1.6622	0.900

Tablo 2 deki lineer izoterm sabitleri incelendiğinde; adsorpsiyon prosesinin her iki adsorpsiyon modeline de uyduğu, ancak Langmuir izotermine daha iyi uyduğu görülmektedir.

IV. SONUÇ

Dispers boyaları adsorbe edecek olan alunitin 873 K de kalsine edilmesinin yeterli olabileceği bulunmuştur. Karıştırma hızı, adsorban kütlesi, pH ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde fazla etkili olmadıkları görülmüştür. Başlangıç boya konsantrasyonunun artışıyla, adsorban kütlesi sabit olmasına rağmen adsorplanan boya miktarında lineer bir artış görülmüştür. Bu durum adsorbanın kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Alunitin uygun işlemlerden sonra, dispers boyaları etkili şekilde giderdiği görülmüştür. Her üç boya için alunit 60

dakika gibi bir sürede yeterli giderme sağlamıştır. Sonuç olarak dispers boyaların giderilmesi için kalsine alunit adsorban olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Lin, S.H., "Adsorption of Disperse Dye by Powdered Activated Carbon", J. Chem. Tech. Biotechnol., 57, 387-391, 1993.
- [2] Potts, V.J.P., McKay, G. and Healy, J.J., "The Removal of Acid Dye from Effluent Using Natural Adsorbents-Peat and Woods", Wat. Res., 10, 1061-1067, 1976.
- [3] McKay, G., Blair, H.S., Otterburn, M.S. and Aga, J.A., "Earth and Fired Clay as Adsorbents for Dyestuff Adsorption", Water, Air, and Soil Pollution, 24, 307-322, 1985.
- [4] Asfour, H.M., Fadali, O.A., Masser, M. and El-Geundi, M.S., "Equilibrium studies on Adsorption of Basic Dyes on Hardwood", J. Chem., Tech. Biotechnol., 35A, 21-27, 1985.
- [5] Asfour, H.M., Nasser, M.M., Fadali, O.A. and El-Geundi, M.S., "Colour Removal from Textile Effluents Using Hardwood Sawdust as Adsorbent", J. Chem., Tech. Biotechnol., 35A, 28-35, 1985.
- [6] Özacar, M. and Şengil, İ.A., "Optimum Conditions for Leaching Calcined Alunite Ore in Strong NaOH", Can. Metal. Quarterly, 38(4) 249-255, 1999.
- [7] Şengil, İ.A., Teker M. and Özacar, M., "The Investigation of Adsorbent Specifications of Alunite-ZnO Mixtures", 35th IUPAC Congress, İstanbul-Türkiye, pp. 1387,14-19 August 1995.
- [8] Özacar, M., Teker, M. ve Şengil, İ.A., "Alunit-ZnO Karışımlarının Kükürt Dioksit Gazı için Adsorban Olarak Kullanılması", 10. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Metalurji Mühendisleri Odası, İstanbul, s. 439-446, 24-28 Mayıs 2000.
- [9] Özacar, M., Şengil, İ.A. ve Teker, M., "Alunit-ZnO Karışımları Üzerine Sulu Çözeltilerden Asidik Boyaların Adsorpsiyonu", SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(1), 63-68, 2001.
- [10] McKay, G., El-Geundi, M. And Nassar, M.M. "External Mass Transport Processes During the Adsorption of Dyes onto Bagasse Pith", Wat. Res., 22(12), 1527-1533, 1988.