

Sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde tekstil atıksuyundan renk giderimi ve zeolit yatağın rejenerasyonu

Özgür ÖZDEMİR*, Mustafa TURAN

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde gerçek tekstil atıksularından zeolit ile adsorpsiyon uygulamasıyla renk giderimi araştırılmıştır. Doğal zeolitin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için zeolit yüzeyi, tipik kuarterner amin yüzey aktif madde hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) ile modifiye edilmiştir. Deneyler temel olarak modifikasyon, renk giderimi ve rejenerasyon olmak üzere üç ana kademedeki oluşmuş toplam beş aşamada tamamlanmıştır. Kolondaki zeolit yatağın modifiye edilmesini takiben, tekstil atıksuyundan renk giderilmesi çalışılmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra doymuş yatağın rejenerasyonu yapılmıştır. Rejenerasyonun etkinliğinin belirlenmesi amacıyla, zeolit yatak yeniden modifiye edilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon prosesinde kırılma eğrileri değişik HTAB konsantrasyonları için C/C_0 – süre ve BV (birim yatak hacmi başına arıtılan atıksu miktarı) olarak çizilmiştir. Renk gideriminde ise atıksuyun pik adsorpsiyon değeri spektrofotometrede tespit edilmiş ve renk giderimi renk şiddeti olarak değerlendirilerek atıksulardan renk giderim kapasitesi, herhangi bir andaki absorbans değerinin başlangıç absorbans değerine oranı (bağıl renk şiddeti) olarak ifade edilmiştir. Modifikasyon, renk giderim ve rejenerasyon çalışmaları, 25 cm sabit yatak yüksekliğinde, 0.5–1 mm boyut aralığındaki 150 g zeolit ile 1 g/L HTAB konsantrasyonunda, 0.025 L/dk HTAB ve atıksu debilerinde yapılmıştır. Zeolitin adsorpsiyon kapasitesinin, atıksu debisine bağlı olarak belirli bir çalışma süresi sonunda azaldığı görülmüştür. 100 BV' lik bir çalışma süresi verimli kabul edilerek 1 g/L HTAB modifikasyonu sonrası 0.025 L/dk atıksu debisi için renk giderimi başarılı olmuştur. Rejenerasyon çalışması pH 12 ve 60 °C'da gerçekleştirilmiştir. Doğal ve rejenere edilen zeolit için kırılma noktaları sırasıyla 930 ve 390 dakikada 132 BV ile 55 BV olarak gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, modifikasyon, rejenerasyon, renk giderimi, tekstil atıksuyu, zeolit.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Özgür ÖZDEMİR. ozguro@kaski.gov.tr; Tel: 0 (352) 337 09 39.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Modifiye edilmiş zeolit yataklı kolon reaktörde tekstil endüstrisi boyahane atıksularından renk giderilmesinin araştırılması " adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 12.06.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 25.07.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Color removal from textile wastewater in modified fixed bed zeolite column reactor and regeneration of zeolite bed.

Extended abstract

Textile industries consume large amounts of water and chemicals for dyeing processes and also dye wastewaters usually consist of a number of contaminants including acids, bases, dissolved solids, toxic compounds, and color. Reactive dyes are extensively used in textile dyeing processes, but about 20 to 40 % of these dyes remain in the effluents. The reactive (water-soluble) dyes cannot be easily removed by chemical coagulation/ flocculation because they strongly resist to biodegradation in an aerobic environment. Removal of reactive dyes from textile wastewater is considered as an important application of the adsorption process using low-cost adsorbents such as fly ash, chitosan, natural minerals against expensive adsorbents like activated carbon and polymer resins. The presence of 50 billion tons of natural zeolites of high quality, mainly those of clinoptilolite in Turkey, created an impetus for the utilization of clinoptilolite in wastewater treatment as a low cost adsorption material.

In this study, color removal from real textile wastewater, which contains reactive dyes in a fixed bed column reactor, was investigated. In the studies, zeolites from Manisa-Gördes Region was used as a low cost adsorption material. Adsorption of reactive dyes from the wastewater collected from a textile industry dye bath house effluent was researched using natural zeolite. The aim of this study was to investigate zeolites applicability to textile effluents for the removal of color, which contains reactive dyes in the fixed bed reactor and regenerability.

The reactive dyes have negative sulfonate groups, which are repelled by the negatively charged zeolite surface. This induces a relatively low adsorption capacity for natural zeolite. For this reason, in order to increase the adsorption capacity, the surface of zeolite was modified with a typical quaternary amine surfactant hexadecyl trimethylammonium bromide (HTAB). In this respect, adsorption studies were carried out using modified zeolite in the fixed bed reactor and color removal performance of real textile wastewater was investigated. A series of tests were conducted by three stages as modification, color removal and regeneration. Each run consisted of modifying zeolite with HTAB in the column fol-

lowed by removal of color from the real textile wastewater in the modified zeolite bed. Afterwards regeneration of modified zeolite column loaded with color was studied. At the end, in order to see the effect of regeneration on color removal, zeolite column once more modified. Finally, the real textile wastewater was given to modified zeolite column.

Breakthrough curves for modification process were constructed under different conditions by plotting normalized effluent concentrations (C/C_0) versus time (minute) or bed volumes (BV). Modification, color removal and regeneration studies were conducted by 1g/L HTAB concentrations a constant HTAB feeding flowrate of 0.025 l/min. and at a constant bed height of 25 cm (150 g of zeolite). Dimension of zeolite was 0.5-1 mm. and wastewater feeding flowrate was 0.025 l/min. Samples were taken every 30 minutes and analyzed using a visible spectrophotometer in 448 nm. In modification process, HTAB solution was pumped to the bottom of the column on the contrary of color removal process. In color removal studies, at a C/C_0 value of 0.1, the bed volume (BV) reached approximately 132 after 930 minutes running period in the modified fixed bed column. Empty bed contact time (EBCT) found to be 7 min. The results were successful for color removal as above the 100 BV at a C/C_0 value of 0.1 was accepted. Regeneration studies were performed at the condition of 60 °C at pH 12. The regeneration solution prepared as 10.5 l with 30 g/L NaCl solution and 3 g/L NaOH. The regeneration solution was pumped to the top of the bed using a pump that maintained both mixing and expansion of the bed. Thus, the flow in the bed accelerated, the desorption of color from clinoptilolite particles.

In second modification after regeneration process, the zeolite column was needed less HTAB quantity comparing the first one. In color removal studies after regeneration process at a C/C_0 value of 0.1, BV reached approximately 55 after a 390 min. running period. Experimental results indicated that modification of zeolite column with the flowrate of 0.025 l/min and 1 g/l HTAB dosage was successful for color removal. The modified column showed a good performance by comparing the regenerated column for the color removal from the real textile wastewater. As a result, the information obtained from the present research will be applied to remove color from the textile industry effluents.

Keywords: Adsorption, color removal, modification, regeneration, textile wastewater, zeolite.

Giriş

Tekstil atıksuları genellikle gri renkli veya boyamada kullanılan esas boyanın rengindedir. BOİ, toplam çözülmüş madde, alkalinite ve sıcaklık değerleri yüksektir. Ayrıca elyaftan ekstrakte olan doğal kirleticiler ve elyafın işlenmesinde kullanılan kimyasal maddeleri de içermektedir. Bu yüksek renkli bileşikler atıksuyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözülmüş oksijen miktarını da azaltmaktadır. Boyaların bir kısmı bazı mikroorganizmalar için toksik etkiye sahip olup inhibisyona sebep olabilmektedir (Asfour vd., 1985; Armağan vd., 2003a).

Tekstil endüstrisi atıksularında son işlemler ve kumaş boyama proseslerinden kaynaklanan büyük miktarda boyarmadde bulunmaktadır. Boyamada ayrışmaya karşı çok dayanıklı boyaların kullanılması istendiğinden, oluşan boyahane atıksuları da biyolojik ayrışmaya karşı dirençlidir ve çok zor ayrışabilmektedir. Bu boyarmaddelerden reaktif boyaların kullanımı giderek artmaktadır. Reaktif boyarmaddeler çözülmüş formda olup kimyasal koagülasyon/ flokülasyon ve biyolojik arıtma gibi konvansiyonel metotlarla giderilmeleri kolay değildir (Chern ve Huang, 1998; Al-Degs vd., 2000; Yoo vd., 2001). Boyama prosesinde kullanılan reaktif boyalar % 20 ila 40 nispetinde çıkış suyuna karışmaktadır (William ve Leonard, 1997; Wu vd. 1998).

Tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Kabdaşlı ve diğerleri (2002) reaktif boyarmadde içeren boya banyoları üzerinde yürüttükleri bir çalışmada uygulamada kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin ozon ile renk giderim mekanizması üzerine etkileri araştırmışlardır. Membran prosesler ile tekstil atıksularından renk giderilmesine yönelik araştırmalar da yaygın olarak yapılmıştır (Buckley, 1992; Koyuncu vd., 2003). Oksidasyon metotları arasında, UV/Ozon ve UV/H₂O₂ arıtmaları, atıksulardan renk ve organik karbonun tam olarak giderilmesinde etkin teknolojiler olarak görülmektedir (Huang ve Shu, 1995; Alaton vd., 2002; İnce vd., 2002; Gültekin ve İnce, 2004).

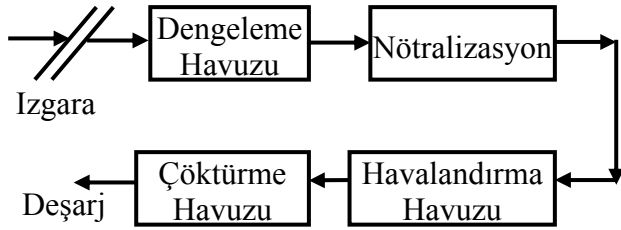
Düşük bakım bedeli, yüksek verimi ve işletme kolaylığı nedeniyle adsorpsiyon, atıksulardan renk giderim için uygulanan en etkili tekniklerden birisidir. Aktif karbon ve reçineler konsantre atıksulardan kirleticilerin giderilmesinde en iyi adsorban olarak kullanılmıştır (McKay, 1981; Blum vd. 1993; Meshko vd. 2001; Aktaş ve Çeçen, 2007). Tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyon ile renk gideriminde aktif karbon yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bu işlem pahalı bir uygulamadır ve rejenerasyona ihtiyaç duymaktadır. (McKay, 1982, 1984; Gupta vd., 1998). Bu nedenle birçok araştırmacı, montmorillonite ve sepiyolit /metil yeşili (Rytwo vd., 2000), doğal zeolit/ bazik boya (Meshko vd. 2001), turba (McKay, 1984), jift (Haimur ve Sayed, 1997), nano ölçekli modifiye silika (Wu vd., 1997), diyatoma silikası (Al-Qodah, 1998), zeolit ve sepiyolit (Armağan vd., 2003a, b, c; Benkli vd., 2005; Fakı vd., 2005a, b) gibi daha ekonomik adsorban ile çalışmalar yapmıştır.

Bu çalışmada, sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde gerçek tekstil atıksularından adsorpsiyon işlemiyle renk giderimi araştırılmıştır. Reaktif boyarmaddelerin kullanıldığı bir tekstil endüstrisi boyahane çıkışından alınan atıksudan, doğal minerallerden zeolit kullanılarak adsorpsiyonla renk giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için doğal zeolit yüzeyi, tipik kuaterner amin yüzey aktif maddesi hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) ile modifiye edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları modifiye zeolit kullanılan sabit yataklı kolon reaktörde yürütülmüştür. Deneyler temel olarak modifikasyon, renk giderimi ve rejenerasyon olmak üzere üç ana kademedeyen oluşan toplam beş aşamada tamamlanmıştır. Kolondaki zeolit HTAB ile modifiye edilmesini takiben, modifiye zeolit yatakta tekstil atıksuyundan renk giderimi çalışılmıştır. Ardından renkli atıksuya doygun yatağın rejenerasyonu yapılmıştır.

Materyal ve metod

Deneylerde, tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde yaygın bir kullanım alanı bulunan reaktif boyarmaddelerin bir karışımını içeren gerçek

tekstil atıksuyu kullanılmış olup, atıksu numunesi Kayseri’de faaliyet gösteren bir tekstil endüstrisinden alınmıştır. Son yıllarda reaktif boyarmadde kullanımı artan endüstride, reaktif boyaların kullanımı, kullanılan tüm boyalar içerisinde % 95 seviyesindedir. İncelenen tesiste her birinin hacmi 500 ton olan 5 adet boyama teknesi kullanılmakta ve her birisinde ihtiyaca göre ayrı ayrı boyama yapılabilmektedir. Boya teknesinde boyama işlemine tabi tutulan kumaş, daha sonra durulanmaktadır. Durulama esnasında ortaya çıkan atıksu, boya banyosundakine göre daha seyreltik olmasına rağmen yüksek renkliliğe sahiptir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde Tablo 10.1 Tekstil Sanayi (Açık El-yaf, İplik Üretimi ve Terbiye)’e tabi olan tekstil endüstrisinin atıksularını alıcı ortam standartlarına indirmek üzere inşaa edilmiş biyolojik atıksu arıtma tesisi bulunmaktadır. Arıtma tesisi akım şeması Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Numune alınan tekstil endüstrisi arıtma tesisi akım şeması

Kimyasallar

Deneylerde bir kuaterner amin bileşiği olan HTAB (hegzadesil trimetil amonyum bromür, $C_{19}H_{42}BrN$) klinoptilolitin yüzeyinin modifiye edilmesi için kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilen HTAB, yüzde 99’luk saflık derecesine sahip olup, moleküler ağırlığı 364.46 g’dır. Katyonik yüzey aktif maddesi olan HTAB’ın analizleri volumetrik bir yöntem olan iki fazlı titrasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Çelik, 1982; Ersoy, 2000).

Zeolit kolonun modifikasyonu çalışmalarında HTAB analizlerinin yapılabilmesi için muhtelif kimyasallar kullanılmıştır. Bu kimyasallar Tablo 1’de verilmiştir. Deneylerde kullanılan numunenin alındığı gün, boyama işleminde kullanılan kimyasallar (Tablo 2) ve boyaların (Tablo 3) miktarlarının listesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 1. HTAB analizi deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Kimyasal Formülü	Mol Ağırlığı, g/mol
Sodyum dodesil sülfat	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	288.38
Dimidyum Bromür	$C_{20}H_{18}BrN_3$	380.30
Disülfın Mavisi	$C_{54}H_{62}CaN_4O_{14}S_4$	1159.45
Etanol	C_2H_5OH	46
Sülfürik Asit	H_2SO_4	98.08
Kloroform	$CHCl_3$	119.38

Tablo 2. Tekstil endüstrisinden numunenin alındığı gün boyama işleminde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Madde	Miktarı (kg)
Na_2SO_4	650
NaCl	850
Na_2CO_3	1500
NaOH	250
CH_3COOH	350
H_2O_2	220
$Na_2S_2O_4$	45
İyon tutucu	90
Deterjan	80
Islatıcı	125

Tablo 3. Tekstil endüstrisinden numunenin alındığı gün boyama işleminde 10 kg üzerinde kullanılan boyalar

Boyarmadde	Miktarı (kg)
Everzol Orange 3R	11
Everzol Red F2B	15
Everzol Black GR	166
Everzol Black HC	77
Remazol Black N150	82
Evercion Yellow HE4R	15
Evercion Red HE7B	22
Evercion Navy HER	26
Evercion Navy ESL	32

Deneylerde kullanılan klinoptilolit zeoliti Manisa Gördes yöresinden temin edilmiş olup; kimyasal analizi Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. Gördes zeolitinin kimyasal analizi

Bileşenler	Zeolit İçeriği (% ağırlık)
Safılık	92–96
SiO ₂	70.5
CaO	2.90
K ₂ O	1.75
Al ₂ O ₃	13.5
MgO	1.2
TiO	0.05
P ₂ O ₅	0.05
Fe ₂ O ₃	1.10
Na ₂ O	0.40
H ₂ O	4.00
Diğer	4.55

Kolon rejenerasyon deneylerinde NaCl (Merck) ve NaOH (Emboy Kimya) kullanılmıştır.

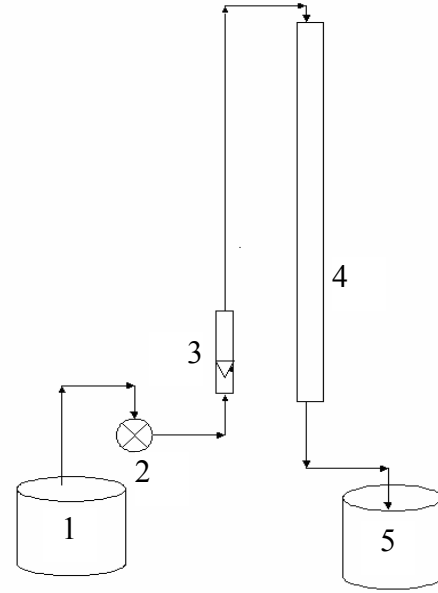
Analizler

Adsorpsiyon deneylerinde, tekstil atıksuyu ve arıtılmış atıksu numuneleri P-Selectra Marka spektrofotometre ile absorpsiyon değerleri okunarak analiz edilmiştir. Tekstil atıksuyundan renk giderimi, bağıl renk şiddeti (C/C₀) olarak değerlendirilmiştir. Zeolit yüzeyine adsorplanan madde miktarının tespitinde, önce deneylerde kullanılacak reaktif boyarmadde içeren atıksuyun maksimum dalga boyu spektrofotometrede belirlenmiştir. Bu belirleme 350–700 dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Maksimum dalga boyu 448 nm olarak belirlenmiş ve ölçümler bu absorpsiyon değerinde yürütülmüştür.

Deney sistemi

Laboratuvar ölçekli deney düzeneği, sabit yatak kolonu (Pleksiglas, yüksekliği 1 m, iç çapı 30 mm, dış çapı 40 mm), HTAB çözeltisi veya atıksu tankları (çözelti besleme tankı), peristaltik pompa (Seko PRI model), kontrol vanaları (1/4’lük) ve atıksu numunesi toplama tankından oluşmaktadır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan klinoptilolit (zeolit) tane boyutu –1 + 0.5 mm (35 – 18 mesh) arasında tutulmuştur. Sürekli sistem zeolit yataklı sabit kolonda gerçekleşti-

renilen adsorpsiyon çalışmalarına ait deney düzeneği Şekil 2’de verilmiştir.



1. HTAB veya gerçek tekstil atıksuyu besleme tankı, 2. Peristaltik pompa, 3. Akımölçer, 4. Sabit yataklı zeolit kolon, 5. Arıtılmış numune toplama tankı.

Şekil 2. Deney düzeneği

Deney serisi temel olarak kolondaki zeolit HTAB ile modifiye edilmesini takiben, zeolit yataktan renk giderilmesi ve zeolit yatağın rejenerasyonunu içermektedir. Ardından rejenerasyon edilmiş zeolit yatak yeniden modifiye edilmiş ve bu işlemi takiben renk giderme verimine de bakılmıştır.

Peristaltik pompa vasıtasıyla besleme tankından alınan HTAB çözeltisi kolona üstten verilerek zeolit yatak modifiye edilmiştir. Ardından atıksu verilerek renk giderimi test edilmiştir. Kolon içinde yukarıdan aşağıya doğru gerçekleşen bu akış sırasında atıksu içindeki renk zeolit yatak tarafından adsorplanmaktadır. Sonrasında hazırlanan rejenerasyon çözeltisi ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde atıksu sıcaklığı sabit tutulmak suretiyle kolona verilmiştir. Toplam çalışma süresi boyunca çeşitli periyotlarda çıkış numuneleri alınarak spektrofotometrede 448 nm dalga boyunda okumalar yapılmıştır.

Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinden elde edilen neticelerden, reaktif boyarmaddelerin doğal zeolit ile sınırlı bir adsorpsiyon kapasitesine

sahip olması sebebiyle doğal zeolit yüzeyi, tipik kuaterner amin yüzey aktif maddesi HTAB ile modifiye edilmiştir. Modifiye klinoptilolit üzerine boya adsorpsiyonu, boyanın yapısında bulunan negatif yüklü sülfonat gruplarının, modifiye klinoptilolit yüzeyindeki pozitif yüklü amin grupları ile elektrostatik etkileşimiyle gerçekleşmektedir (Armağan vd. 2003b).

HTAB ile modifiye edilen zeolit yüzeyinin verimliliği zeolit yatakta renk giderimi ile test edilmiş, bunun için kırılma (breakthrough) eğrileri normalize edilmiş (bağıl) renk şiddetine (C/C_0) karşı süre ve/veya BV olarak çizilerek değerlendirilmiştir. Zeolit yatak için arıtmanın performansı C/C_0 değerinin 0.1'in altında kaldığı arıtma süresinde birim yatak hacmi başına arıtılan atıksu miktarı (BV) ile değerlendirilmektedir. Diğer taraftan C/C_0 değeri 1'e yaklaştığında işlem durdurularak, ya zeolit yatak rejenere edilmekte veya yeni zeolit ile değiştirilmektedir. Daha sonra adsorpsiyon işlemi tekrar başlatılır. Birim yatak hacmi başına arıtılan atıksu miktarı (BV),

$$BV = \frac{V_F}{V_R} = \frac{Q \times t}{V_R} \quad (1)$$

olarak ifade edilmektedir. Birim zamandaki (saatteki) BV değeri ise,

$$\frac{BV}{h} = \frac{Q}{V_R} \quad (2)$$

olur. Boş yatak temas süresi (EBCT),

$$EBCT = \frac{V_R}{Q} \quad (3)$$

eşitliği ile bulunur. Adsorpsiyon süresi (t) ise,

$$t = \frac{V_F}{Q} = BV \times EBCT \quad (4)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada; V_F adsorpsiyon işlemi sırasında kolondan geçen toplam su hacmini (m^3), V_R zeolit sabit yatak hacmini

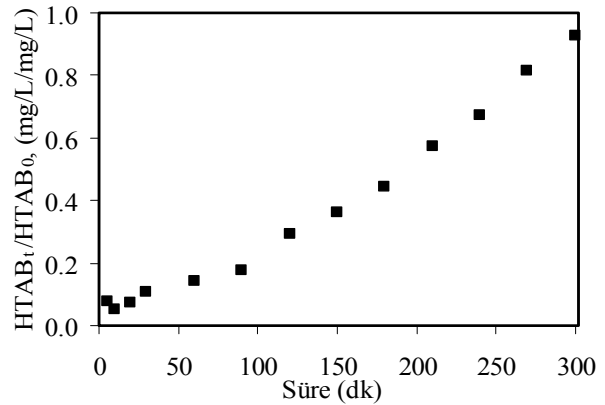
(m^3), C_0 atıksu giriş renk şiddetini (cm^{-1}), C atıksu çıkış renk şiddetini (cm^{-1}), EBCT boş yatak temas süresini (dakika), Q HTAB/atıksu debisini (m^3/s) temsil etmektedir.

Deneysel çalışma sonuçları

Modifikasyon

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında, zeolit yatağın modifikasyonu yapılmıştır. Sabit yataklı zeolit kolonda HTAB konsantrasyonunun renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Test edilen HTAB konsantrasyon serisi içinde 1 g/L HTAB dozajının gerçek tekstil atıksuyundan renk gideriminde en iyi performansı gösterdiği tespit edilmiştir (Özdemir vd., 2006).

Modifikasyon işleminde HTAB konsantrasyonu 1 g/L olarak alınmıştır. 25 cm yatak yüksekliği ve 150 g sabit ağırlıktaki (0.5–1 mm) zeolit, 0.025 L/dk HTAB besleme debisi ile modifiye edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Şekil 3'de görülmektedir. HTAB modifikasyonunda toplam 8.5 L HTAB çözeltisi ile kolon beslenmiştir. Modifikasyon işleminde, boş yatak temas süresi (EBCT) 7 dk olarak bulunmuştur. Zeolit yatak yaklaşık 300 dakikada doygunluğa ulaşmıştır.

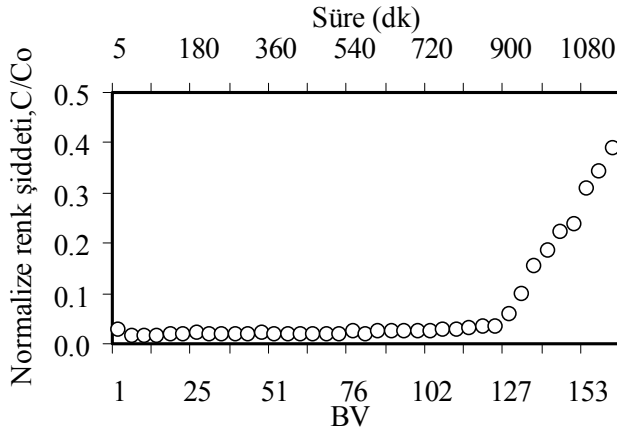


Şekil 3. Zeolit kolonda HTAB ile modifikasyon

Şekil 3'de görüldüğü üzere, zeolit yatağın boya giderimi öncesinde modifikasyon çalışmasında, HTAB 30 uncu dakikadan sonra zeolit yatağı terk etmeye başlamış ve yaklaşık 300 üncü dakikada C/C_0 1 seviyelerine ulaşmıştır.

Renk giderimi

Modifikasyon işleminin ardından gerçek tekstil atıksuyu 0.025 L/dk debi ile zeolit kolona üstten beslenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4’de verilmiştir. Atıksu numunesinin Co absorbans değeri 0.802 cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Renk giderimi çalışmasında kolona beslenen atıksu için EBCT 7 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Modifiye zeolit kolonda renk giderimi

Şekil 4’e göre kırılma noktası 132 BV değerine 930 üncü dakikada ulaşılmıştır.

Rejenerasyon

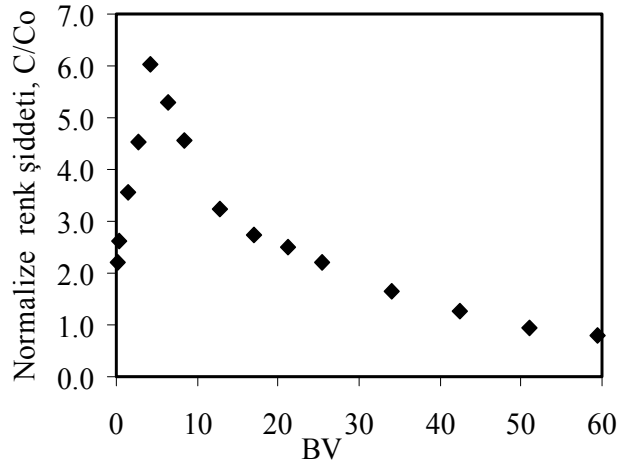
pH’sı 12’ye 3 g/L NaOH kullanılarak getirilmiş 30 g/L NaCl içeren toplam 10.5 L rejenerasyon çözeltisi 60°C ’ye ısıtılarak kolona beslenmiştir. Bu çözelti, kolona manyetik karıştırıcılı ısıtıcının üzerinde C/Co değeri 0.1’in altına düşene kadar 0.025 L/dk debi ile üstten beslenmiş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 5’de verilmiştir. Rejenerasyon işleminde EBCT 7 dk olarak bulunmuştur.

Şekil 5’deki rejenerasyon eğrisinde, zeolit bünyesinden çözeltiliye geçen renk miktarının ilk yarım saat sonunda 4.2 BV değerlerinde C/Co olarak 6.0 seviyelerine yaklaştığı; 12.7 BV (90 dakika) civarına keskin bir düşüş yaptığı ve devamında giderek azaldığı 59.4 BV (420 dakikada) sonlandığı görülmektedir.

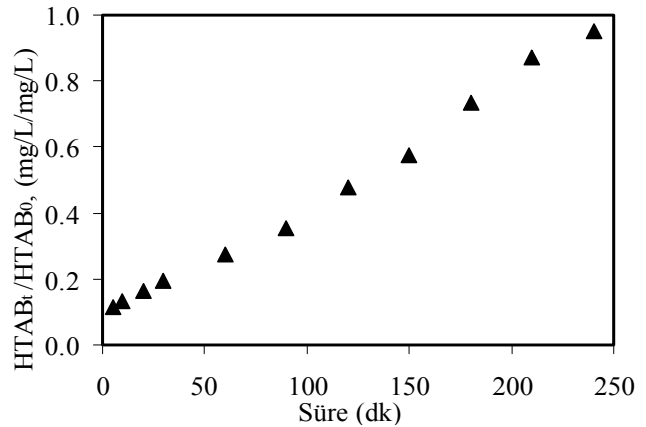
Rejenerasyon sonrası modifikasyon

Rejenerasyon işleminden sonra zeolit yatak tekrar kullanılmıştır. Bu aşamada, rejenere edilmiş zeolit yatak yine 1 g/L HTAB dozajıyla 0.025

L/dk besleme debisi ile modifiye edilmiştir. Yeni HTAB modifikasyonunda kolona 5.5 L HTAB beslenmiştir. İlgili grafik Şekil 6’da görülmektedir.



Şekil 5. Modifiye zeolit kolonda rejenerasyon



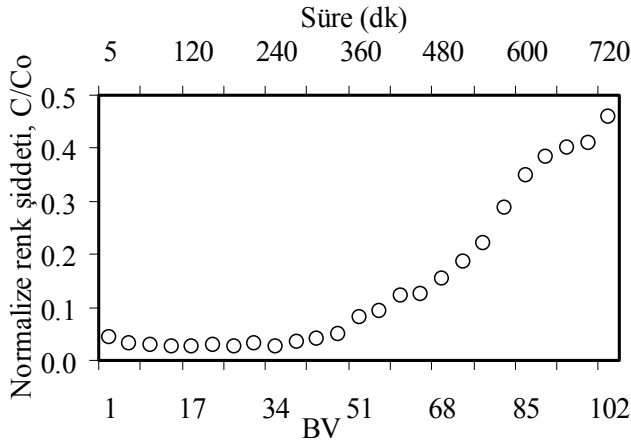
Şekil 6. Rejenere edilmiş zeolit kolonda modifikasyon

Şekil 6’da grafiği verilen rejenerasyon sonrası modifikasyon çalışmasında zeolit yatağın daha kısa sürede doyumluğa ulaştığı görülmektedir. HTAB ilk 30 dakikadan sonra zeolit yatağı terk etmekte ve yaklaşık 240 ıncı dakikada C/Co 1 değerine yaklaşmaktadır. Bunda ilk modifikasyonun etkisi vardır.

Rejenerasyon sonrası renk giderimi

Rejenerasyon sonrasındaki zeolit kolonun yeniden modifikasyonunun ardından, rejenere edilmiş zeolitin renk giderme veriminin belirlenmesi amacıyla renkli atıksu numunesi yeniden 0.025 L/dk

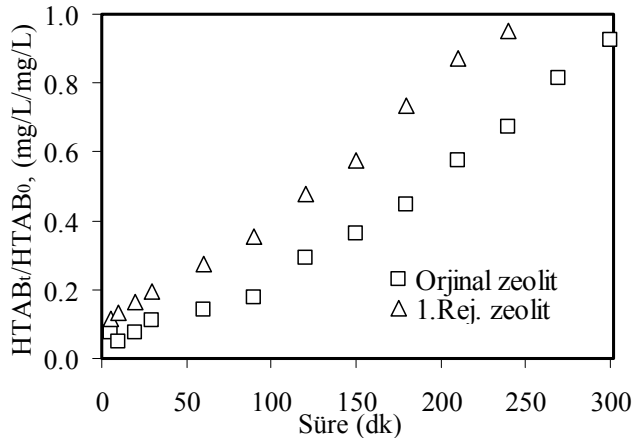
debi ile kolona üstten beslenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 7’de verilmiştir.



Şekil 7. Rejenere edilmiş modifiye zeolit kolonda renk giderimi

Şekil 7’deki rejenerasyon sonrası renk giderim çalışmasında kırılma noktası olan 55 BV’ye 390 dakikada ulaşıldığı görülmektedir. 100 BV altında kaldığı için renk giderim veriminin çok etkin olmadığı söylenebilmektedir.

Şekil 8’de orijinal ve rejenere edilmiş zeolitin HTAB modifikasyonları karşılaştırılmıştır.

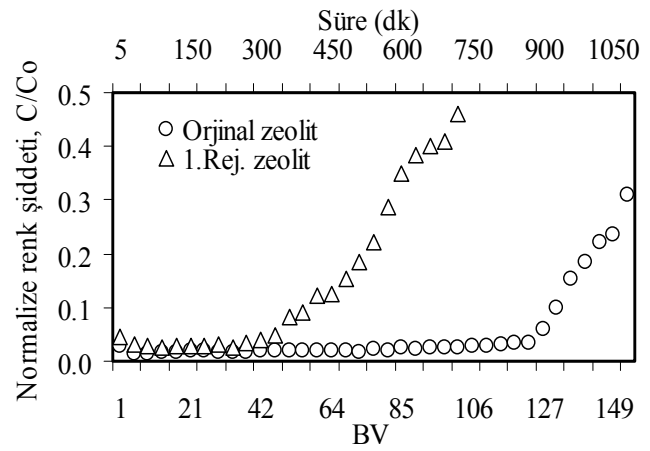


Şekil 8. Rejenerasyon öncesi ve sonrasında zeolit kolonda modifikasyon işleminde HTAB kırılma eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 8’den de görüldüğü gibi, zeolitin rejenerasyondan önceki ve sonraki HTAB modifikasyonlarında aynı şekilde kolonu terk etmelerine rağmen aralarında zaman farkı oluşmaktadır. Rejenerasyondan önceki HTAB modifikasyo-

nunda HTAB 30 uncu dakikadan sonra kolonu terk ederken C/Co değerine 300 üncü dakikada ulaşılmaktadır. Rejenerasyondan sonraki HTAB modifikasyonunda ise HTAB 20 inci dakikadan sonra kolonu terk ederken C/Co değerine 240 ıncı dakika civarında erişilmektedir. Deney sonuçlarından rejenerasyon işleminden sonraki HTAB modifikasyonunda HTAB’ın kolonu daha çabuk terk ettiği görülmektedir.

Şekil 9’da rejenerasyon öncesi ve sonrası renk giderim verimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 9. Rejenere edilmiş modifiye zeolit kolonda renk giderimi

pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 3 g/L NaOH ve 30 g/L NaCl çözeltisi ile rejenere edilen zeolitin, rejenerasyondan önceki ve sonraki kırılma noktaları Şekil 9’dan da görüldüğü gibi sırasıyla 132 BV ile 55 BV olarak 930 uncu ve 390 ıncı dakikada gerçekleşmiştir. Yukarıdaki sonuçlardan hiç rejenere edilmemiş orijinal zeolit ile rejenere edilen zeolitin boya giderim performansı kıyaslandığında orijinal zeolitin çok daha iyi olduğu görülmektedir.

Sonuçlar ve değerlendirme

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Zeolitin (klinoptilolit) adsorpsiyon kapasitesi, atıksu besleme debisine bağlı olarak belirli bir çalışma süresi sonunda azalmaktadır. Kırılma noktasında birim yatak hacmi başına geçen atıksu miktarı (BV=VF/VR) yaklaşık 100 BV’

lik bir çalışma süresi verimli kabul edilerek 1 g/L ile HTAB modifikasyon sonrası 0.025 L/dk atıksu besleme debisi için renk gideriminin başarılı olduğu görülmektedir.

- Modifikasyon çalışmalarında, zeolit yatağın ikinci defa modifikasyonunda daha az HTAB harcanmıştır. Bu durum rejenerasyon çalışmasında bir kısım HTAB'ın zeolit yatağa sökülmeden kaldığını göstermektedir.
- Renk giderim veriminde modifiye orjinal zeolit, rejenerasyon sonunda yeniden modifiye edilmiş zeolitten daha iyi performans göstermiştir.

Teşekkür

Çalışmalarımıza desteklerinden dolayı TÜBİTAK (105Y288 ÇAYDAG) ve İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J. ve Ahmad, M. N., (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Research*, **34**, 3,927-935.
- Al-Qodah, Z., (1998). Adsorption of methylene blue with diatomite, *Journal of Engineering Technology*, **17**, 9,129-137.
- Aktaş, Ö. ve Çecen, F., (2007). Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 769-777.
- Alaton, I. A., Balcıoğlu, I.A. ve Bahnemann, D. W., (2002). Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes, *Water Research*, **36**, 5, 1143-1154.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M. ve Çelik, M.S., (2003)a, The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **78**, 7, 725-732.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M. ve Çelik, M.S., (2003)b. Clay mineral batch process for color removal of textile wastewaters, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **38**, 10, 2251-2258.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M., ve Çelik, M.S., (2003)c. Adsorption of negatively- charged azo dyes onto surfactant – modified sepiolite,

Journal of Environmental Engineering ASCE, **129**, 8, 709-715.

- Asfour, H.M., Nassar, M.M., Fadali, O.A. ve El-Guendi, M. S., (1985). Color removal from textile effluents using hardwood saw dust as an adsorbent, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **35**, A,28-35.
- Benkli Y.E., Can M.F., Turan M. ve Çelik M.S., (2005). Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed bed reactors, *Water Research*, **39**, 2-3, 487-493.
- Blum, D. J. W., Suffet, I.H., Duguet, J. P., (1993). Estimating the activated carbon adsorption of organic chemicals in water, *Crit. Rev., Environmental Science & Technology*, **23**, 121-136.
- Buckley C.A., (1992). Membrane technology for the treatment of dye house effluents, *Water Science And Technology*, **25**, 203 - 9.
- Chern, J.M. ve Huang, S.N., (1998). Study of nonlinear wave propagation theory. 1.dye adsorption by activated carbon, *Industrial Chemical Research*, **37**, 253-257.
- Çelik, M. S., (1982). Precipitation/redissolution/ reprecipitation phenomenon in sulfonate– inorganics systems, *Ph.D. Thesis*, Columbia University, USA.
- Ersoy, B., (2000). Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Fakı, A., Çınar M., Turan, M., (2005)a. Sabit yataklı zeolit kolonda reaktif boyaların adsorpsiyon yoluyla giderilmesi: malzemenin etkisi”, *12. Ulusal Kil Sempozyumu*, 669-681, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye.
- Fakı, A., Turan, M., Çelik, M.S., (2005)b. Zeolit kolon reaktörde sulu çözeltilerden Everzol Yellow 3RS H/C boyarmaddesinin adsorpsiyonu, *VI. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, İTÜ, İstanbul, Türkiye. 459-468.
- Gupta, V.K., Sharma, S., Yadav, I.S. ve Mohan, D., (1998). Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of phenol and p-nitro phenol from wastewater, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **71**, 180-186.
- Gültekin, I. ve İnce, N. H., (2004). Degradation of reactive azo dyes by UV/H₂O₂: Impact of radical scavengers, *Journal of Environmental Science and Health-A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **39**, 4, 1069-1081.

- Haimur, N. ve Sayed, S., (1997). The adsorption kinetics of methylene blue dye on jift, *Dirsat, Natural and Engineering Sciences*, **24**, 2, 215-224.
- Huang, C.R. ve Shu, H.Y., (1995). The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formation of phenol in ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes, *Journal of Hazardous Material*, **41**, 47-64.
- İnce, N. H., Hasan, D. A., Ustun, B. ve Tezcanlı, G., (2002). Combinative dye bath treatment with activated carbon and UV/H₂O₂: a case study on Everzol Black-GSP (R), *Water Science and Technology*, **46**, 4-5, 51-58.
- Kabdaşlı, I., Ölmez, T. ve Tünay, O. (2002). Factors affecting colour removal from reactive dye bath by ozonation, *Water Science and Technology*, **45**, 12, 261-270.
- Koyuncu, I., Topacik D. ve Yuksel, E., (2003). Comparative evaluation of the results for the synthetic and actual reactive dye bath effluent treatment by nanofiltration membranes, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **38**, **10**, 2209-2218.
- McKay, G., (1981). Design models for adsorption system in wastewater treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **31**, 717-772.
- McKay, G., (1982). Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I:equilibrium and batch contact-time studies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **34**, A, 294-310.
- McKay, G., (1984). Two-resistance mass transfer models for the adsorption of dyestuffs from solutions using activated carbon, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **32**, 759-731.
- Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M. ve Rodrigues, A.E., (2001). Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, *Water Research*, **35**, 14, 3357-3366.
- Özdemir, Ö., Turan, M., Fakı, A., Çelik, M.S., Karadağ, D., (2006). Sabit yataklı zeolit kolonda gerçek tekstil atıksularından renk giderilmesi, *10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İTÜ, İstanbul, Türkiye, 191-199.
- Rytwo G., Nir, S., Crepsin M. ve Margulies L., (2000). Adsorption and interactions of methyl green with montmorillonite and sepiolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **222**, 12-19.
- William, A.R. ve Leonard, T.F., (1997). Water and salt reuse in the dye house, *Textile Chemist and Colorist*, **29**, 4, 10-19.
- Wu, G., Kaliadima, A., Her, Y. ve Matijevec, E., (1997). Adsorption of dyes on nanosize modified silica particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 193-222.
- Wu, J., Eitman, M. A. ve Law, S. E., (1998). Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater, *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, **12**, 3, 272-27.
- Yoo, E. S., Libra, J. ve Adrian, L., (2001). Mechanism of Decolorization of Azo Dyes in Anaerobic Mixed Culture, *Journal of Environmental Engineering*, **127**, 9, 844-84.