

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYAR MADDENİN
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
ÜRETİLEN FERRAT İLE GİDERİMİ

CANSU KARATEPE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYAR MADDENİN
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
ÜRETİLEN FERRAT İLE GİDERİMİ

CANSU KARATEPE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ANATOLY DIMOGLU

GEBZE
2015

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**REMOVAL OF DYE WITH FERRATE
PRODUCED BY ELECTROCHEMICAL
METHOD**

CANSU KARATEPE
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ANATOLY DIMOGLO

GEBZE
2015



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/06/2015 tarih ve 2015/38 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/06/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Cansu Karatepe'nin tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Prof.Dr.Anatoly DIMOGLU

ÜYE

:Doç.Dr.Mehmet Salim ÖNCEL

ÜYE

:Yrd.Doç.Dr.Tuba ÖZTÜRK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Atık suların arıtılmasında kullanılan çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Bu proseslerde kullanılan kimyasalların zararsız olması ve tehlikesiz ürünlere parçalanması gerekmektedir. Ferrat (VI) tuzlarının ucuz, çevre dostu güçlü bir oksidan olması, kolay elde edilebilmesi ve arıtımın pratikliği bu metodun avantajları arasındadır. Ferrat oksidant ve koagülant olarak iki işlevlidir ve birçok alanda da kullanılabilir. Bu nedenle ferrat sentezi birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Bu tezin ilk aşamasında ferratın (VI) elektrokimyasal yöntemle üretimi için optimum koşullar yapılan deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. İkinci aşamasında ise, elektrokimyasal yöntemle üretilen ferratın (VI) tekstil endüstrisinde kullanılan metilen mavisi boyar maddesinin giderilmesinde uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metilen Mavisi, Elektrokimyasal Metod, Ferrat.

SUMMARY

Numerous methods can be used for treatment of wastewaters. The agents to be added for pollutants removal have to be harmless and to decompose to innocuous species. Among the advantages of this method, ferrate (VI) salts are cheap, environmentally friendly, strong oxidant, easily obtained and practicality of treatment. Ferrate (VI) has dual-function as an oxidant and coagulant, and it can be used in several fields. Therefore, this interest has led many researchers to focus their attention on the synthesis of ferrate (VI). In the first stage of this thesis; the optimum conditions were determined by experimental studies for electrochemical production of ferrate (VI). In the second stage of the study, electrochemically produced ferrate (VI) was used for the treatment of methylene blue dye which is used in textile industry.

Key Words: Methylene Blue, Electrochemical Method, Ferrate.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansa başladığım süreçten itibaren bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Anatoly DIMOGLO'ya,

Tez çalışması sürecinde bana bilgi birikimiyle laboratuvarında ayrıca yardımcı olan araştırma görevlileri Özge TÜRKAY ve Sibel BARIŐI'ya,

Yüksek lisans boyunca yanımda olan meslektaşlarım Ayten KOCA ve Gülbahar ÖZGÜR'e,

Bugüne kadar maddi manevi desteğini esirgemeyen her an yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Boyar Maddeler	2
1.2. Boyar Madde Giderimi İçin Kullanılan Yöntemler	6
1.3. Tezin İçeriği	10
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ	12
3. MATERYAL ve METOD	25
3.1. Materyal	25
3.1.1. Kullanılan Kimyasal	25
3.1.2. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler	25
3.2. Metod	27
3.2.1. Elektrokimyasal Düzenek ve Ferrat Üretimi	27
3.2.2. Boyar Madde Çözeltilisinin Hazırlanması	30
3.2.3. Renk Ölçümü	30
3.2.4. KOİ Ölçümü	30
4. DENEYSEL BULGULAR	31
4.1. Ferrat Üretiminin İncelenmesi	31
4.2. Ferrat(VI) ile Boyar Madde Gideriminin İncelenmesi	36
4.2.1. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu Etkisi	36
4.2.2. Farklı Ferrat Dozunun Etkisi	43
4.2.3. pH Etkisi	44
4.3. Ferrat Üretim Maliyeti	50
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve SONUÇ	52

KAYNAKLAR

53

ÖZGEÇMİŞ

55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kisaltmalar</u>	
λ	: Dalga Boyu
€	: Euro
μm	: Mikrometre
A	: Akım
cm^2	: Santimetrekare
Co	: Başlangıç Konsantrasyon
C	: Son Konsantrasyon
E	: Potansiyel(Volt)
FAS	: Demiramonyumsülfat
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi
FeO_4^{2-}	: Ferrat
H_2SO_4	: Sülfirik Asit
inç	: 2,54 cm Uzunluğundaki Uzunluk Ölçü Birimi
kw	: Kilowatt
k	: Hız Sabiti
KOH	: Potasyumhidroksit
L	: Litre
LiOH	: Lityumhidroksit
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
M	: Molar
Max	: Maksimum
N	: Normalite
NaOH	: Sodyumhidroksit
NaCl	: Sodyumklorür
nm	: Nanometre
Pt- Co	: Renk Birimi
Rpm	: Devir/ Dakika
t	: Zaman

T	: Transmittance
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MB	: Methylene Blue
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Metilen mavi boyasının kimyasal yapısı.	11
2.1: Çözelti pH'ın biyosorpsiyona etkisi.	12
2.2: a) Başlangıç boyar madde derişimi ve temas süresinin 20 °C sıcaklıkta metilen mavisi giderimine etkisi, b) Başlangıç boyar madde derişimi ve temas süresinin 30 °C sıcaklıkta metilen mavisi giderimine etkisi, c) Başlangıç boyar madde derişimi ve temas süresinin 40 °C sıcaklıkta metilen mavisi giderimine etkisi.	13
2.3: Hypnum cupressiforme tarafından metilen mavisinin sorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneyler.	14
2.4: Ulothrixsp tarafından metilen mavisinin sorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneyler.	15
2.5: pH'a bağlı ferrat türleri.	17
2.6: Ferrat üretim düzeneği.	18
2.7: Çözelti konsantrasyonunu ferratın stabilitesine etkisi.	20
2.8: Sıcaklık faktörünün ferratın stabilitesine etkisi.	20
2.9: a) Farklı ferrat dozunun KOI ve BOI giderimi üzerine etkisi, b) Farklı ferrat dozunun TOC giderimi üzerine etkisi(pH 7).	21
2.10: Flurbiprofen'nin pH'a bağlı giderimi (120 mg/L ferrat).	22
2.11: TOK değerinin pH'a bağlı giderimi (120 mg/L ferrat).	22
2.12: Farklı ferrat dozu ile flurbiprofen giderim verimi (pH 4).	23
2.13: Farklı ferrat dozu ile TOK giderim verimi (flurbiprofen, pH 4).	23
3.1: 0.45 µm'lik filtre.	26
3.2: 0.45 µm'lik nylon membrane filtre.	26
3.3: Elektrot boyutları.	27
3.4: Laboratuvar ortamında ferrat üretimi.	28
3.5: Ferrat (VI) analizi için standart kalibrasyon eğrisi.	28
3.6: Ferratın (VI) farklı dalga boylarında UV spektrumu.	29
4.1: a) Ferrat oluşumu birinci safha (16 M, ilk 30 dakika), b) Ferrat oluşumu ikinci safha (16 M, ilk 1 saat).	31
4.2: Laboratuvar ortamında elde edilen ferrat.	32

4.3:	15M NaOH ortamında ferrat (VI) üretimi.	32
4.4:	16M NaOH ortamında ferrat (VI) üretimi.	33
4.5:	18M NaOH ortamında ferrat (VI) üretimi.	33
4.6:	20M NaOH ortamında ferrat (VI) üretimi.	34
4.7:	Akım yoğunluklarına göre ferrat (VI) üretimi.	35
4.8:	Farklı elektrolit konsantrasyonlarında elde edilen akım verimleri.	35
4.9:	Farklı elektrolit konsantrasyonlarında, uygulanan akımlara göre enerji tüketimleri.	36
4.10:	Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının giderim grafiği	37
4.11:	Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında C/Co değerlerinin zamana karşı değerleri.	37
4.12:	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 10, 20 ve 50 mg/L olan çözeltinin birinci derece kinetik grafiği.	38
4.13:	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 10, 20 ve 50 mg/L olan çözeltinin ikinci derece kinetik grafiği.	38
4.14:	Başlangıç konsantrasyonu 50, 20 ve 10 mg/L olan çözeltinin 35 dakika sonundaki renk ölçüm değerleri.	39
4.15:	a) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin 35 dakika sonraki görüntüsü, b) Başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L olan çözeltinin 35 dakika sonraki görüntüsü, c) Başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olan çözeltinin 35 dakika sonraki görüntüsü.	40
4.16:	Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan boyar madde çözeltisinin zamana karşı dalga boyu taraması.	41
4.17:	Metilen mavisi arıtım öncesi ve sonrası FTIR grafiği.	42
4.18:	Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan boyar madde çözeltisinin farklı ferrat dozları etkisinde zamana karşı C/Co değerleri.	43
4.19:	Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin farklı pH aralığında giderim yüzdesi.	44
4.20:	a) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin yavaş karıştırmadaki görüntüsü, b) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin 0.45'lik filtreden geçirildikten sonraki görüntüsü.	45
4.21:	a) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin 1 saat çökmesi sonrasındaki görüntüsü (pH 4), b) 1 saat çökmesi sonrasındaki	46

	görüntüsü (pH 7), c) 1 saat çökmesi sonrasındaki görüntüsü (pH 9).	
4.22:	Metilen mavisinin kendi görüntüsü.	46
4.23:	pH 4'deki numunenin görüntüsü.	47
4.24:	pH 7'deki numunenin görüntüsü.	47
4.25:	pH 9'deki numunenin görüntüsü.	48
4.26:	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin farklı ferrat dozlarında MB, renk ve KOI giderimi (pH 7).	49
4.27:	a) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin 59.5 mg/L ferrat eklenerek 1 saat çökmesi sonrasındaki görüntüsü, b) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin 11,9 mg/L ferrat eklenerek 1 saat çökmesi sonrasındaki görüntüsü (pH 7).	50

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartı(Pamuklu Tekstil ve Benzerleri).	1
2.1: Su ve Atık Su Arıtımında Kullanılan Çeşitli Oksidant/Dezenfektanların Redox Potansiyelleri.	16
4.1: Birinci ve İkinci Derece R ² Değerleri Karşılaştırma Tablosu.	39

1. GİRİŞ

Sanayi, su kirliliğinde en önemli rolü oynamaktadır. Sanayide kullanılan boyar maddeler; tekstil, boya, kağıt, otomotiv, kimya endüstrileri olmak üzere hemen hemen tüm endüstri ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tekstil endüstrisi de yüksek miktarda boyar madde içeren atık suları oluşturmakta olup toksik ve zehirleyici özelliktedir. 2011 yılında artan tekstil endüstriyle beraber su kirliliği kontrolü yönetmeliğine Tablo 1.1’de gösterilen renk parametresi eklenmiştir [1]. Günümüzde boyar maddelerin giderimi fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtımı gibi yöntemlerle gerçekleştirilmektedir [2].

Ancak tekstil endüstrisi atık sularında KOİ/BOİ oranı genellikle 3 - 4 arasında değiştiğinden bu atıksular biyolojik olarak zor ayrışmaktadır. Bu sebeple fiziko-kimyasal, biyolojik metotlar ve bunların kombinasyonları gibi atıksu arıtım metotları uygulanmaktadır [3].

Tablo 1.1: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartı(Pamuklu Tekstil ve Benzerleri).

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	250	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Renk (Ek satır:RG-24/4/2011-27914)	(Pt-Co)	280	260

1.1. Boyar Maddeler

Boyar maddeler, bitkisel kaynaklı doğal ve organik kimyasal hammaddelerden elde edilmiş sentetik boyar maddelerdir. Sentetik boyar maddeler ilk defa 1856'da kömür katranından üretilmiştir. Kömür katranından yapılmış sayısız boyarmadde bileşiği, şimdi doğal boyarmaddelerin yerine geçmiştir. Şu an tekstil boyama işlemlerinde sentetik boyarmaddeler kullanılmaktadır. Boyar maddeleri; renk, kullanım yeri, ticari ismi, kimyasal yapı, çözünürlük ve aplikasyon şekline göre olmak üzere çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür.

i) Boyar Maddenin Çözünürlük Özelliğine Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeler, suda çözünen ve suda çözünmeyen boyar madde olarak iki şekilde sınıflandırılır.

Suda çözünen boyarmaddeler: Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddelerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorlarsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesi tercih edilen yöntemdir.

Suda çözünen boyarmaddeler tuz teşkil eden grubun karakterine göre,

- Anyonik
- Katyonik
- Zwitter

olmak üzere üç gruptan oluşur.

Anyonik suda çözünen boyarmaddeler: Bu boyarmaddeler suda çözünen grup olarak en fazla sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), az olarak da karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Anyonun mezomerisinden dolayı, renk oluşumu meydana gelmektedir.

Katyonik suda çözünen boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin- NH_2) asitlerle tuz meydana getirmiş halde bulunur. Asit olarak organik asit veya anorganik (HCl) kullanılır.

Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Bu gruptaki maddelerin molekülündeki hem asidik hem de bazik karakterli gruplar bulunmaktadır. Boyama esnasında nötral veya bazik ortamda anyonik boyarmadde gibi hareket ederler.

Suda çözünmeyen boyarmaddeler: Tekstil endüstrisinde ve diğer sektörlerde kullanılan suda çözünmeyen boyarmaddeleri;

- Organik çözücüde çözünen boyar maddeler
- Substratta çözünenen boyar maddeler
- Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler
- Polikondenazyon boyar maddeler
- Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler
- Pigmentler

olarak çeşitli gruplara ayırabiliriz.

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Her çeşit organik çözücüde çözünen boyar maddeler bu sınıfa girmektedir. Sprey veya lak halinde uygulanabilir bu boyar maddelere solvent boyarmaddeleri de denilmektedir. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Substratta çözünen boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonları şeklinde dağılarak, en çok sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu gruba girer.

Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler: Elyafa uygulanabilmesi için çeşitli indirgenme maddeleri vasıtasıyla boyanın suda çözünebilir hale getirilmesi gerekir. Daha sonrasında elyaf içinde iken yükseltgenerek yeniden suda çözünmez hale getirilir. Kükürt ve küpe boyarmaddeleri bu sınıfta yer almaktadır.

Polikondenzasyon boyarmaddeler: Bu boyarmaddeler, elyaf üzerine uygulanırken ya da uygulandıktan sonra birbiri ile farklı moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluştururlar.

Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler: Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer.

Pigmentler: Pigmentler, elyafa ve başka substratlara karşı afinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıdaki maddelerdir. Bunlar süspansiyonlar şeklinde reçineler ve kuruyan yağlar içinde uygulanırlar [4].

ii) Boyama Özelliğine Göre Sınıflandırılması

• Reaktif Boyar Madde

Reaktif boyar maddeler, selüloz fiberlerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Bu boyalar, molekül boyutu ve kimyasal yapısı nedeniyle biyolojik indirgenmeye uğramazlar. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularında problem teşkil eden bileşikler olarak tanımlanmaktadır.

Reaktif boyar maddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli bir boyarmadde grubudur. Ayrıca çok fazla olmamakla beraber ipek, yün, deri ve naylon boyamada da kullanılmaktadır. Reaktif boyar maddelerin renkleri oldukça parlaktır ve bütün renk serisi bulunmaktadır [5]. Elyaf üzerinde gerçek kovalent bağ nedeniyle kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

• Direkt Boyar Madde

Direkt boyar maddeler, selüloz liflerini ve kısmen de protein liflerini boyayan boyar maddelerdir. Anyonik olup, çözücü grup olarak $-SO_3Na$ grubu içermektedirler. Asit ve direkt boyarmaddeler arasında yapı bakımından kesin bir ayırım yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdırlar. Suyu karşı dayanıklılığı sınırlı olan bu boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz ve yüne doğrudan doğruya çekilirler. Kimyasal bağ meydana getirmeksizin elyafın iç misellerinde depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyar maddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar [4].

• Küp Boyar Madde

Küp boyar maddeleri, suda çözünmeyen ve karbonil grubu içeren boyar maddeler olup boyama amacı için bazik ortamda indirgenmek suretiyle suda çözünür hale getirilerek boyama yapılır [5]. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale

getirilir. Sodyum ditiyonit indirgeme aracı olarak, hava oksijeni ise oksidasyonda kullanılır.

Boyarmadde molekülündeki keto grubu indirgeme sonucu enol grubana dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyar maddeler gibi elyaf afinitesi yüksektir. Doğal kökenli indigo eskiden beri kullanılmakta ve bilinmektedir [4].

- İnkişaf Boyar Madde

İnkişaf boyar maddeleri, suda çözünen iki komponentin (Naftolat ve Diazonyum tuzu) lif üzerinde birleşmesiyle oluşan azo boyar maddeleridir. Komponentlerin her biri yalnız baslarına suda çözünürlerken lif üzerinde birleştiklerinde suda çözünmez hale gelmektedirler.

- Kükürt Boyar Madde

Kükürt boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup boyama amacı için bazik ortamda Na_2S ile indirgenerek suda çözünür hale getirilir. İndirgenmiş haliyle boyama yapıldıktan sonra oksitlenek tekrar çözünmez hale getirilmektedir. Fiyatlarının ucuz olması, haslıklarının iyi olması nedeniyle pamuk boyamacılığında çok kullanılan bir boyar madde grubudur. Ancak renkleri mattır [5].

- Asit ve Bazik Boyar Madde

Asit boyar maddeler molekülde bir veya birden fazla $-\text{SO}_3\text{H}$ sulfonik asit grubu veya $-\text{COOH}$ karboksilik asit grubu içermektedirler. Bu boyar maddeler öncelikle ipek, yün, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile deri, kağıt ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyar maddelere asit boyar maddeler isminin verilmesinin nedeni boyamanın asit banyolarında yapılması ve hemen hepsinin organik asitlerinin tuzları oluşudur [4].

Asit boyar maddeleri anyonik boyar maddeler grubundandır. Bazik boyar maddeler ise pozitif yük taşıyıcı olarak S ve N atomu içerir. Orlon boyamada kullanılır. Genellikle tannik asit ve asetik asit ile $80-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de boyama yapılır [6].

- Metal Kompleks Boyar Madde

Metal kompleks boyar maddeler, belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Azo grubu kompleks oluşumunda rol oynamaktadır. Metal katyonu olarak Cr, Co, Cu ve Ni iyonları kullanılır [4].

- Mordan Boyar Madde

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamı taşır. Birçok doğal ve sentetik boyar madde bu sınıftadır. Mordan boyar maddeler, metal iyonları (genellikle krom) ile iç kompleks oluşturabilen asit boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler bir yandan asit boyar maddelerinde olduğu gibi elektrostatik çekim kuvvetleri ile diğer yandan metal iyonları vasıtasıyla koordinatif olarak protein liflerine bağlandığından, elde edilen boyamaların yas ve ışık haslıkları yüksektir. Günümüzde yalnız yün boyamada krom tuzları önem taşır.

- Dispersiyon Boyar Madde

Dispersiyon boyar maddeleri, suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedirler.

- Pigment Boyar Madde

Pigment boyar maddeler, Pigment boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup liflere karşı herhangi bir afinitesi de yoktur [5].

1.2. Boyar Madde Giderimi İçin Kullanılan Yöntemler

- Biyolojik Arıtma

Yaygın olarak endüstriyel atık suların arıtılmasında kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri tekstil endüstrisi için kullanıldığında birçok boya bileşiği inert kalmakta ya da biyolojik olarak çok zor indirgenebilmektedir. Bazik ve direkt boyar maddeleri gibi suda çözünen boya atıklarının olması halinde biyolojik olarak mikroorganizmalar bu tür bileşikleri indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını

adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve boyar madde giderimi sağlanabilmektedir.

Aneorobik arıtımda ise birinci aşamada asidojenik bakteriler tarafından yağlar, karbonhidratlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürülür. Bu fermantasyon ürünleri asetojenik bakteri tarafından daha sonra kullanılır ve karbon dioksit, asetat ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son aşamada da metanojenik bakteriler karbondioksiti metana indirgerler. Anaerobik parçalanma testlerinde karbondioksit ve metan içeren biyogaz, parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılmaktadır. Boyar maddelerle yapılan anaerobik arıtım çalışmaları, aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Aerobik proseslerle çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların arıtılabilirliğinin mümkün olmaması, anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Bu nedenle renk gideriminin gerçekleşebilmesi için anaerobik arıtımda ek karbon kaynağına gereksinim vardır. İlave karbon karbondioksit ve metana dönüştürülerek elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlarda elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı indirgemektedir. Bu şekilde azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta anaerobik olarak parçalanmakta ve renk giderilmektedir. Bu sebeple atık sudan renk gidermek için ilk aşama azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır.

Bir diğer biyolojik arıtım metodu da biyosorpsiyondur. Mikrobiyal kütle tarafından kimyasal maddelerin adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak adlandırılır. Mantarlar, ölü bakteriler ve maya boyar madde içeren atık suların arıtılmasında kullanılmaktadır. Tekstil boyalarının kimyası farklılık gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimleri boyanın ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu sebeple mikroorganizmanın cinsine ve kullanılan boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur [2].

- Fiziksel Yöntemler

Tekstil atık sularında fiziksel arıtım metotları ise adsorpsiyon, membran filtrasyon ve iyon değiştiricilerdir.

İyon değiştiriciler, katyon değiştirici ve anyon değiştirici olarak iki gruba ayrılır. Bir katyon değiştirici sudan katyonları alırken kendi bünyesinde olan hidrojen

iyonları suya verir. Bunun tam tersi olarak bir anyon değiştirici de suda bulunan çözünmüş haldeki anyonları almak için kendi bünyesindeki hidroksil iyonlarını suya verir. Sonuçta, iyon değiştiriciler aktivitelerini kaybederler. Yeniden kullanılmaları için bir asit veya bir bazla rejenere edilmeleri gerekir [6]. İyon değiştiricilerin boya içeren atık suların arıtımında uygulanması yaygın değildir. Bunun sebebi, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesi ve yöntemin maliyetidir.

Membran fitrasyonla arıtımın diğer yöntemlere göre en önemli avantajı sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dayanıklı olmasıdır. Yapılan araştırmalarda membran fitrasyon ile tekstil endüstrisinde çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Membranın tıkanma olasılığı, maliyetinin yüksek olması ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [2]. Mekanik ayırma proseslerinde ve klasik fitrasyon ile sadece 1-10 µm çapındaki tenecikleri sıvıdan ayırır. Sıvıdaki tanecik çaplarının küçük olması halinde mikrofitrasyon, ultrafitrasyon ve ters osmoz olarak adlandırılan membran ayırma sistemleri kullanılmaktadır [6].

Adsorpsiyon metodunda kullanılan aktif karbonla renk giderimi özellikle mordant, asit ve katyonik boyalar için etkiliyken; reaktif, pigment, direkt ve dispers boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı atık suyun karakteristiğine ve kullanılan karbonun tipine ve bağlıdır. Tekrar kullanım ve rejenerasyon performansta azalmaya sebep olurken bu dezavantaj fazla miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilmektedir. Fakat aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorpsiyon prosesi, sıcaklık, pH, adsorbanın yüzey alanı, boya/sorbent etkileşimi, temas süresi ve tanecik büyüklüğü gibi birçok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

- Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemlerle tekstil atık sularının arıtılması uzun senelerden beri en çok ilgi gören araştırma konusu ve yöntem olmuştur. Bunun en büyük sebebi kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kolayca tolere edilebilir olmasıdır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan en yaygın kimyasal yöntemler oksidasyon, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıttır.

Ozonla arıtım ise, 1970'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile önemli boyutlarda boyar madde giderimi gerçekleştirilmektedir. Boyanın cinsine göre ozonlama sonucunda elde edilen renk giderimi değişiklik göstermektedir. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atık sularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferi boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamaktır. Yarı ömrünün (tipik olarak 20 dakika) kısa oluşu ozonlamanın en büyük dezavantajından biridir. Alkali ortamda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH'ı dikkatle takip edilmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı yüksek maliyeti ve kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliğidir [2].

Floklaştırma ve çöktürme yönteminde atık suya katılan kimyasal maddelerle meydana gelen floklaşma ile çözülmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. Suyu kimyasal maddeler ilave edilerek (koagülantlar) çökelme özelliği iyi olmayan çok ince süspansiyon madde veya kolloidlerin daha iyi çökebilen yapılara dönüştürülmesi işlemi kimyasal koagülasyon olarak bilinmektedir [6]. $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ ve kireç en çok kullanılan kimyasallar arasında yer almaktadır. Arıtım maliyetinin önemli bir kısmını meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi oluşturmaktadır.

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu ($NaOCl$) klorlu bileşiklerle gerçekleştirilmektedir. Bu metotta, boya molekülünün amino grubuna Cl^+ etki eder ve bu şekilde azo bağı kırılır. Boyar madde giderimi, klor konsantrasyonundaki artışla birlikte artar. Direkt ve asit boyaların sodyum hipoklorit ile renk gideriminden tatmin edici sonuçlar elde edilmektedir. Alıcı ortamdaki istenmeyen etkisinden dolayı son yıllarda klor kullanımı boyar madde giderimi için azalmıştır.

H_2O_2 - $Fe(II)$ tuzları ile artımda, fenton ayırıcı ($Fe(II)$ tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atık suların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur. Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar.

Fotokimyasal yöntem ise hidrojen peroksit varlığında boya moleküllerini UV radyasyonu ile H_2O ve CO_2 'ye dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Hidrojen peroksit UV ışığında

aktive olarak iki hidroksil radikaline parçalanır. Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Boyar maddenin giderim hızı, boyar maddenin yapısına, pH'a ve UV radyasyonunun şiddetine bağlıdır.

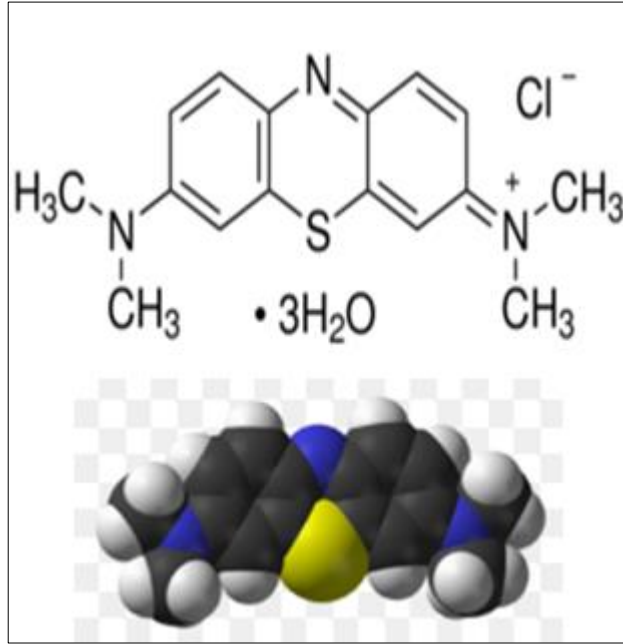
Elektrokimyasal arıtım ise; reaktör içerisinde katot, anot, iletken elektrolit ve bunların bağlı olduğu güç kaynağından oluşmaktadır. Anotta yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu arttırırken katotta ise yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar. Bu yöntem boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından bazı önemli avantajlara sahiptir. Örneği, çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça ekonomik ve etkili boya giderimi gerçekleşir, dirençli kirleticilerin parçalanmasında ve renk giderilmesinde yüksek verim elde edilir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemde arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksite okside olmaktadır. Diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle burada kullanılan elektrik maliyeti kıyaslanabilir niteliktedir.

Formaldehit ve glikolurilden oluşan bir polimer olan Cucurbituril, şeklinin Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. Yapılan çalışmalarda bu bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Aromatik bileşiklerle cucurbiturilin kompleks oluşturduğu ve reaktif boyaların adsorbsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir [2].

1.3. Tezin İçeriği

Tekstil atık suların arıtılmasında kullanılan çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Bu proseslerde kullanılan kimyasalların zararsız olması ve tehlikesiz ürünlere parçalanması gerekmektedir. Bu tezin ilk aşamasında çevre dostu olan ferratin (VI) elektrokimyasal yöntemle üretimi için optimum koşullar yapılan deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. İkinci aşamasında ise, elektrokimyasal yöntemle üretilen ferratin (VI) tekstil endüstrisinde kullanılan metilen mavisi boyar maddesinin giderilmesinde uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

Metilen mavisi; kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ve molekül ağırlığı 373.9 g/mol-L olan katyonik bir boyadır. Şekil 1.1’de metilen mavi boyasının kimyasal yapısı verilmiştir. Yeşilimsi mavi renkte kokusuz bir boyar madde olup, renkli bir katyon ile renksiz bir anyondan ibarettir [7]. Pozitif yük taşıyıcı olarak S ve N atomu içermektedir.

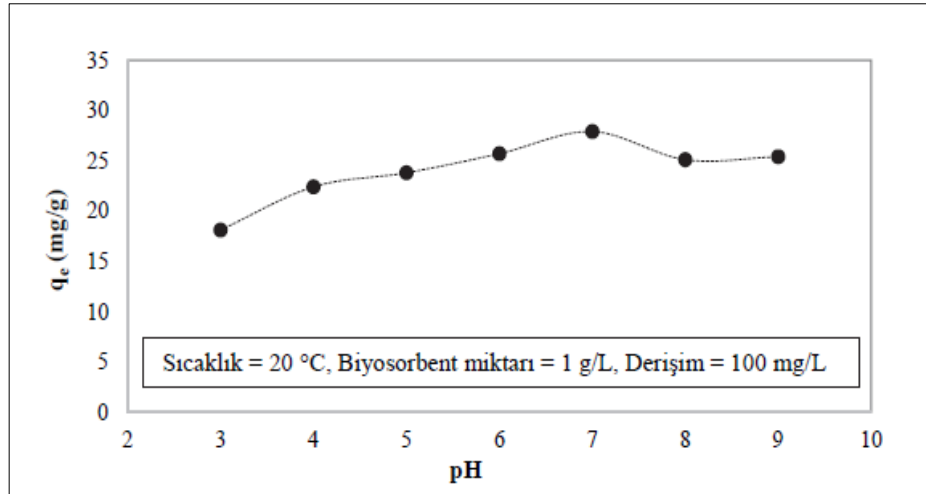


Şekil 1.1: Metilen mavi boyasının kimyasal yapısı.

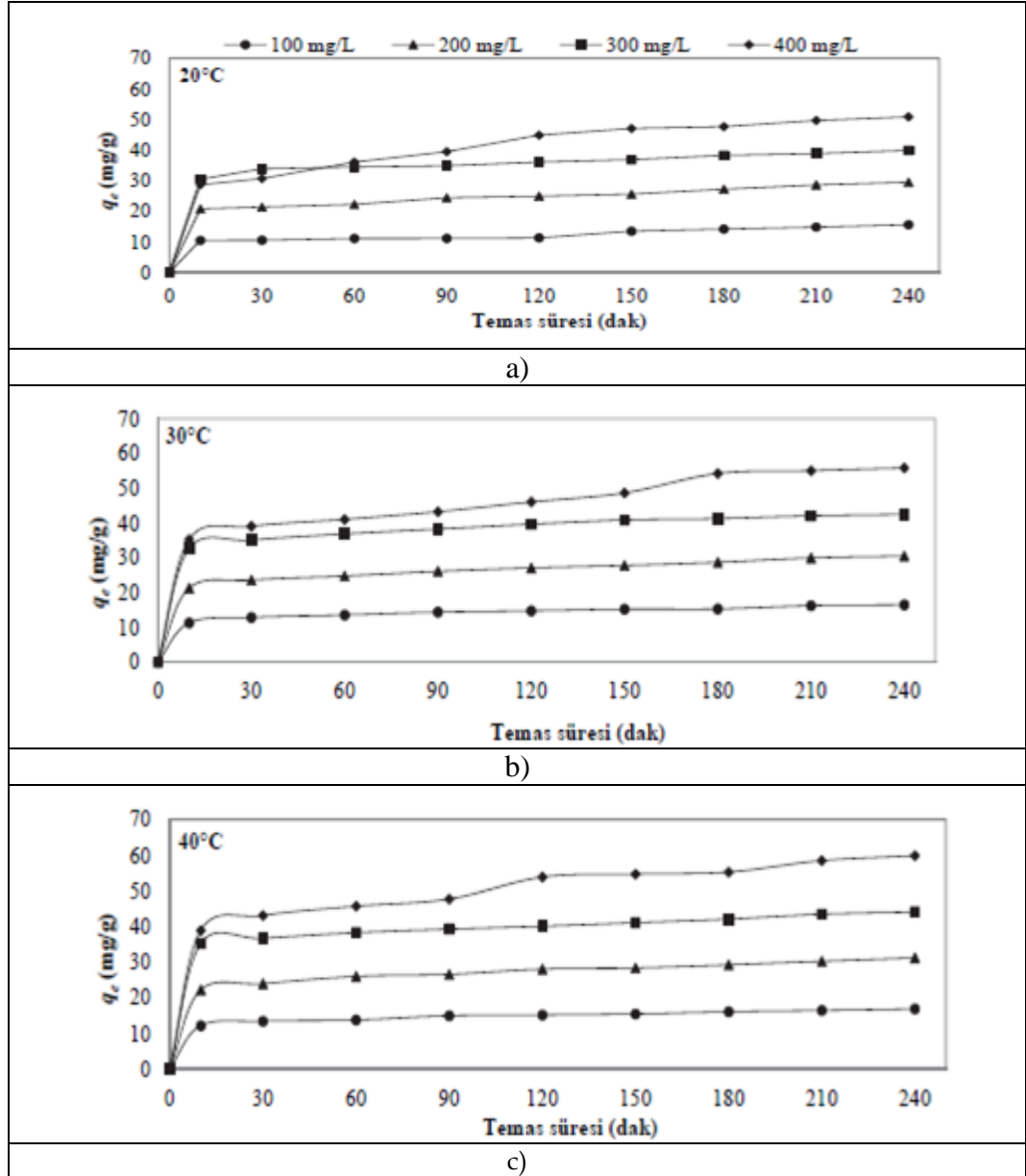
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

Literatürde birçok tekstil atık sularının giderimi için elektrokoagüasyon, membran filtre, ozonlama, kimyasal yardımıyla koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon gibi yöntemlerinin uygulandığı örneklerle görülmektedir [2].

Boyar maddelerden MB giderimi üzerine, literatürde nohut samanı, atık patates kabuğu kullanılarak giderim çalışmalarının yapıldığı görülmektedir [8], [9]. Şekil 2.1'de nohut samanı ile yapılan çalışmada düşük çözelti pH'larında, H⁺ iyonlarının katı yüzeyine tutunma eğiliminde olmalarından dolayı, metilen mavisinin biyosorbent tarafından tutunma verimi olumsuz yönde etkilendiği görülmüştür.



Şekil 2.1: Çözelti pH'ın biyosorpsiyona etkisi.



Şekil 2.2: a) Başlangıç boyar madde derişimi ve temas süresinin 20 °C sıcaklıkta metilen mavisi giderimine etkisi, b) Başlangıç boyar madde derişimi ve temas süresinin 30 °C sıcaklıkta metilen mavisi giderimine etkisi, c) Başlangıç boyar madde derişimi ve temas süresinin 40 °C sıcaklıkta metilen mavisi giderimine etkisi).

Şekil 2.2'deki deneysel sonuçlara göre, artan sıcaklıkla birlikte boyar madde gideriminin de arttığı saptanmıştır. Metilen mavisi moleküllerinin hareket kabiliyeti sıcaklıkla artmış ve bu durum, boyar maddenin biyosorbent üzerine daha rahat tutunmasına neden olmuştur. Temas süresi de boyar madde iyonlarının katı parçacıklar üzerine tutunabilmeleri için ve bu işlemin tam kapasite ile gerçekleştirilebilmesi açısından bir diğer önemli parametredir. Çözeltideki metilen mavisinin (pH 7, Biyosorbent miktarı 5 g/L) büyük bir bölümünün ilk 30 dakika

içerisinde giderildiği ve sistemin 180 dakikalık temas süresi sonunda, boyar madde açısından belli bir doyumluğa ulaşarak, dengeye yaklaştığı tespit edilmiştir [8].

Bir başka araştırmada da, yosun türü olan *Hypnum cupressiforme* ve alg türü olan *Ulothrixsp* kullanılmıştır.

Toplanan karayosunları ve alg destile su ile yıkanarak 100°C'lik etüvde 5-6 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra biyokütle örnekleri 180-425 µm boyutunda elekten geçirilmiştir. Biyosorbentin yüzey alanı *Hypnum cupressiforme*'nin 0.625 m²/g ve *Ulothrixsp*'in 0.423 m²/g olarak belirlenmiştir. *Hypnum cupressiforme* tarafından metilen mavisinin sorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlara göre Şekil 2.3'de denge adsorpsiyonuna erişim süresinin uzun olduğu görülmektedir [10]. Şekil 2.4'de *Ulothrixsp*'in sorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

C ₀ (mg/L)	25	50	75	100	125	150	175	200
Süre (dakika)	q (mg/g)							
120	12,492	24,730	36,930	49,070	61,032	72,725	84,566	96,333
240	12,344	24,700	36,990	49,190	61,298	73,407	85,211	97,154
900	12,344	24,820	37,180	49,490	61,696	73,875	86,043	97,991
1440	12,455	24,920	37,280	49,610	61,843	74,092	86,294	98,271

*Sıcaklık:293 K, Karıştırma hızı:150 dk⁻¹, pH=6.5, Katı/sıvı oranı: 0,2g/100 mL)

Şekil 2.3: *Hypnum cupressiforme* tarafından metilen mavisinin sorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneyler.

C ₀ (mg/L)	25	50	75	100	125	150	175	200
Süre (dakika)	q (mg/g)							
0	0,00	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00
30	10,996	22,917	34,402	47,869	60,233	72,479	84,654	97,036
60	11,121	23,076	34,979	47,143	59,433	71,871	84,157	96,591
180	11,130	23,216	35,155	47,000	58,980	71,432	83,859	96,311
960	11,165	22,932	35,030	46,860	59,341	71,804	84,227	96,639

*Sıcaklık: 293 K, Karıştırma hızı: 150 dk⁻¹, pH=6.4, Katı/sıvı oranı: 0,2g/100 mL

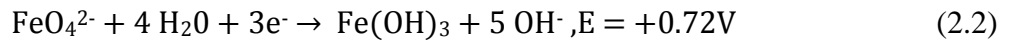
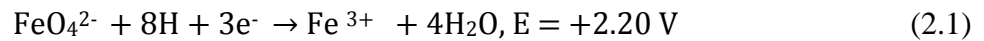
Şekil 2.4: Ulothrixsp tarafından metilen mavisinin sorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneyler.

Tekstil endüstrisi atık suyundan boyar madde giderimi üzerine çevre dostu ve ekonomik alternatiflerin araştırılması, arıtma seçeneklerinin ortaya konulması büyük önem taşımaktadır [11].

Literatürde ferrat ile atık su arıtımı, dezenfeksiyon, koku giderimi gibi çalışmaların yapıldığı görülmüştür [12]. Fakat ferrat ile boyar madde giderimi ile ilgili pek fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle boyar maddenin ferrat ile giderim çalışması büyük önem arz etmektedir.

Moleküler formülü FeO₄²⁻ olan ferratın (VI) çevre dostu olduğu bilinmekte ve organik ve inorganik kirleticiler üzerine yapılan çalışmalarda ferratın çok iyi oksidant/ dezenfektant ve non toksik koagülant olduğu kanıtlanmıştır.

Ferratın asidik ve bazik ortamdaki E değerleri sırasıyla eşitlik (2.1) ve eşitlik (2.2)'de gösterilmiştir [13].



Tablo 2.1'de su ve atık su arıtımında kullanılan çeşitli oksidant/ dezenfektanların redox potansiyelleri verilmektedir.

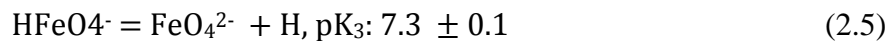
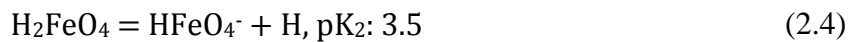
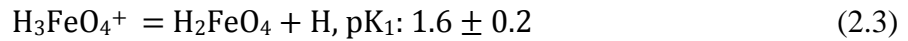
Asidik koşullar altında ferratın redoks potansiyeli ozondan daha fazladır. Ayrıca oksidasyon/dezenfeksiyon prosesi boyunca ferrat (VI) iyonları Fe(III)

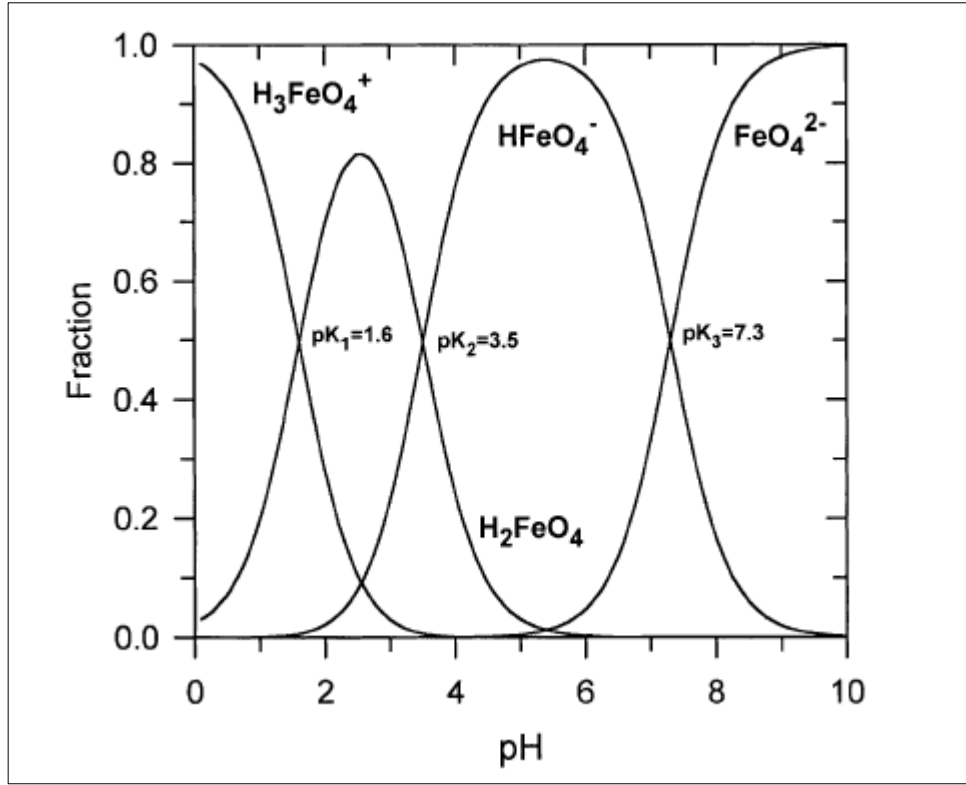
iyonları üretmekte ve bu da demir hidroksit oluşumuyla sonuçlanmaktadır ve bu, aynı anda koagülasyonu da sağlamaktadır [12].

Tablo 2.1: Su ve Atık Su Arıtımında Kullanılan Çeşitli Oksidant/Dezenfektanların Redox Potansiyelleri.

Dezenfektan/oksidant	Reaksiyon	E ⁰ (V)
Klor	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.841
Hipoklorit	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.482
Klordioksit	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0.954
Perklorat	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.389
Ozon	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.076
Hidrojenperoksit	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
Çözünmüş oksijen	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
Permanganat	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
Ferrat (VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}^-$	2.200

Ortamın pH değerine göre H_3FeO_4^+ , H_2FeO_4 , HFeO_4^- ve FeO_4^{2-} olmak üzere farklı ferrat türü bulunmaktadır. pH'a göre türleri Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Nötral ve alkali pH'da HFeO_4^- ve FeO_4^{2-} türleri baskındır. FeO_4^{2-} , H_2FeO_4 ve HFeO_4^- 'e göre daha stabildir. Eşitlik (2.3), (2.4) ve (2.5)'te pK değerleri verilmiştir [14].

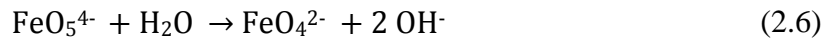




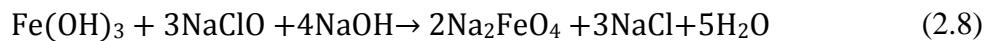
Şekil 2.5: pH'a bağlı ferrat türleri.

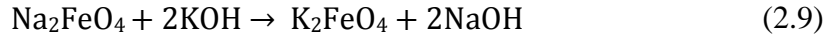
Ferrat kuru oksidasyon, ıslak oksidasyon ve elektrokimyasal olarak 3 metot ile üretilir[12].

Kuru oksidasyon, ferrat üretiminde bilinen en eski metot olmakla birlikte tehlikeli ve zor bir prosestir. 350-370 °C derecede ferric oxide ve potasyum peroksit karışımının kalsinasyonu ile FeO₅⁴⁻ elde edilir. FeO₅⁴⁻ ise suda çözündüğünde, FeO₄²⁻ formuna dönüşmektedir.

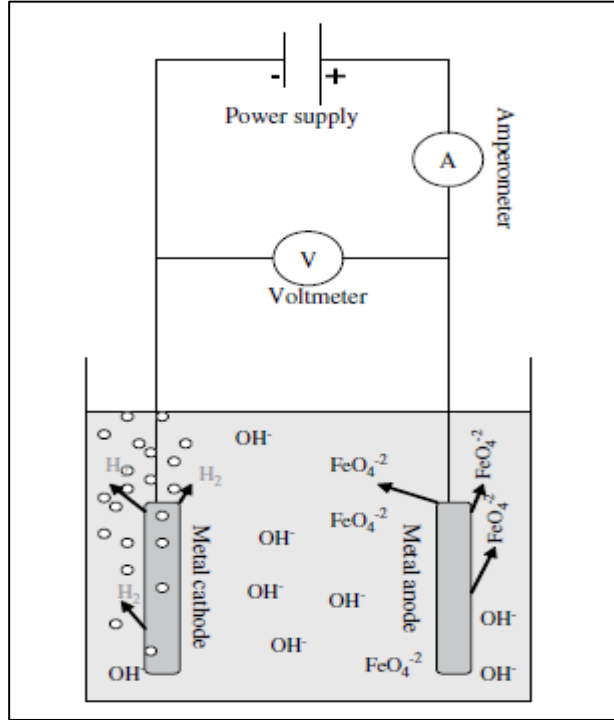


Islak oksidasyon metodunda ise sodyum hidroksit varlığında, sodyum hipoklorit ile demir (III) hidroksitin reaksiyonu ile sodyum ferrat elde edilir. Potasyum hidroksitin eklenmesiyle potasyum ferrat çökelir. Islak oksidasyon yöntemindeki reaksiyonlar sırasıyla eşitlik (2.7), (2.8) ve (2.9)'da gösterilmiştir.





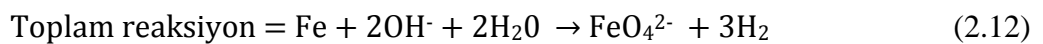
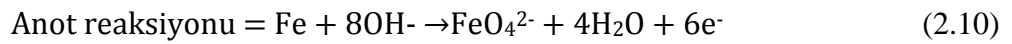
Elektrokimyasal ferrat (VI) üretim prosesi ise genellikle kuvvetli alkali solüsyon içeren elektroliz hücresinde bulunan bir kurban anot içerir ve elektrik akımıyla demir, demir +6'ya oksitlenir ve katotta hidrojen gazı açığa çıkar [13], [15]. Elektrokimyasal sentezlenmiş ferrat üretim düzeneği Şekil 2.6'da gösterilmiştir [13].

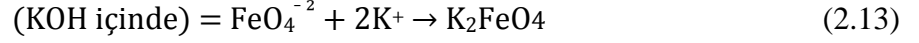


Şekil 2.6: Ferrat üretim düzeneği.

NaOH ferratın elektrokimyasal hazırlanmasında en çok kullanılan kimyasal olsa da, potasyumhidroksit(KOH), lityumhidroksit(LiOH), sezyumhidroksit, baryumhidroksit seçilebilir [13].

Elektrokimyasal metotla ferrat (VI) tuzları hazırlama temel prensibi eşitlik (2.10), (2.11), (2.12) ve (2.13)'da gösterilmiştir.





Ferrat (VI) üretim verimini akım yoğunluğu, anot kompozisyonu ve tipi, elektrolit konsantrasyonu da etkilemektedir [12], [16].

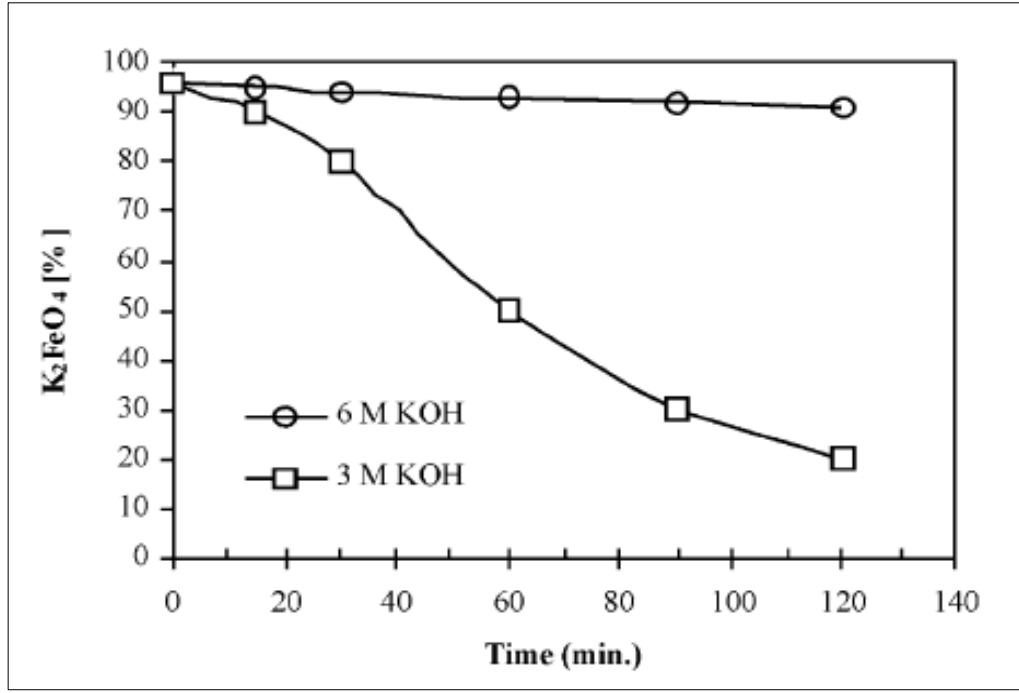
Bununla birlikte ferrat üretimi teknolojisinin su ve atık su arıtımı üzerine bazı zorlukları vardır. Ferrat (VI) çözeltisi genellikle stabil yani kararlı değildir ve eşitlik (2.14)'e göre oda sıcaklığında Fe (VI), Fe (III) e indirgenir.



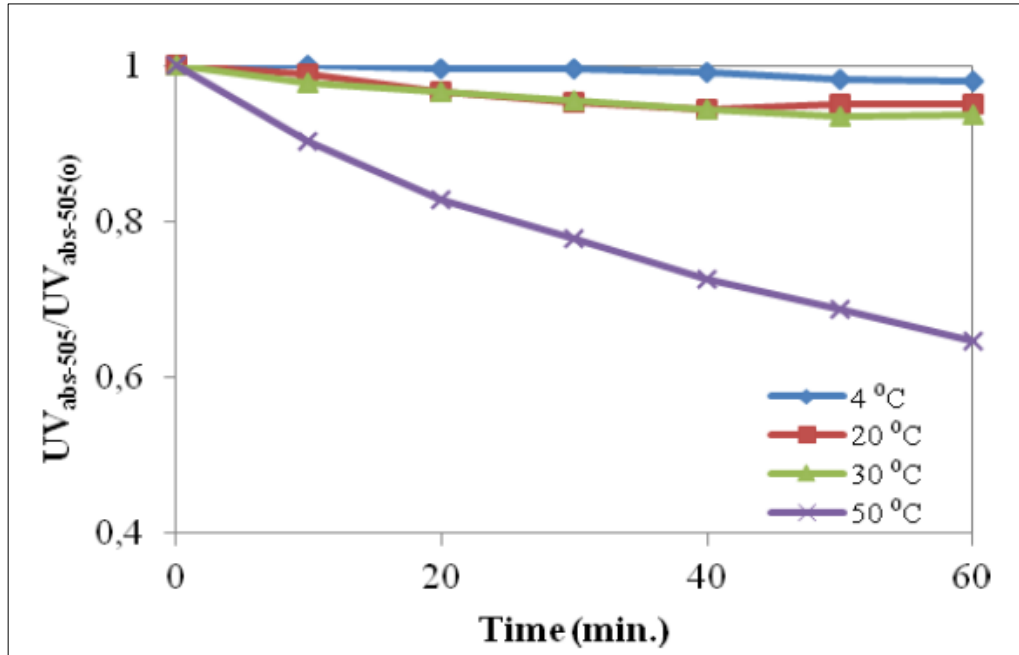
Bu istikrarsızlık hazırlanan çözelti konsantrasyonunun ve pH değerinin artırılması ile geciktirilebilir ama durdurulamaz. Bu nedenle çözelti sonradan kullanılmak üzere depolanamaz. Stabilite problemini çözmek için ideal yaklaşım ferratı yerinde üretmek ve direk atık su arıtımı üzerine kullanılmasıdır [13].

Ferratın stabilitesi ile ilgili çözelti konsantrasyonunun etkisini görmek için yapılan bir çalışmada (25 °C) 2 saatlik periyot süresince 0,01 M (K₂FeO₄) ferratın, 3 M KOH içinde yaklaşık yüzde 80 oranında, 6 M KOH içinde ise yüzde 10 oranında bozunduğu Şekil 2.7'de görülmektedir [12].

Sıcaklık faktörünün etkisini görmek için (Şekil 2.8) yapılan başka bir çalışmada ise 20 M çözelti ortamında ve 1,47 mA /cm² akım yoğunluğunda (elektroliz süresi 1,5 saat) 1,65 mM olarak elde edilen ferratın, ortam sıcaklığın 50 °C olmasıyla bozunduğu görülmektedir [17].



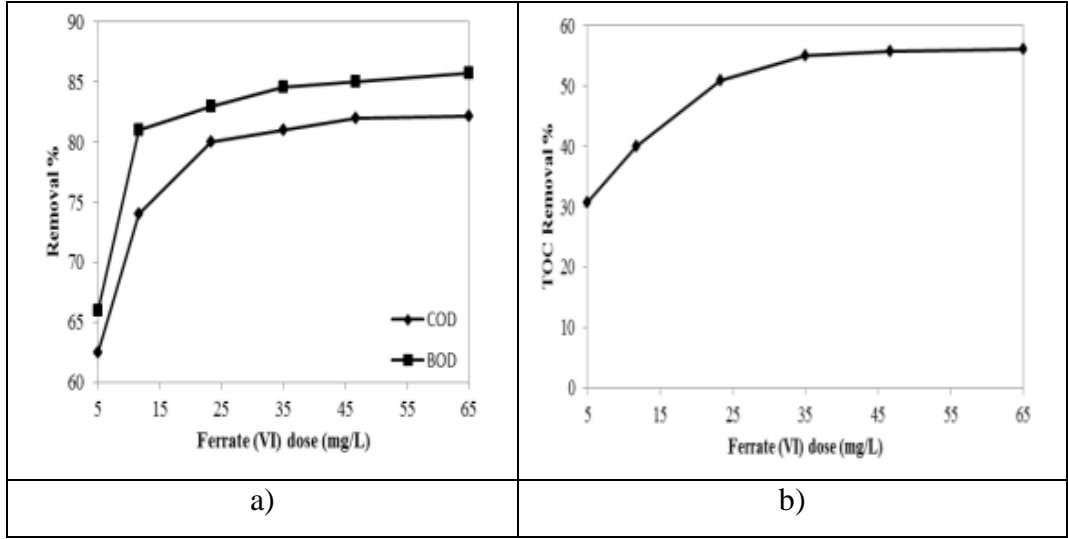
Şekil 2.7: Çözelti konsantrasyonunu ferratin stabilitesine etkisi.



Şekil 2.8: Sıcaklık faktörünün ferratin stabilitesine etkisi.

Başlangıç karakterizasyonu KOI: 270 mg/L, BOI: 120 mg/L, TOK: 42.2 mg/L olan evsel gri suyun ferrat ile farklı dozlarda arıtım çalışması yapıldığında Şekil 2.9 elde edilmiştir. Ferrat dozunun artmasıyla giderim veriminin arttığı her üç parametre

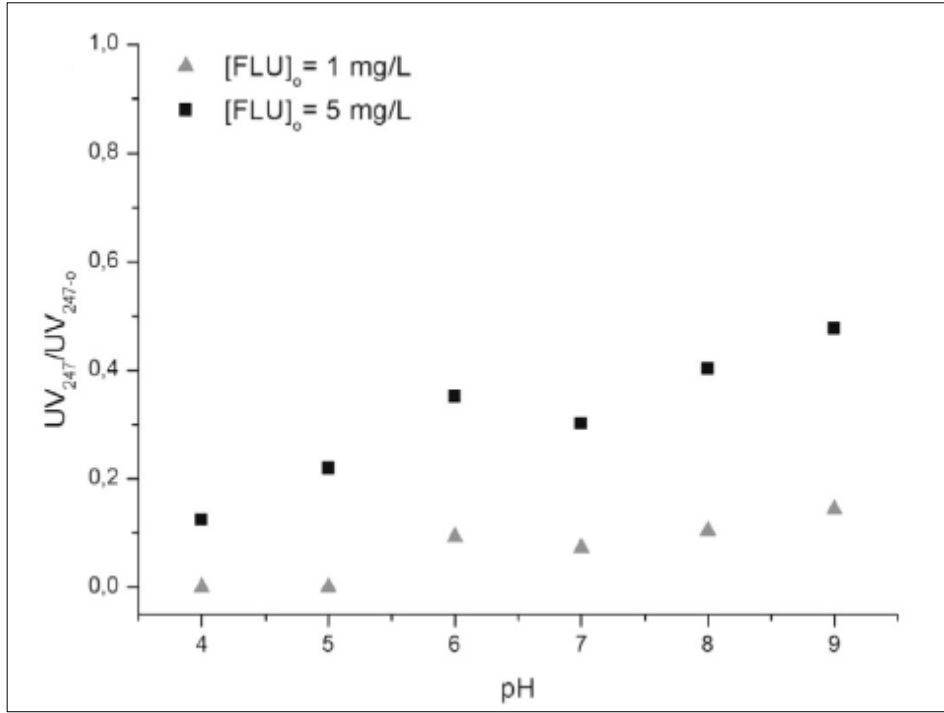
için de 35 mg/L ferrat dozunun yeterli olduğu görülmüştür. 5mg/L'lik düşük dozda dahi KOİ ve BOİ'nin yüzde 60- 65 oranında giderim gerçekleşmiştir [18].



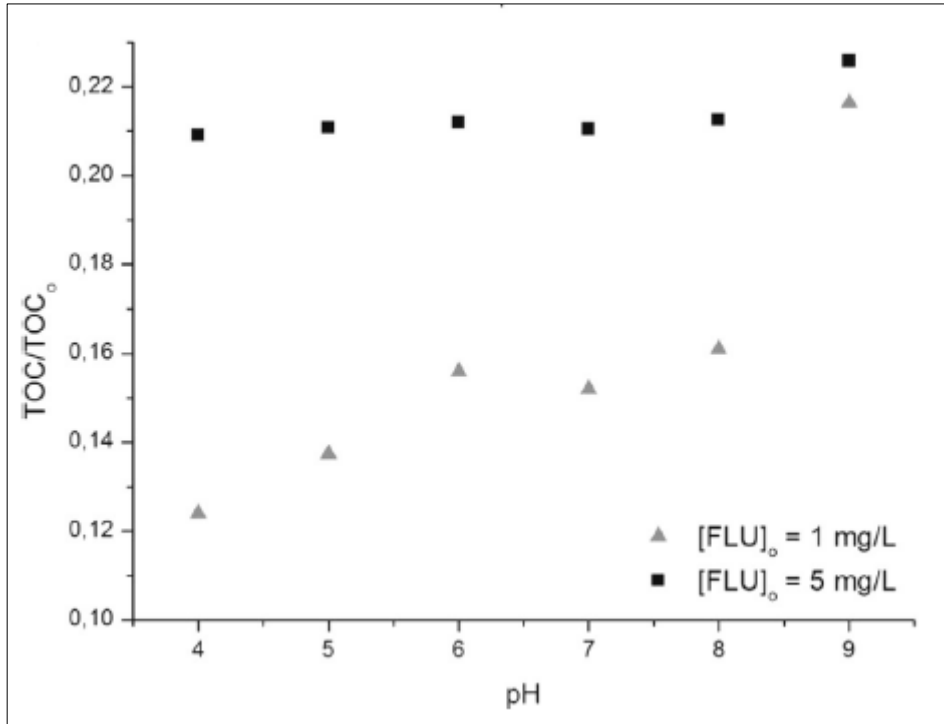
Şekil 2.9: a) Farklı ferrat dozunun KOI ve BOI giderimi üzerine etkisi, b) Farklı ferrat dozunun TOC giderimi üzerine etkisi (pH 7).

Bir diğer araştırmada da birçok ilaç içeriğinde bulunan flurbiprofenin ferrat ile giderilmesi araştırılmıştır [19]. Yüksek kirlilik içeren ilaç atık suların arıtılması zor ve pahalı bir süreçtir. Bilindiği üzere ilaçların içeriğinde bulunan birçok bileşiğin biyolojik olarak ayrıştırılması zordur. Bu nedenle ferratın flurbiprofen giderimi üzerine çalışma planlanmıştır.

Ferrat eklendikten sonra pH değerleri 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 olarak ayarlanarak 1 dakika 400 rpm'de hızlı karıştırma, 10 dakika da 40 rpm'de yavaş karıştırma gerçekleştirilerek bir saat çökmesi için beklenmiştir. Çökeltim süresi sonunda numuneler 0.45 µm'lik nylon membrane filtreden geçirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Ortam pH'sının etkisini görmek için yapılan çalışmada (120 mg/L ferrat dozunda) en iyi verimin pH 4'te elde edildiği görülmüştür (Şekil 2.10 ve Şekil 2.11).



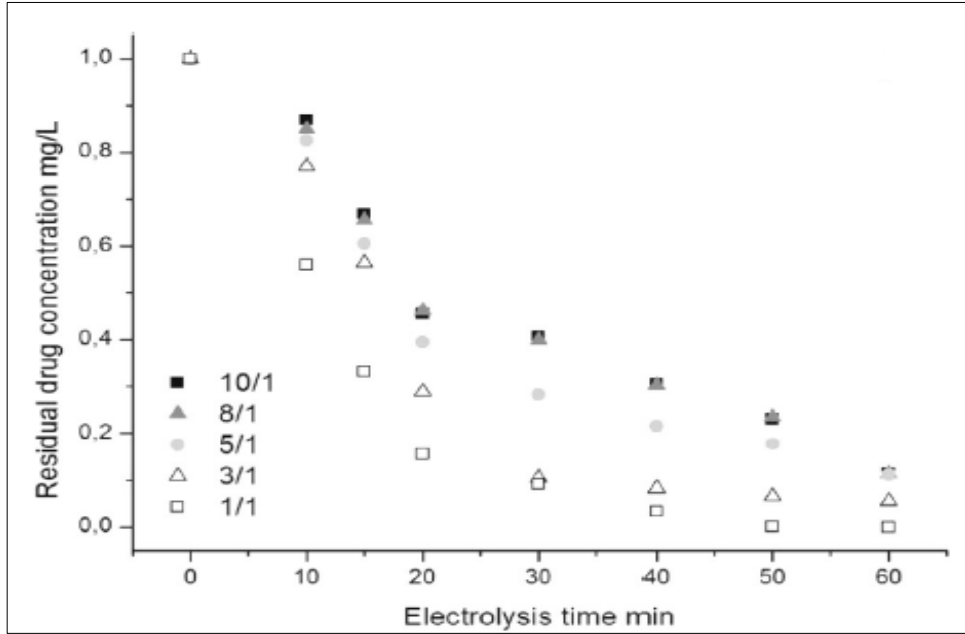
Şekil 2.10: Flurbiprofen'nin pH'a bağlı giderimi (120 mg/L ferrat).



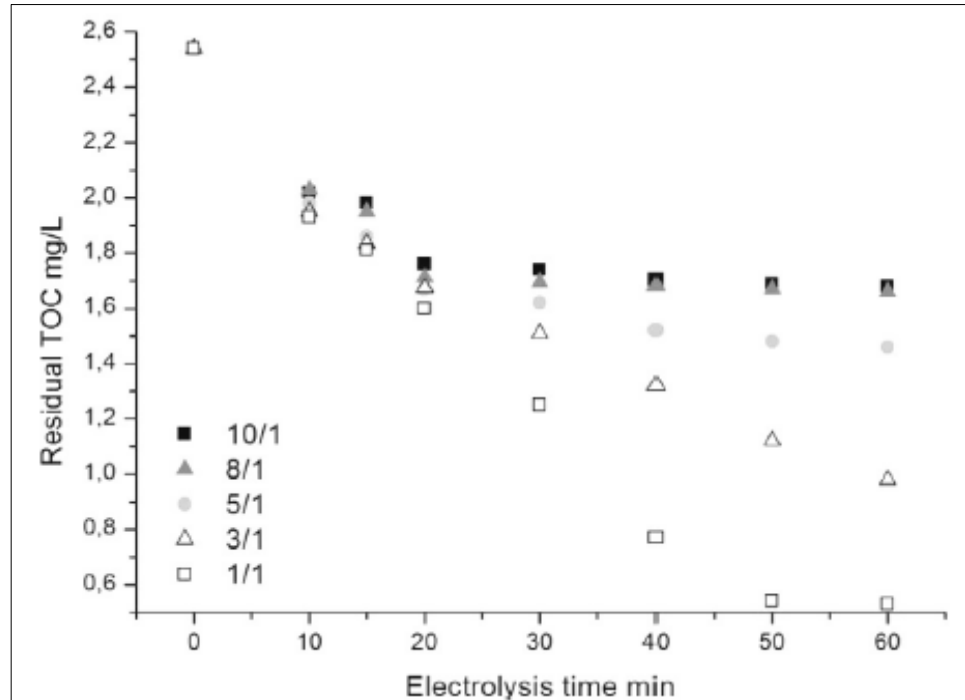
Şekil 2.11: TOK değerinin pH'a bağlı giderimi (120 mg/L ferrat).

Ferrat dozunun etkisini görmek için 240 mg/L üretilen ferratın farklı hacim dozlaması ile (numune hacmi / ferrat hacmi) zamana karşı deneyler gerçekleştirilerek en iyi verimin 1/1 oranında elde edildiği sonucuna varılmıştır. 60 dakika sonunda ilaç

konsantrasyonunun 10/1, 8/1 ve 5/1 hacim oranında yapılan çalışmalarda aynı sonucun elde edildiği görülmektedir (Şekil 2.12 ve Şekil 2.13).



Şekil 2.12: Farklı ferrat dozu ile flurbiprofen giderim verimi (pH 4).



Şekil 2.13: Farklı ferrat dozu ile TOK giderim verimi (flurbiprofen, pH 4).

Bu tez çalışmasında laboratuvar ortamında elektrokimyasal olarak üretilen ferratın (VI) boyar madde üzerindeki etkisi incelenmiştir. Araştırmanın ilk

aşamasında ferratin (VI) elektrokimyasal yöntemle üretimi için optimum koşullar yapılan deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. İkinci aşamasında ise, elektrokimyasal yöntemle üretilen ferratin (VI) tekstil endüstrisinde kullanılan metilen mavisi boyar maddesinin giderilmesinde uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

3. MATERİYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde Sıgma Aldrich NaOH, Sıgma Aldrich metilen mavisi, Sıgma Aldrich H₂SO₄, Standart Potasyum Dikromat parçalama (digestion) çözeltisi 0,01667 M, ferroin indikatör çözeltisi, 0,025 M demir amonyum sülfat çözeltisi kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler

Deneylerde kullanılan cihaz, araç ve gereçlerin genel bilgileri ve kullanım amaçları aşağıdaki gibidir.

pH metre: Hazırlanan çözeltilerinin pH'sının ölçümünde OHASUS STARTER 3100 marka pH metre kullanılmıştır.

Elektronik analitik hassas terazi: Hazırlanan çözeltiler için OHASUS Pioneer marka hassas terazi kullanılmıştır.

UV-Visible spektrofotometre: Hach- Lange marka DR 5000 model kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Quartz küvet: Spektrofotometre cihazında 1 inç ve 1 cm boyutunda küvetler kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı: Reaktörün karışımını sağlayan manyetik karıştırıcı Heidolph marka MR3001 modelidir.

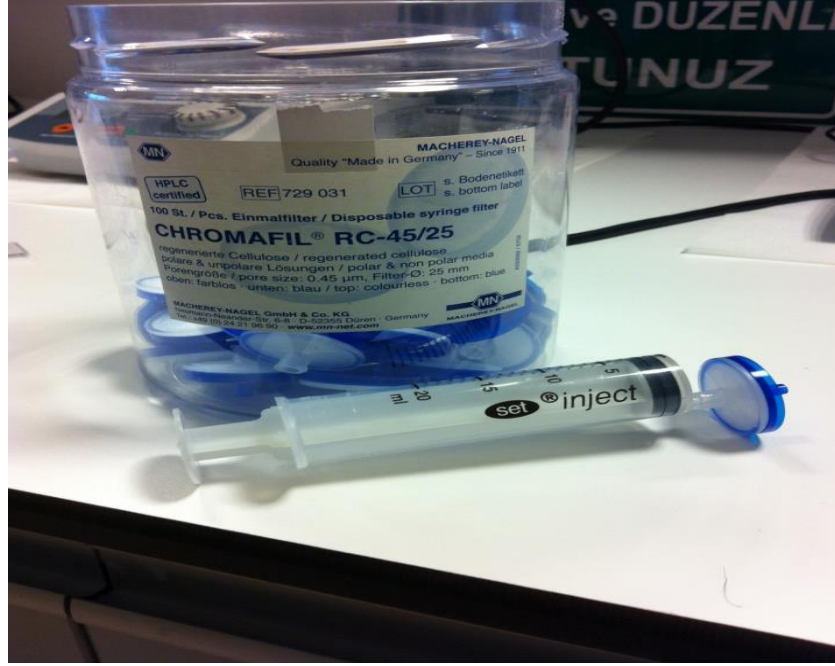
Enjektör: Çalışmada 20 ml'lik plastik steril enjektörler spektrofotometrede okuma yapmak için numune alınmasında kullanılmıştır.

Filtre: Şekil 3.1'de gösterilen 0.45 µm'lik filtre ve Şekil 3.2'de gösterilen Millipore 0.45 µm'lik nylon membrane filte kullanılmıştır.

Güç kaynağı: PACIFIC DC Power Supply 2310 marka güç kaynağı kullanılmıştır.

Jar testi: Jar- Tester(6) SF6 Model kullanılmıştır.

FT-IR spektrofotometresi: ATR-FTIR Perkin Elmer Spectrum 100 kullanılmıştır.



şekil 3.1: 0.45 m'lik filtre.

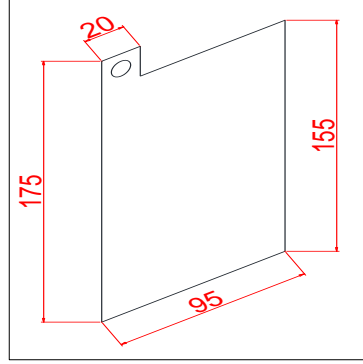


şekil 3.2: 0.45 m'lik nylon membrane filtre.

3.2. Metod

3.2.1. Elektrokimyasal Düzenek ve Ferrat Üretimi

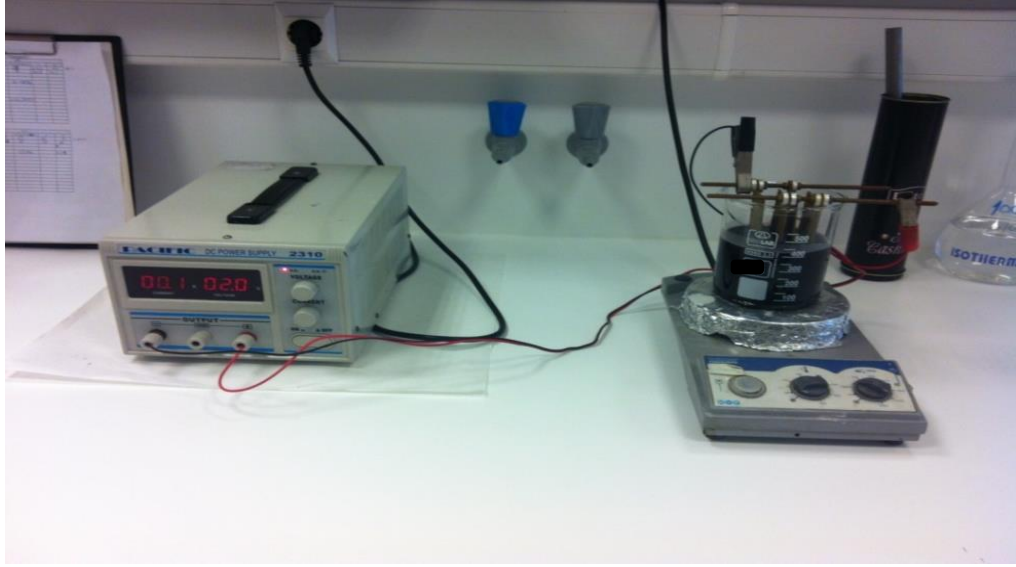
Elektrosentezlenmiş ferrat (VI) üretmek amacıyla boyutları Şekil 3.3’de verilen demir malzemeden yapılmış plaka elektrotlar kullanılmıştır.



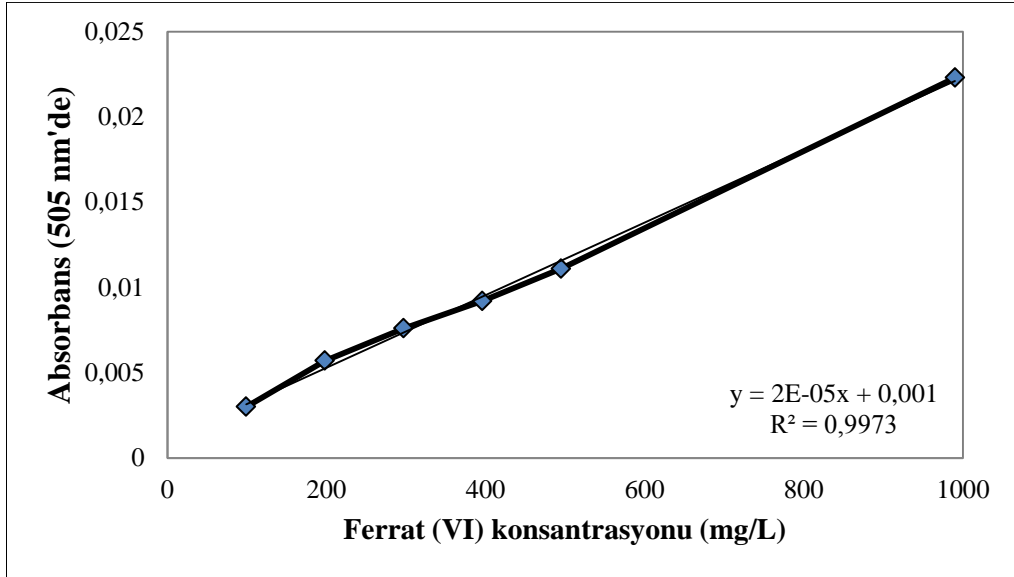
Şekil 3.3: Elektrot boyutları.

Hazırlanan NaOH çözeltisinin ferrat üretim süresince homojen dağılması için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

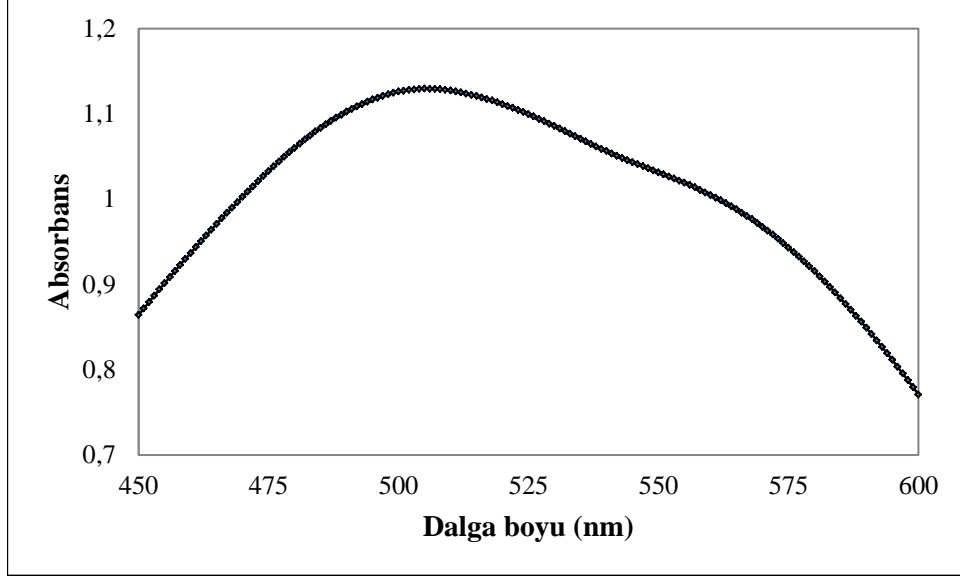
Elektrolit konsantrasyonunun etkisini belirlemek için önce 15, 16, 18 ve 20 molarlık NaOH ortamlarında Şekil 3.4’te gösterilen düzenekteki gibi ferrat üretimi gerçekleştirilmiş olup her bir deneyde anotun etkin yüzey alanı hesaplanmış ve uygulanan akıma göre (1, 3, 5 A) akım yoğunluğu bulunmuştur. Her 30 dakikada bir numune alınarak spektrofotometrik yöntemle, üretilen ferrat (VI) konsantrasyonu analiz edilmiştir. Deneyler sonucunda üretilen ferrat (VI) konsantrasyonunun ölçümü için, kalibrasyon eğrileri planlanan deney parametrelerine uygun olarak farklı elektrolit konsantrasyonları için (15; 16; 18 ve 20 M NaOH) ayrı olarak hazırlanmıştır. Bu amaçla %97 saflıktaki potasyum ferrat (VI) farklı miktarlarda her bir solüsyona eklenmiştir. Bu çözeltilerin absorbanları 505 nm dalga boyunda UV-Vis Spektrofotometre cihazında okutulmuştur.



Şekil 3.4: Laboratuvar ortamında ferrat üretimi.



Şekil 3.5: Ferrat (VI) analizi için standart kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.6: Ferratın (VI) farklı dalga boylarında UV spektrumu.

Deneylere başlamadan önce, elektrotlar 0.5 N H₂SO₄ çözeltisi ile yıkanmış ve distile su ile durulanmıştır. Daha sonra etüvde kurutulan elektrotlar tartılmıştır. Bu işlem her bir deney sonunda da gerçekleştirilmiş ve böylece deneysel olarak çözünen demir miktarı bulunmuştur.

Buna göre akım verimi eşitlik (3.1) ve enerji tüketimi eşitlik (3.3)'deki gibi formüllerle hesaplanmıştır.

$$\text{akım verimi(CE)(\%)} = \left(\frac{\text{Ferrate}_e}{\text{Ferrate}_t} \right) * 100 \quad (3.1)$$

Burada Ferrate_e deneysel olarak elde edilen ferrat (VI) miktarını, Ferrate_t ise Faraday kanunu ile belirlenen teorik ferrat (VI) miktarını göstermektedir. Teorik ferrat üretimi ise eşitlik (3.2)'de gösterilmiştir.

$$\text{Ferrate}_t = (\text{Mit}) / zF \quad (3.2)$$

$$\text{Enerji tüketimi (EC)(kWh/kg)} = \text{VIt}/m \quad (3.3)$$

3.2.2. Boyar Madde Çözeltisinin Hazırlanması

Deneylere başlamadan önce, metilen mavisinin 100 mg/L stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deneyde kullanılan tüm sulu çözeltiler bu stok çözeltilerden elde edilmiştir. Hach-Lange DR-5000 spektrofotometre ile dalga boyu taraması λ max 664 nm olarak bulunmuştur. Hazırlanan standart çözeltilerden R^2 : 0,9946 olan kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

3.2.3. Renk Ölçümü

Arıtım sonrası boyar maddenin renk ölçümü Pt-Co metodu ile gerçekleştirilecektir. Bu metotta numune (HACH-DR 5000) spektrofotometreye yerleştirilerek 125 nolu program seçilir. Saf su içeren küvet kör numune olarak, numune haznesine konular ve sıfırlanır. Sıfırlama işlemi tamamlandıktan sonra kör numune haznedeki çıkarılarak numune konular ve okuma işlemi gerçekleştirilir. Okunan değer sınır değerleri aşıyorsa (overrange) gerekli uygun seyreltmeler yapılarak ölçüm tekrar edilir.

3.2.4. KOİ Ölçümü

KOİ analizleri Kapalı Refluks Titrasyon Metod'a göre yapılmıştır. Numuneler potasyum dikromatla güçlü asit çözeltisinde reflüks edilir. Parçalamadan sonra kalan $K_2Cr_2O_7$, ferrous amonyum sülfat ile titre edilir. Böylece harcanan $K_2Cr_2O_7$ 'nin miktarı ve oksijene eşitlenmesiyle oksitlenebilen maddeler hesaplanır. KOİ hesabı eşitlik (3.4)'e göre hesaplanmıştır. Burada A şahit için kullanılan FAS, B ise numune için kullanılan FAS (ml) değeri ifade eder.

$$KOİ \text{ (mg/O}_2\text{/L)} = \frac{(A-B)*M*8000}{\text{mL numune}} \quad (3.4)$$

4. DENEYSEL BULGULAR

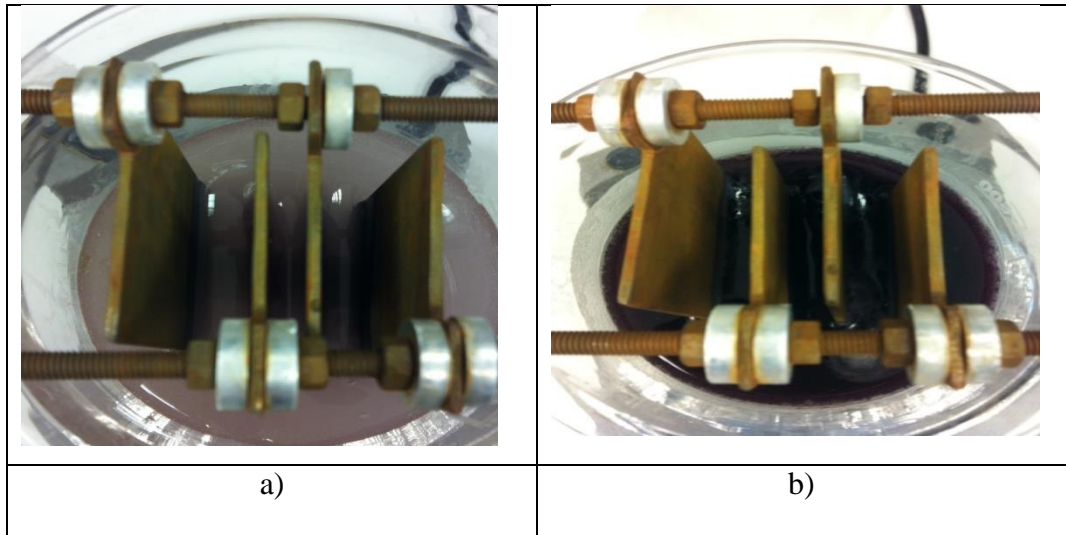
4.1. Ferrat Üretiminin İncelenmesi

Deneyler 35-38 °C ortalama sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. 25 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ferrat (VI) veriminin düştüğü bilinmektedir. Deneylere başlamadan önce, hazırlanan NaOH çözeltisi 35-38 °C sıcaklık seviyelerine su banyosunda tutularak getirilmiş ve deneyler bu şekilde başlatılmıştır.

İşletme süresi 1 ve 3 amperlik akımlarda 3 saat, 5 amperlik akımda ise akım yoğunluğunun yeterince yüksek seviyelerde seçilmiş olmasından dolayı 2 saat olarak belirlenmiştir. Her 30 dakikada bir numune alınarak spektrofotometrik yöntemle, üretilen ferrat (VI) konsantrasyonu analiz edilmiştir. Daha sonra her bir akım ve elektrolit konsantrasyonu için akım verimi hesaplanmış böylece akım ve akım yoğunluğunun elektrokimyasal ferrat (VI) üretimine olan etkisi de belirlenmiştir.

Ferratın her bir çözeltilerdeki oluşum sırası Şekil 4.1.a) ve Şekil 4.1.b)'de gösterilmiştir. Pembe rengin açığa çıkmasıyla ferratın oluşmaya başladığı, işletme süresinin artmasıyla rengin yoğunlaşarak mor renge dönüştüğü görülmektedir.

15, 16, 18 ve 20 molarlık NaOH ortamlarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen ferrat (VI) koyu mor renklidir (Şekil 4.2).



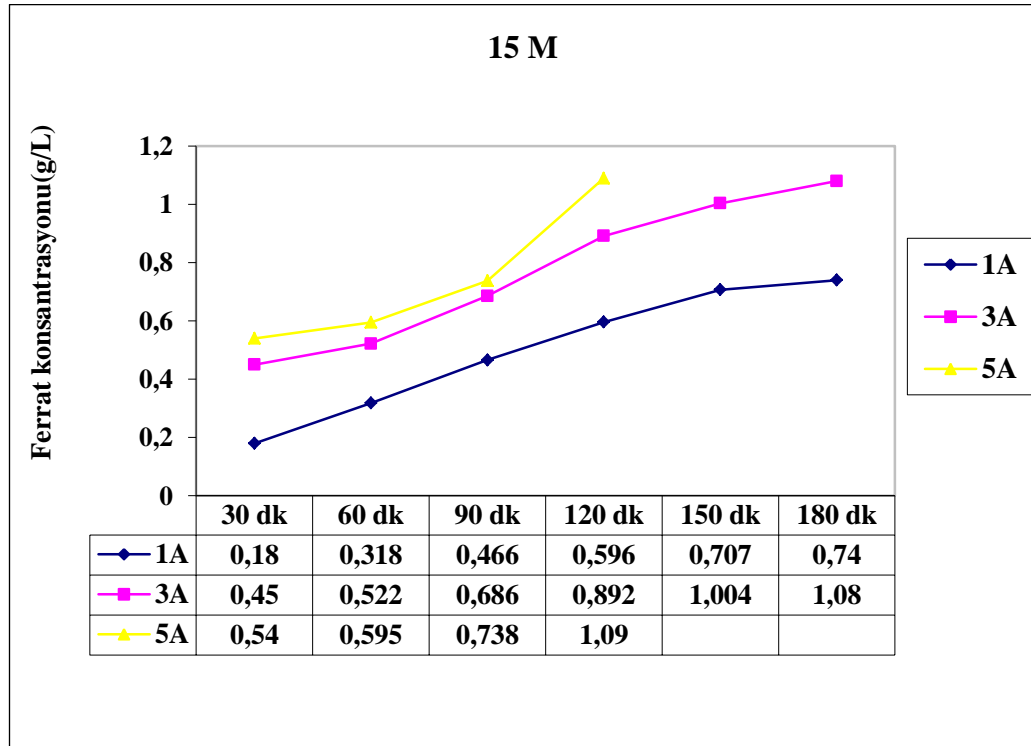
Şekil 4.1: a) Ferrat oluşumu birinci safha (16 M, ilk 30 dakika), b) Ferrat oluşumu ikinci safha (16 M, ilk 1 saat) .



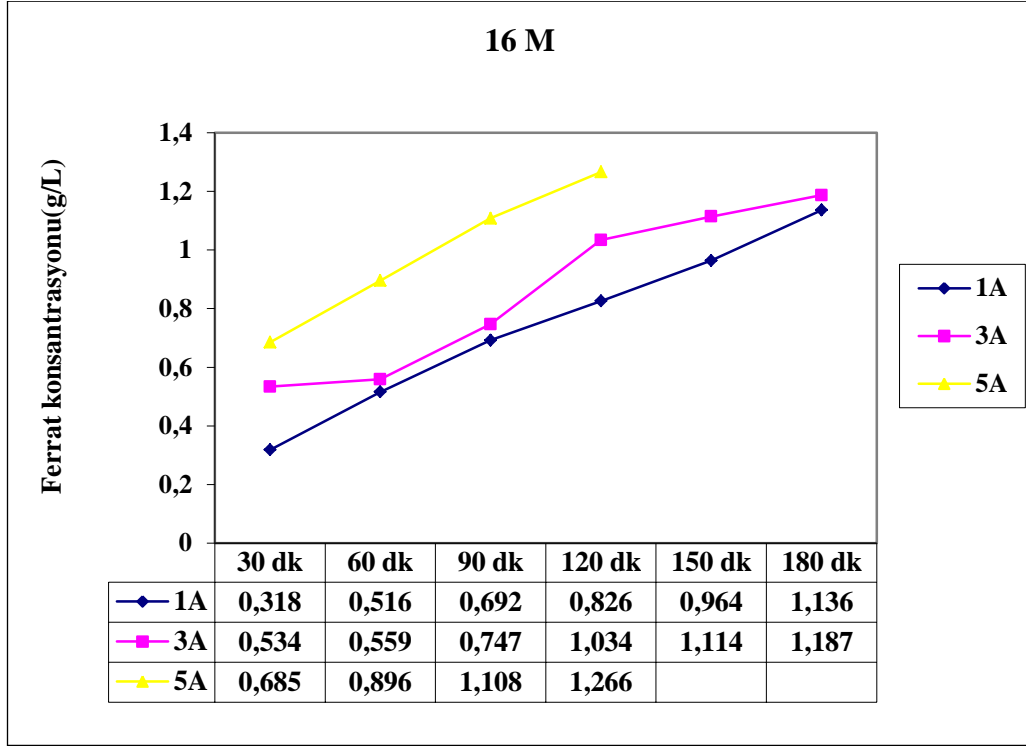
Şekil 4.2: Laboratuvar ortamında elde edilen ferrat.

Ferratın (VI) oksidan/ koagülant/ dezenfektan olarak etkili performansının endüstriyel ölçekte su arıtımında kullanılabilmesi için düşük maliyette ve yüksek stabilitede üretimi gerçekleştirilmeli, mekanizma ve özelliklerinin anlaşılması gerekmektedir. Bu yüzden elektrokimyasal ferrat (VI) sentezi için optimum işletme parametrelerinin belirlenmesi önem taşımaktadır.

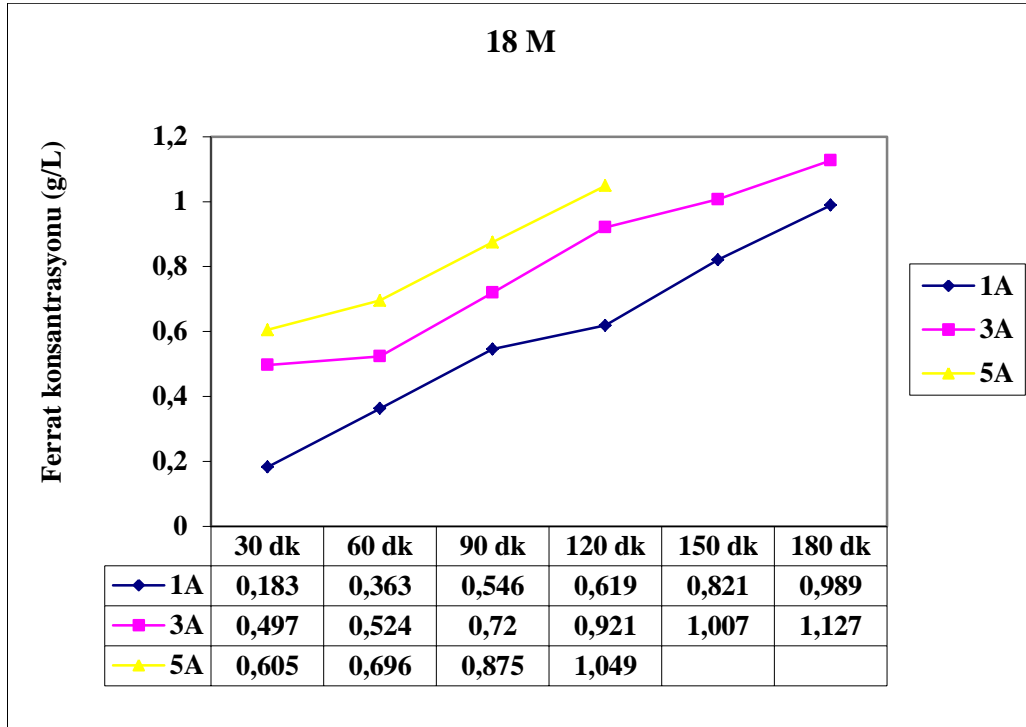
Elde edilen ferrat (VI) konsantrasyonları Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. 15, 16, 18 ve 20 M NaOH çözelti içerisinde elektroliz süresinin artması genel olarak üretilen ferrat (VI) miktarını arttırmaktadır.



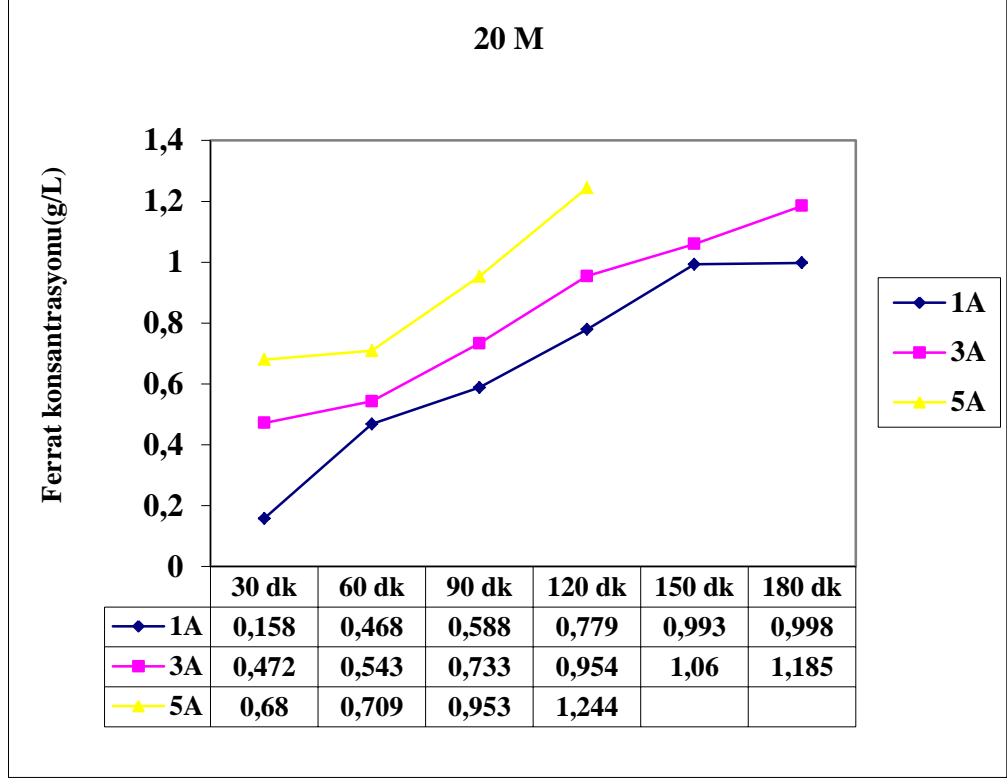
Şekil 4.3: 15M NaOH ortamında ferrat (VI) üretimi.



Şekil 4.4: 16M NaOH ortamında ferrat (VI) üretimi.

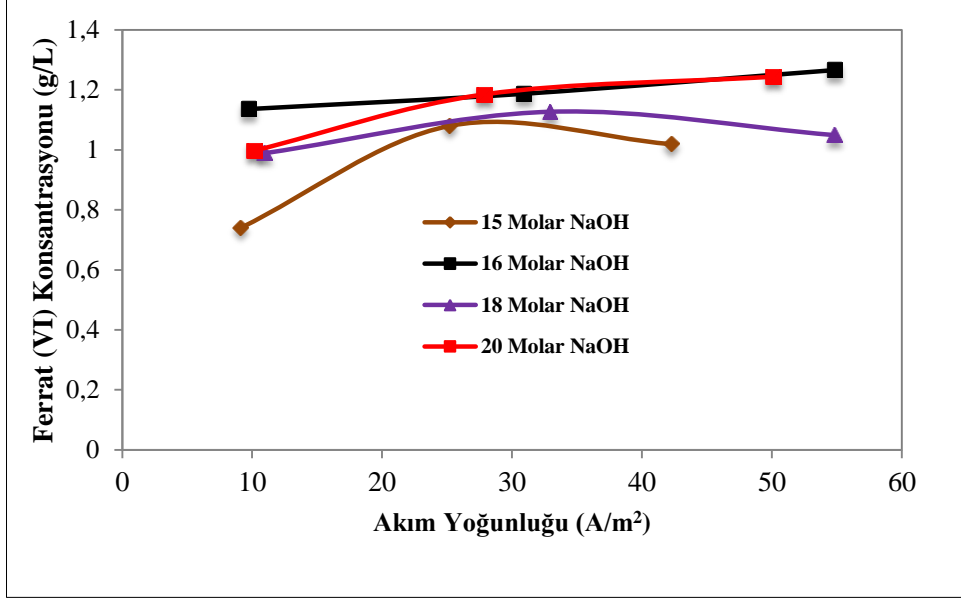


Şekil 4.5: 18M NaOH ortamında ferrat (VI) üretimi.



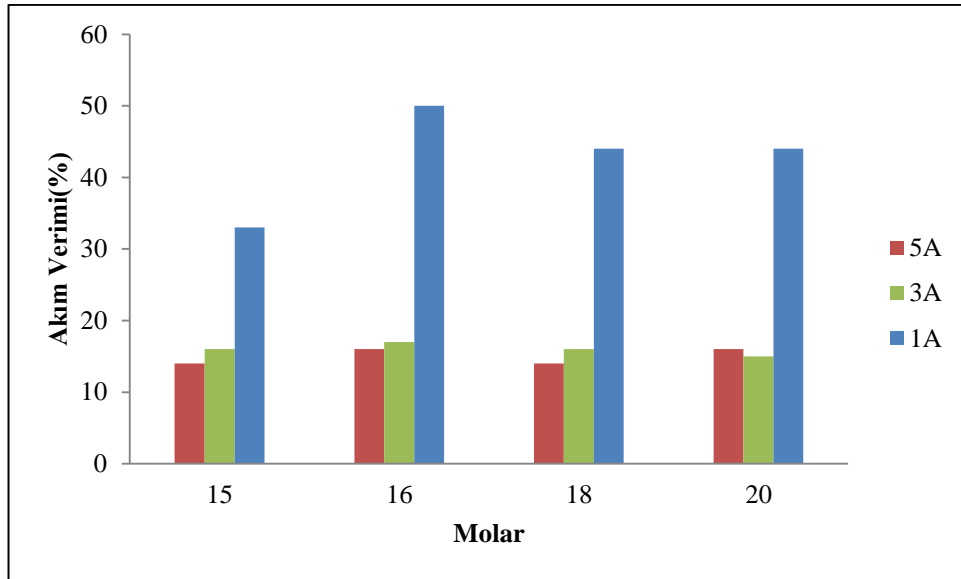
Şekil 4.6: 20M NaOH ortamında ferrat (VI) üretimi.

Ferrat (VI) üretim verimine etki eden diğer parametre ise akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğuna göre Şekil 4.7'de gösterildiği gibi en yüksek konsantrasyon 16 Molar NaOH ortamında ve 54.85 A/m^2 'lik akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Akım yoğunluğunun artmasıyla katot bölgesinde oluşan H_2 gazının oluşumu artmaktadır ve bu durum ferrat (VI) verimini azaltmaktadır. Çünkü elektrot yüzey alanlarında, gaz fazın oluşumu elektrokimyasal reaksiyonları etkilemektedir ve oluşan kabarcıklarla kaplanan katı yüzey elektron transfer alanını azaltmaktadır.



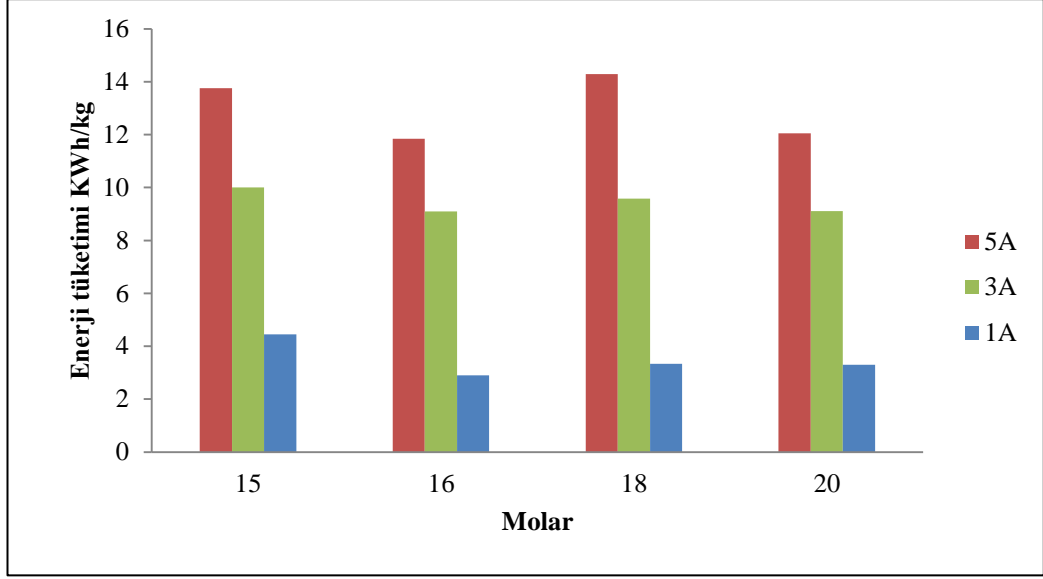
Şekil 4.7: Akım yoğunluklarına göre ferrat (VI) üretimi.

Şekil 4.8’de akım verimleri sırasıyla 1, 3 ve 5 amperlik akımlar en düşük verim ise 15 molarlık çözeltide elde edilmiştir.



Şekil 4.8: Farklı elektrolit konsantrasyonlarında elde edilen akım verimleri.

Şekil 4.9’da enerji tüketimi ile ilgili hesaplamalar, eşitlik (3.3)’teki formüle göre ve deneyler sırasında kaydedilen voltaja göre yapılmıştır. Sonuçlara göre en düşük verim 15 M’lık çözeltiden elde edilmiştir. 16, 18 ve 20 M’lık çözeltide 3A akım uygulandığında enerji tüketimlerinin yaklaşık olduğu görülmüştür.



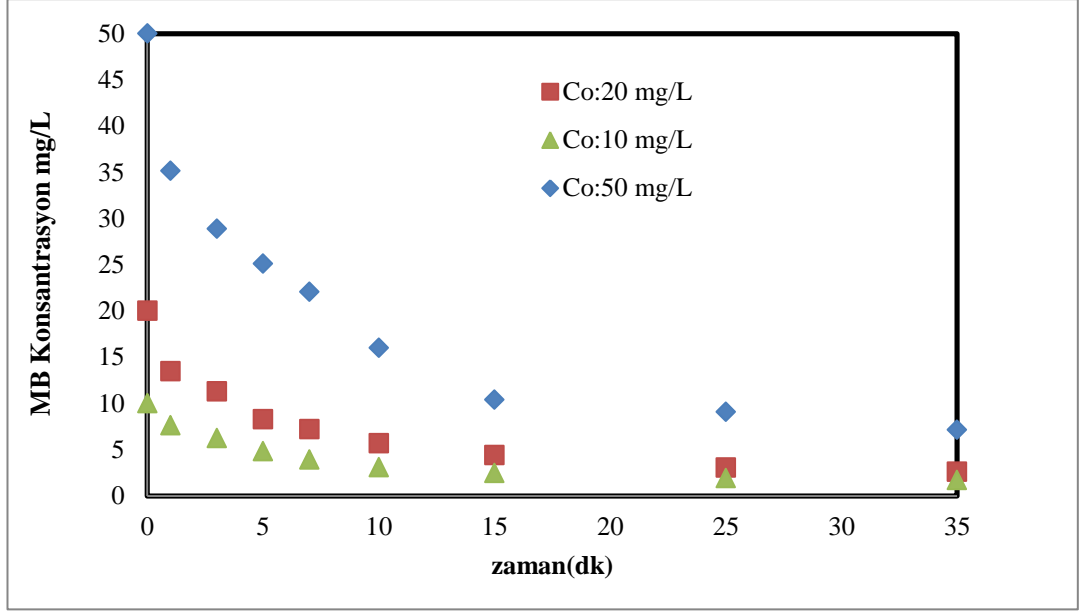
Şekil 4.9: Farklı elektrolit konsantrasyonlarında, uygulanan akımlara göre enerji tüketimleri.

Enerji tüketimini ve akım verimini baz alarak 16 M, 1A, 9.73 (A/m^2) akım yoğunluğunda optimum ferrat (VI) üretim koşulları olarak belirlenmiştir.

4.2. Ferrat (VI) İle Boyar Madde Giderim Çalışmaları

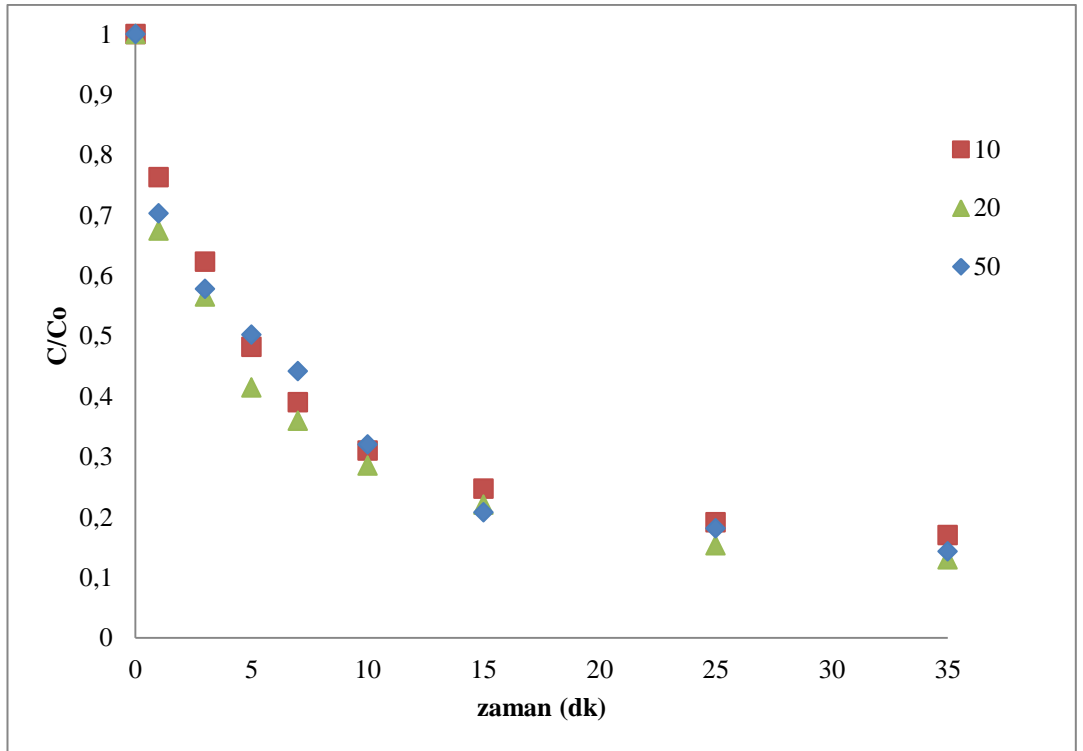
4.2.1. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu 10, 20 ve 50 mg/L olarak hazırlanan MB çözeltisine eşit miktarda (59.5 mg/L) ferrat eklenmiştir. Zamana karşı ferratın boyar madde üzerindeki etkisini görmek için doğal pH'sında (13.6) 400 rpm karıştırma hızında belirli aralıklarla numune alarak Şekil 4.10 elde edilmiştir.



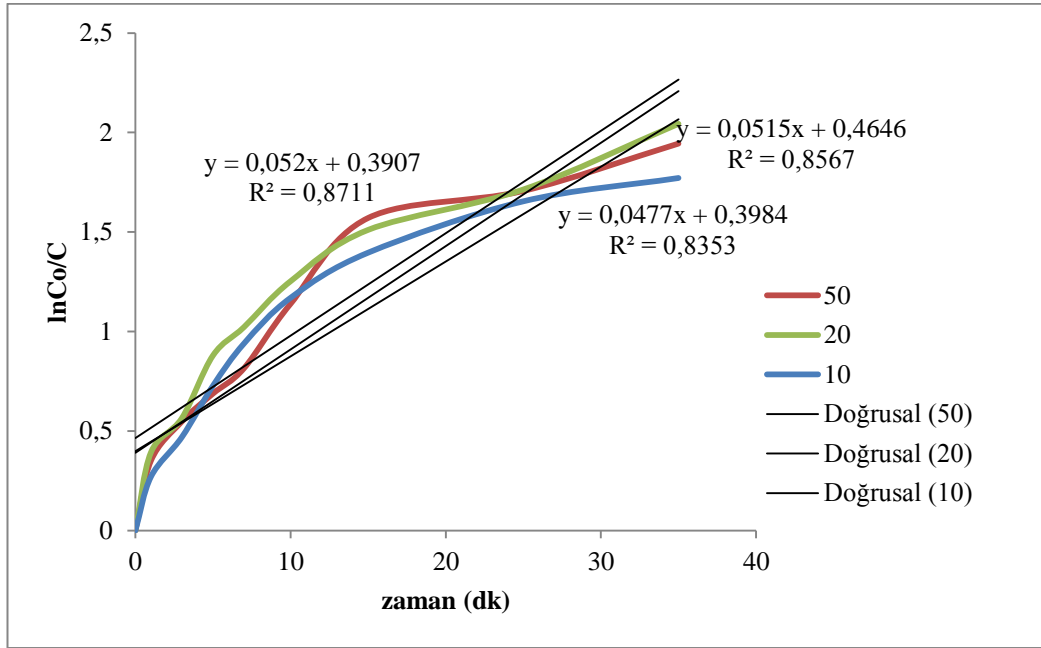
Şekil 4.10: Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının giderim grafiği (pH 13.6, 59.5 mg/L ferrat, 400 rpm).

Şekil 4.11'e göre C/C_0 değerlerinin zamana karşı grafiği oluşturulduğunda başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu değişmesine karşın ferratın aynı zamanda aynı giderim görevi yapmakta olduğu görülmektedir.

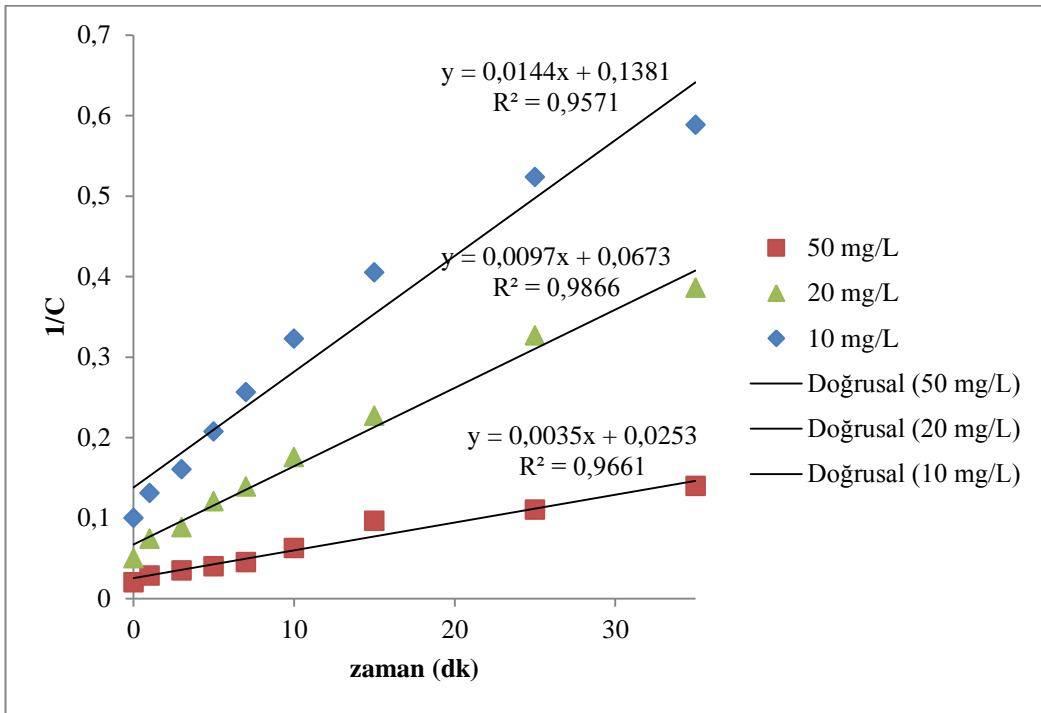


Şekil 4.11: Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında C/C_0 değerlerinin zamana karşı değerleri (pH 13.6, 400 rpm, 59.5 mg/L ferrat).

Zamana karşı elde edilen sonuçların kinetik çalışması yapıldığında Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 elde edilir.



Şekil 4.12: Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 10, 20 ve 50 mg/L olan çözeltinin birinci derece kinetik grafiği (pH 13.6, 400 rpm, 59.5 mg/L ferrat).



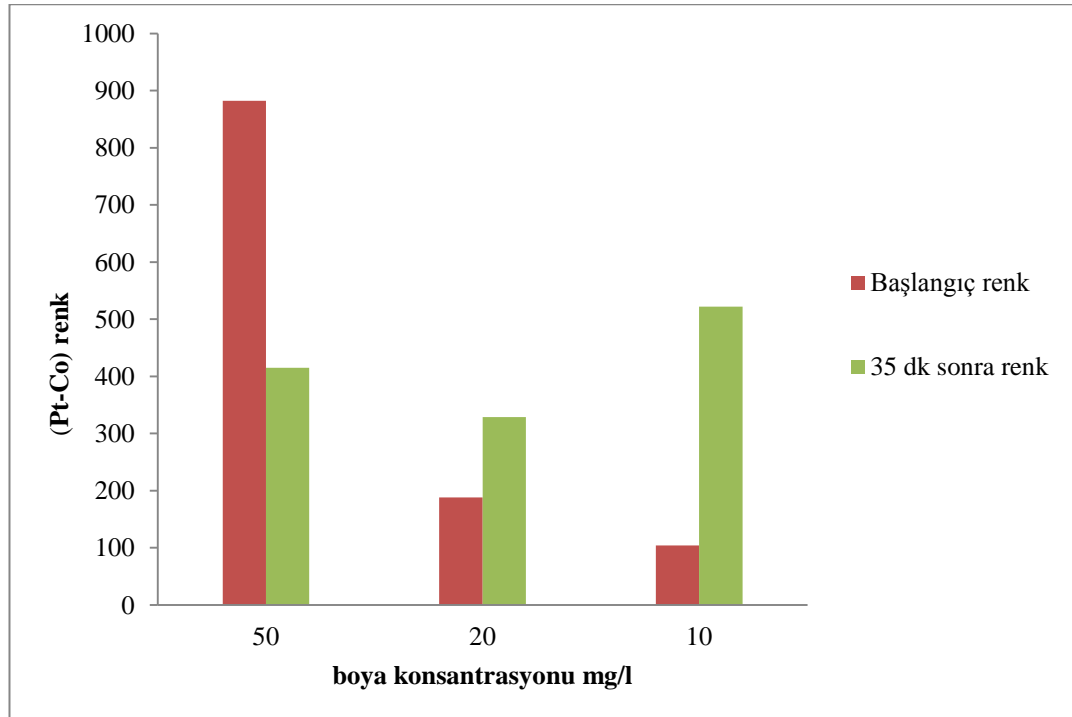
Şekil 4.13: Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 10, 20 ve 50 mg/L olan çözeltinin ikinci derece kinetik grafiği (pH 13.6, 400 rpm, 59.5 mg/L ferrat).

Tablo 4.1: Birinci ve İkinci Derece R² Değerleri Karşılaştırma Tablosu.

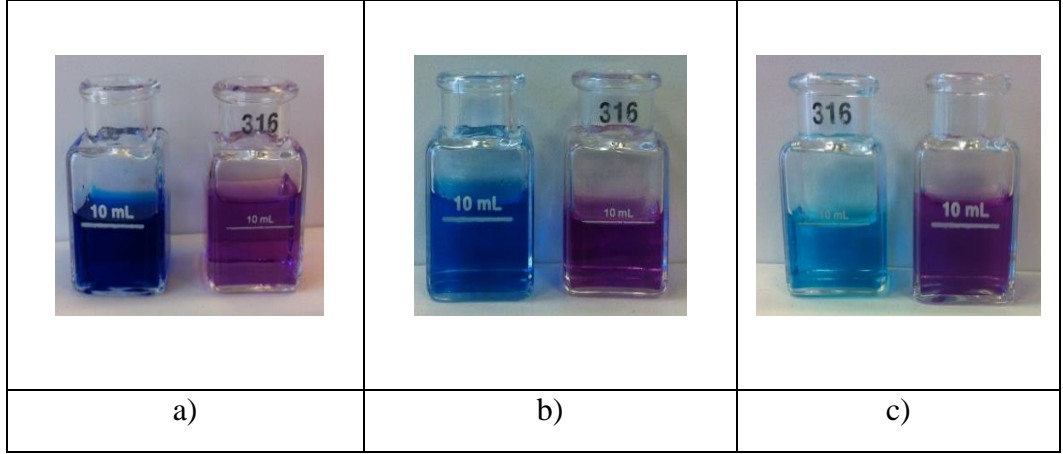
Başlangıç konsantrasyon	2.dereceden		1.dereceden	
	k (L/mg.dk)	R ²	k	R ²
50 mg/L	0,0035	0,9661	0,052	0,8711
20 mg/L	0,0097	0,9866	0,0515	0,8567
10 mg/L	0,0114	0,9571	0,0477	0,8353

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi reaksiyonun ikinci dereceye yakın ve düşük konsantrasyonlarda metilen mavisinin giderim hızının diğerlerine nazaran daha yüksek olduğu görülmüştür.

Başlangıç konsantrasyonu 10, 20 ve 50 mg/L olan çözeltilerin 35 dakika sonraki renk ölçümleri yapıldığında Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 elde edilmiştir.



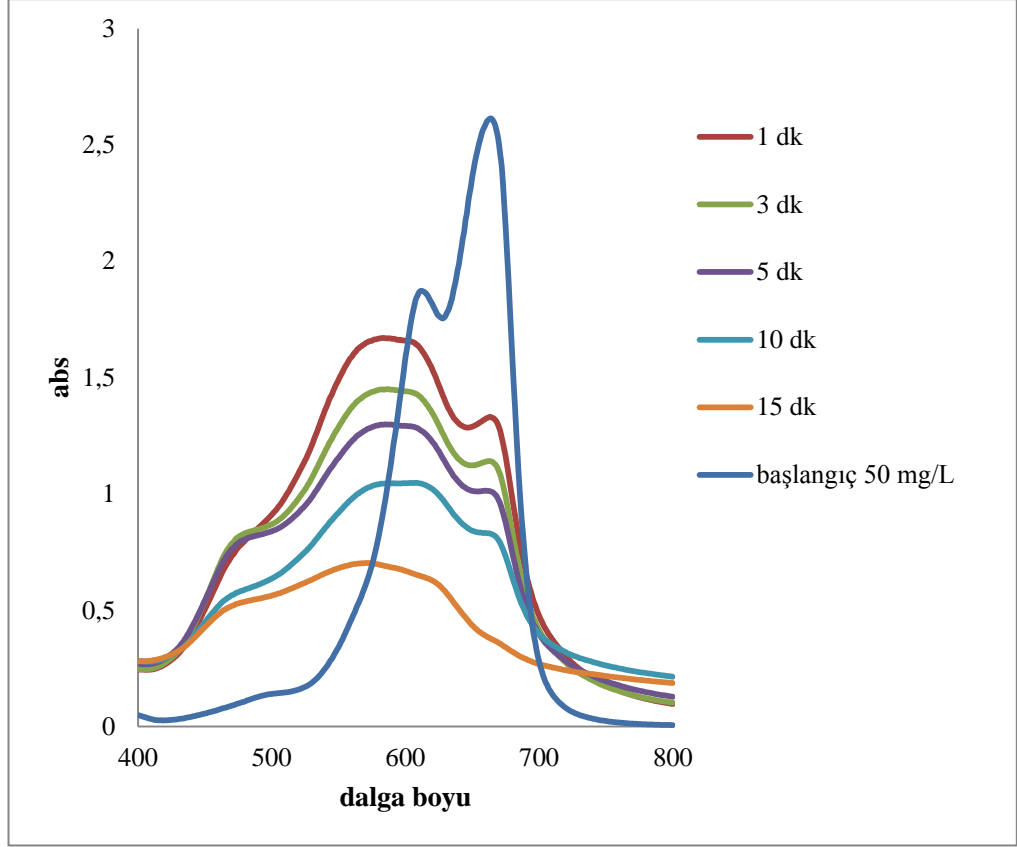
Şekil 4.14: Başlangıç konsantrasyonu 50, 20 ve 10 mg/L olan çözeltinin 35 dakika sonundaki renk ölçüm değerleri (pH 13.6, 400 rpm, 59.5 mg/L ferrat) .



Şekil 4.15: a) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin 35 dakika sonraki görüntüsü, b) Başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L olan çözeltinin 35 dakika sonraki görüntüsü, c) Başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olan çözeltinin 35 dakika sonraki görüntüsü (pH 13.6, 400 rpm, 59.5 mg/L ferrat).

Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 10 ve 20 mg/L olan çözeltilerin ferratla işleme tabi tutulduktan 35 dakika sonrasında, mavi rengin kaybolduğu ancak ferratın kendi pembe-mor renginin kaldığı bu nedenle artım sonrası renk oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltideki ferratın yaklaşık %50 oranında bozulduğu sonucu elde edilmiştir.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin zamana karşı 400 ile 800 arası dalga boyu ölçümü ile Şekil 4.16 elde edilmiştir.

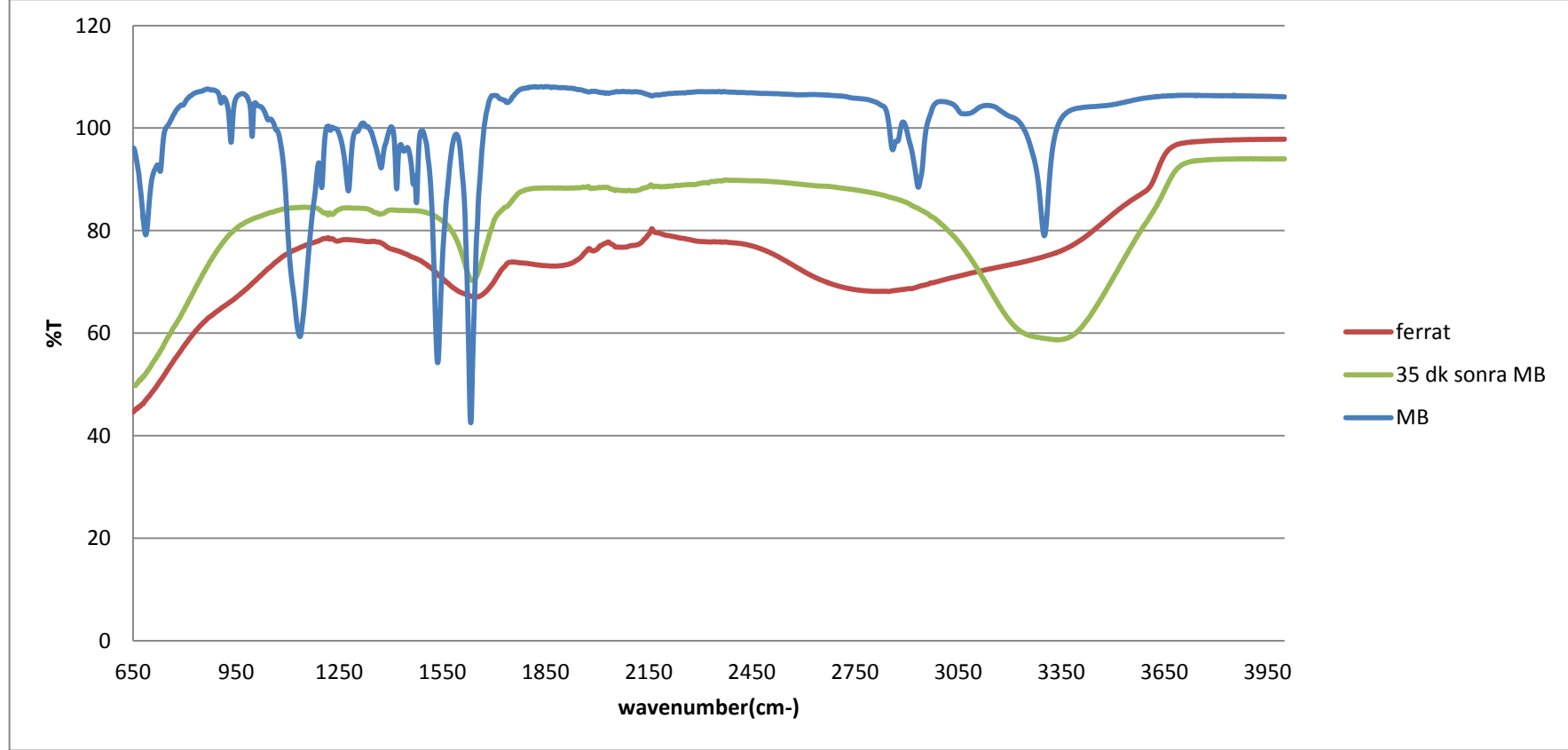


Şekil 4.16: Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan boyar madde çözeltisinin zamana karşı dalga boyu taraması (pH 13.6, 400 rpm, 59.5 mg/L ferrat).

Reaksiyon sonrası değişik zaman aralıklarında yürütülen prosesten elde edilen örneklerin 400 ile 800 arası dalga boyu taraması incelendiğinde başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan boyar maddenin 612 ve 664 dalga boyundaki iki pik değeri zamanla azalmıştır. 664 pik değerindeki heteropoliaromatik bağların yok olduğu görülmektedir [20].

Metilen mavisinin arıtım öncesinde MB'de bulunan aromatik aminler 1250 ve 1335 cm^{-1} arasında pik vermiştir. Alifatik aminler ise 1020-1250 cm^{-1} arasında tespit edilmiştir. Reaksiyon sonrası (Şekil 4.17) bu piklerin kaybolmasıyla bu aralıktaki bağların kırıldığı anlaşılmaktadır.

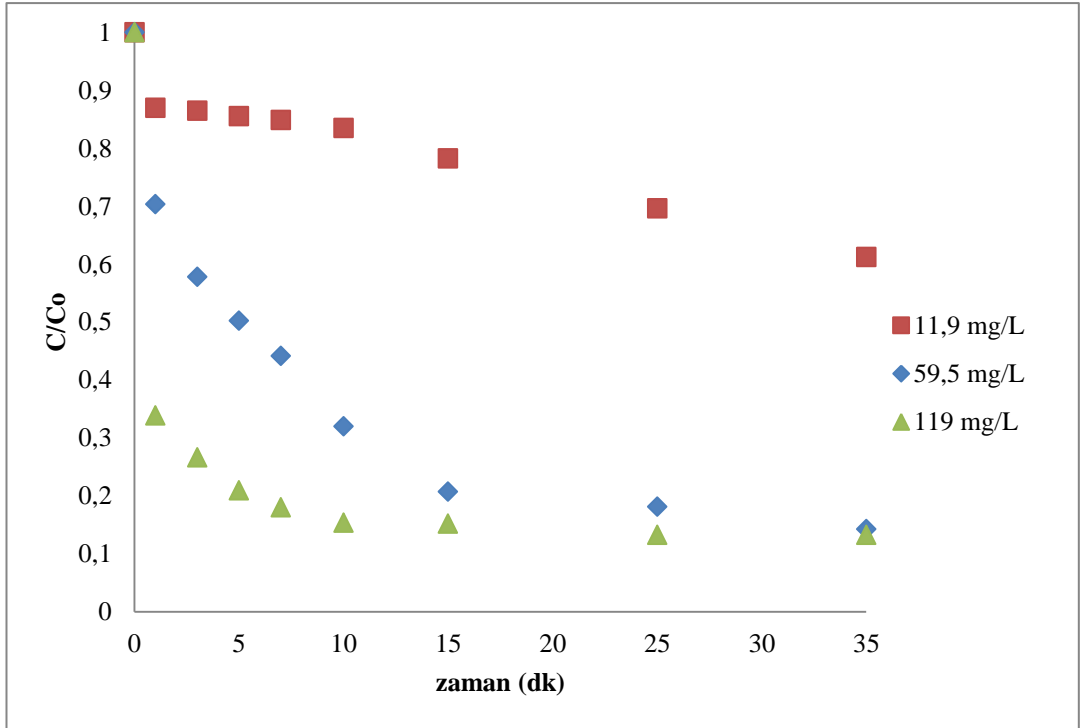
1600 cm^{-1} civarındaki pik değeri ise benzen halkalarının gerilmesinden kaynaklıdır. 3335 cm^{-1} civarındaki pik değerinin arıtım sonrasında genişlediği görülmüştür. Bu pik değeri aromatik aminlerin N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır [21].



Şekil 4.17: Metilen mavisi artırım önce ve sonrası FTIR grafiği.

4.2.2. Farklı Ferrat Dozunun Etkisi

Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltiliye farklı ferrat dozları (11.9, 59.5 ve 119 mg/L) eklenmiştir. Zamana karşı farklı ferrat dozunun boyar madde üzerindeki etkisini görmek için doğal pH'sında (13.6) 400 rpm karıştırma hızında belirli aralıklarla numune alınmıştır ve C/Co değerinin zamana karşı oluşturduğu grafik Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18: Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan boyar madde çözeltisinin farklı ferrat dozları etkisinde zamana karşı C/Co değerleri (pH 13.6, 400 rpm).

59.5 ve 119 mg/L ferrat dozu ile yapılan çalışmalarda 35 dakika sonunda aynı değere yaklaştığı, yüksek dozda yapılan çalışmada ilk 5 dakikada yaklaşık yüzde 80, 59.5 mg/L ferrat dozunda ise yüzde 50 giderim olduğu görülmüştür. 11.9 mg/L ferrat dozunun en uzun reaksiyon süresine sahip olduğu ve giderimin en fazla yüzde 40 olduğu görülmüştür.

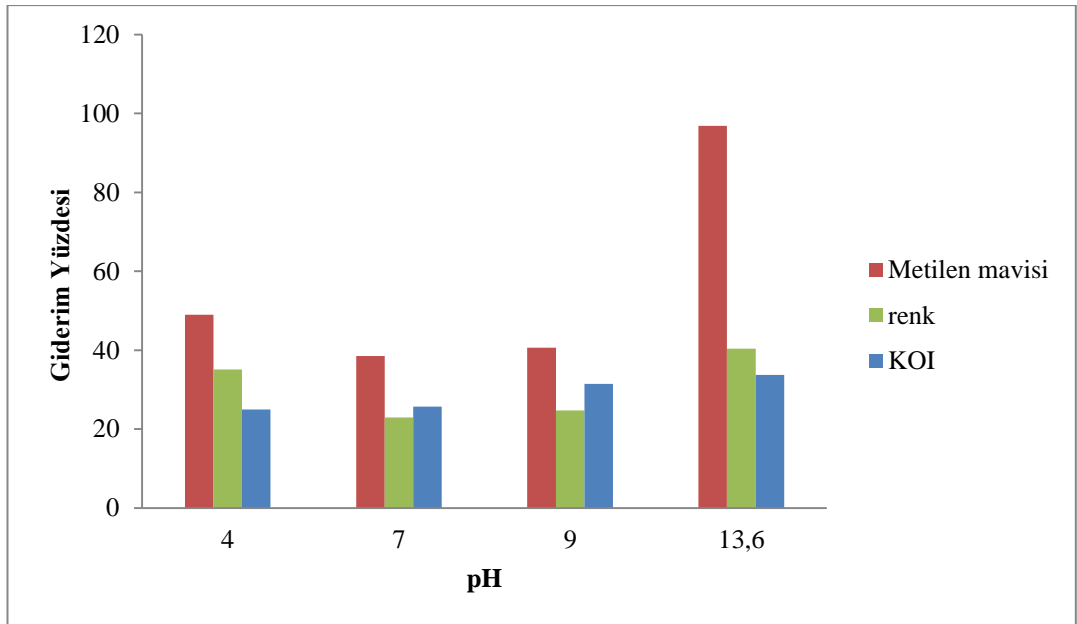
Bu sonuca dayanarak, bundan sonraki (pH etkisi) çalışmada 59.5 mg/L ferrat dozu uygulanmıştır.

4.2.3. pH Etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun ve ferrat dozunun etkisi incelenirken yapılan çalışmalar doğal pH'sında gerçekleştirilmiştir. Ancak bu kadar yüksek pH aralığındaki bir suyun doğaya salınması mümkün olmadığı için bundan sonra pH ayarlaması yapılarak ferratin metilen mavisi üzerindeki gerçek artım etkisi araştırılmıştır. Bunun için pH 4, 7, 9 ve ferrat eklenmiş çözeltinin kendi doğal pH'sında (13.6) metilen mavisi giderimi, KOI ve renk ölçümü gerçekleştirilmiştir. Her bir çalışma da 400 rpm'de 5 dakika hızlı karıştırma, 20 dakika da 50 rpm'de yavaş karıştırma yapılarak 1 saat çökmesi beklenmiş, çökme gerçekleşikten sonra numuneler 0.45'lik nylon membrane filtreden geçirilerek giderim değerleri bulunmuştur. Bu değerler Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

Giderim verimi eşitlik (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte C_0 başlangıç konsantrasyonu, C ise çıkış konsantrasyonu ifade etmektedir.

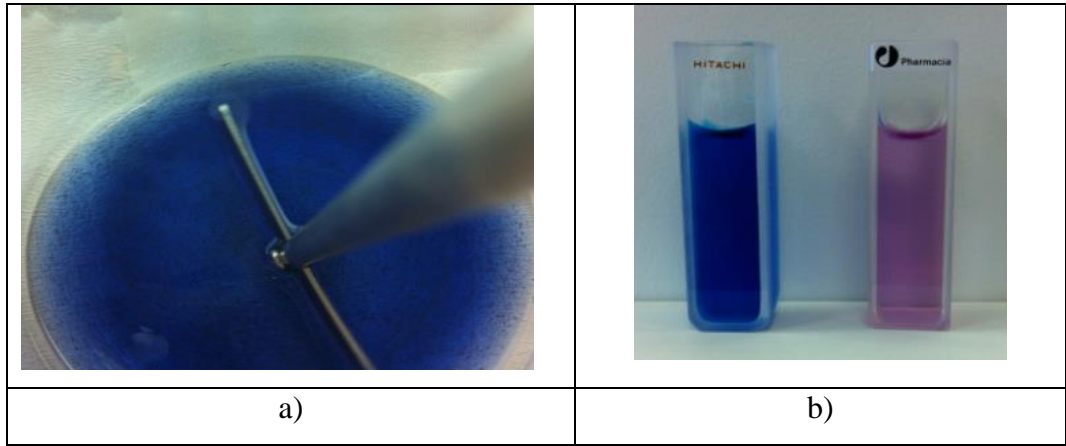
$$\text{Giderim Verimi (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100 \quad (4.1)$$



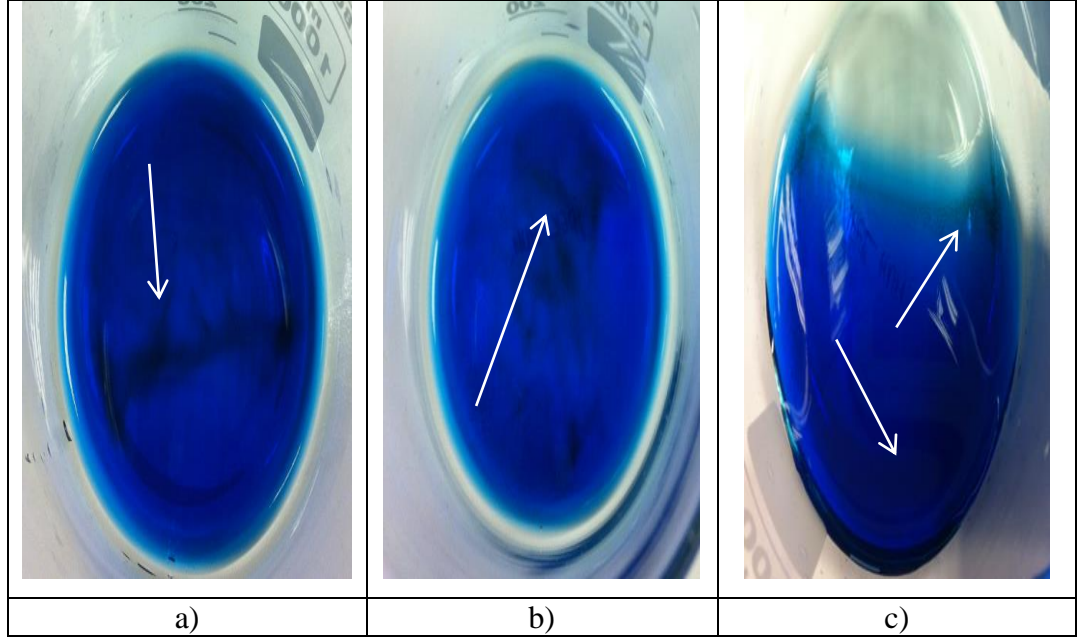
Şekil 4.19: Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin farklı pH aralığında giderim yüzdesi (400 rpm'de 5 dk hızlı karıştırma, 20 dk 50 rpm'de yavaş karıştırma, 59.5 mg/L ferrat).

Farklı pH'larda gerçekleştirilen MB, renk ve KOI giderim yüzdelerinin pH 7 ve 9'da yakın olduğu, pH 4'te kısmen de olsa giderimin fazla olduğu, pH 13.6'da ise en yüksek MB gideriminin olduğu görülmüştür. Şekil 4.20'de pH 13.6'daki görüntüsü verilmiştir.

Zn, Ca, Mg, Cd, Co(II) ve Ni gibi metallere metilen mavisinin verdiği renksiz kompleksler için $\text{pH} \geq 10$ değeri verilmektedir [22]. Bu pH ortamında metilen mavisinin demir ile kompleksleşme olasılığı vardır.

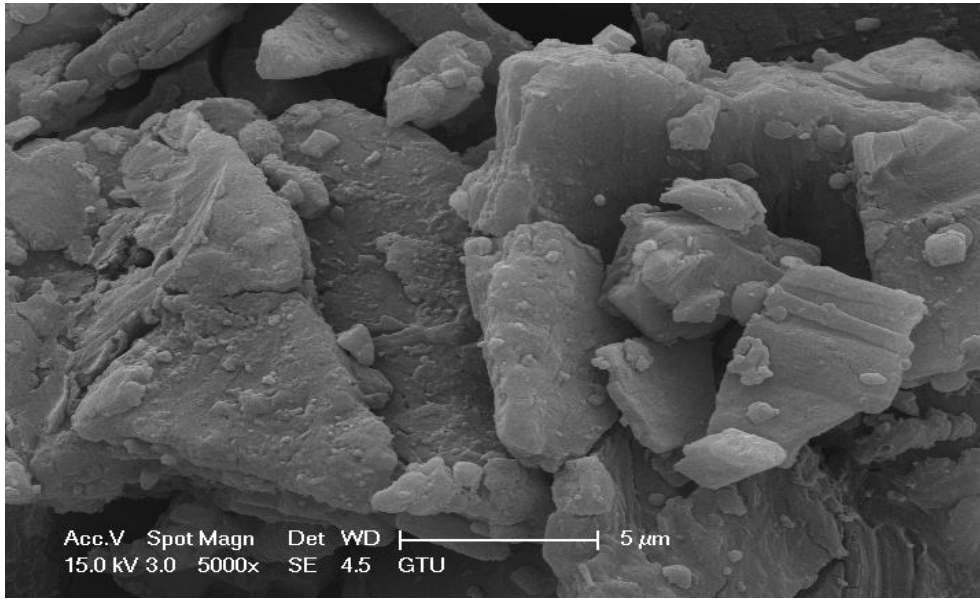


Şekil 4.20: a) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin yavaş karıştırmadaki görüntüsü, b) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin 0.45'lik filtreden geçirildikten sonraki görüntüsü (pH 13.6, 400 rpm'de 5 dk hızlı karıştırma, 20 dk 50 rpm'de yavaş karıştırma).

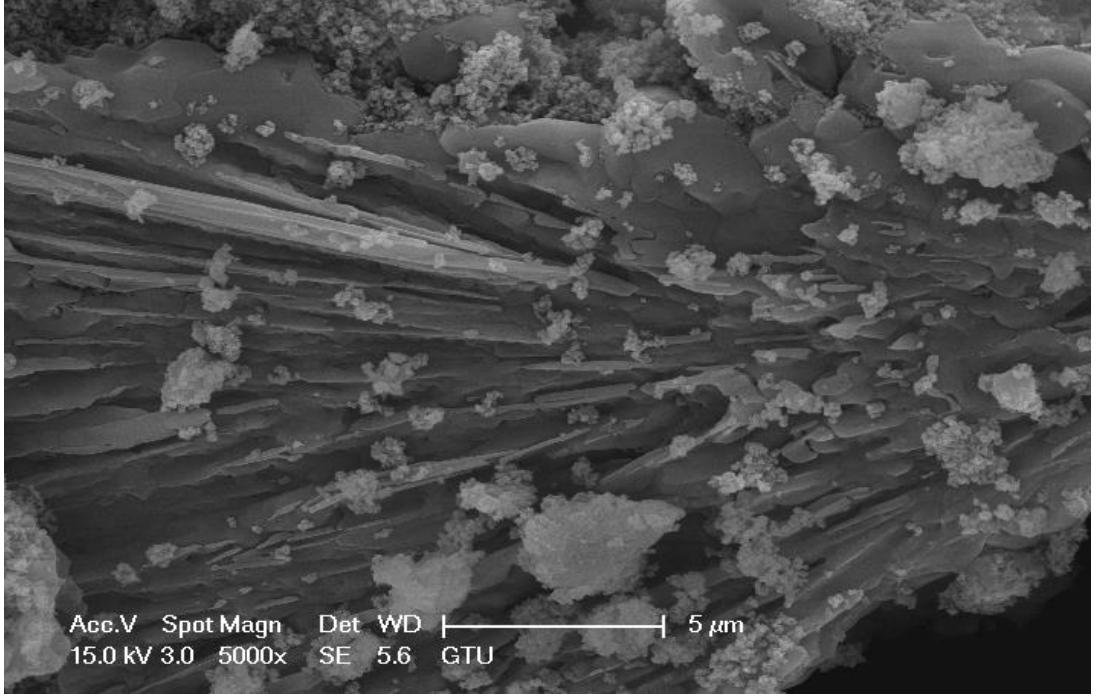


Şekil 4.21: a) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin 1 saat çökmesi sonrasındaki görüntüsü (pH 4), b) 1 saat çökmesi sonrasındaki görüntüsü (pH 7), c) 1 saat çökmesi sonrasındaki görüntüsü (pH 9).

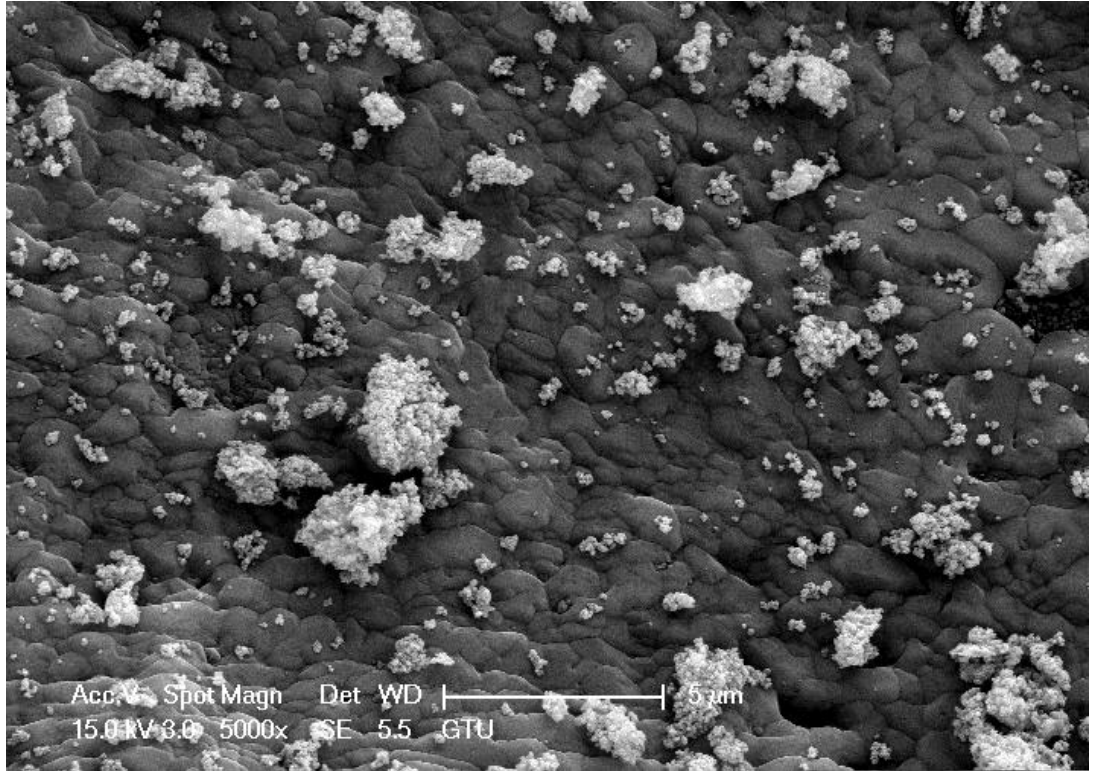
1 saat çökmesi için beklenen numelerde (pH 4, 7, 9) demir(III)hidroksit oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.21). 0.45 μm 'lik nylon membrane filtreden geçirilen numunelerin filtre kağıdı kurutulduktan sonra üzerindeki tortu kazınmış ve elde edilen tortunun da taramalı elektron mikroskobunda görüntüsü alınmıştır.



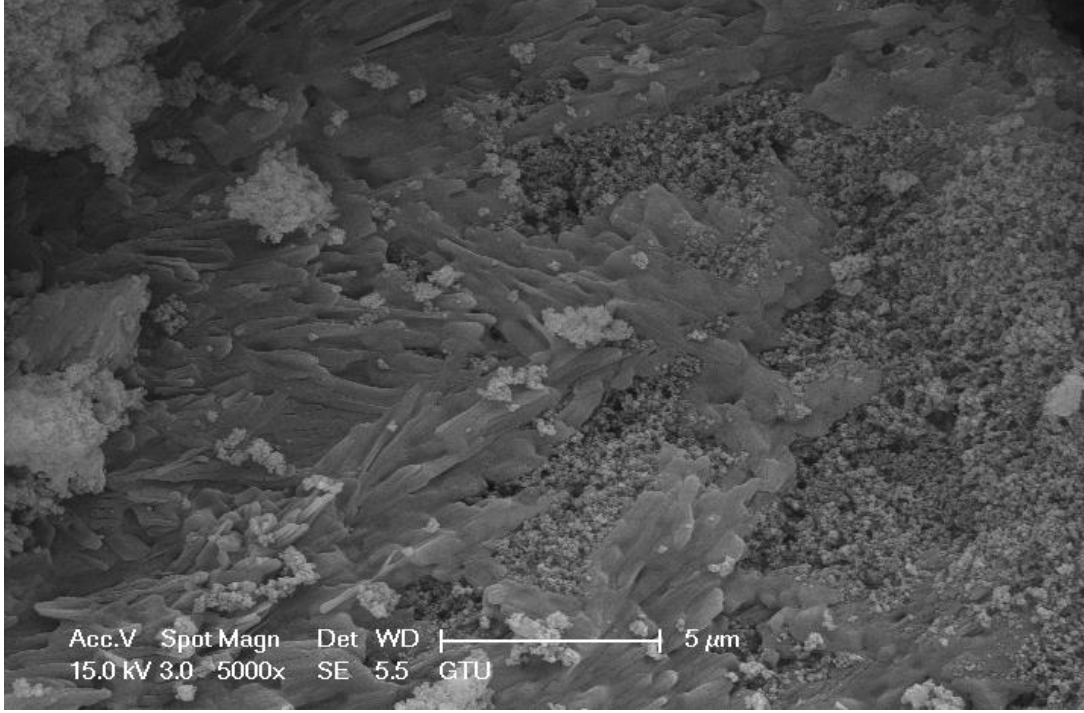
Şekil 4.22: Metilen mavisinin kendi görüntüsü.



Şekil 4.23: pH 4'deki numunenin görüntüsü (59.5 mg/L ferrat, 400 rpm'de 5 dk hızlı karıştırma, 20 dk 50 rpm'de yavaş karıştırma).



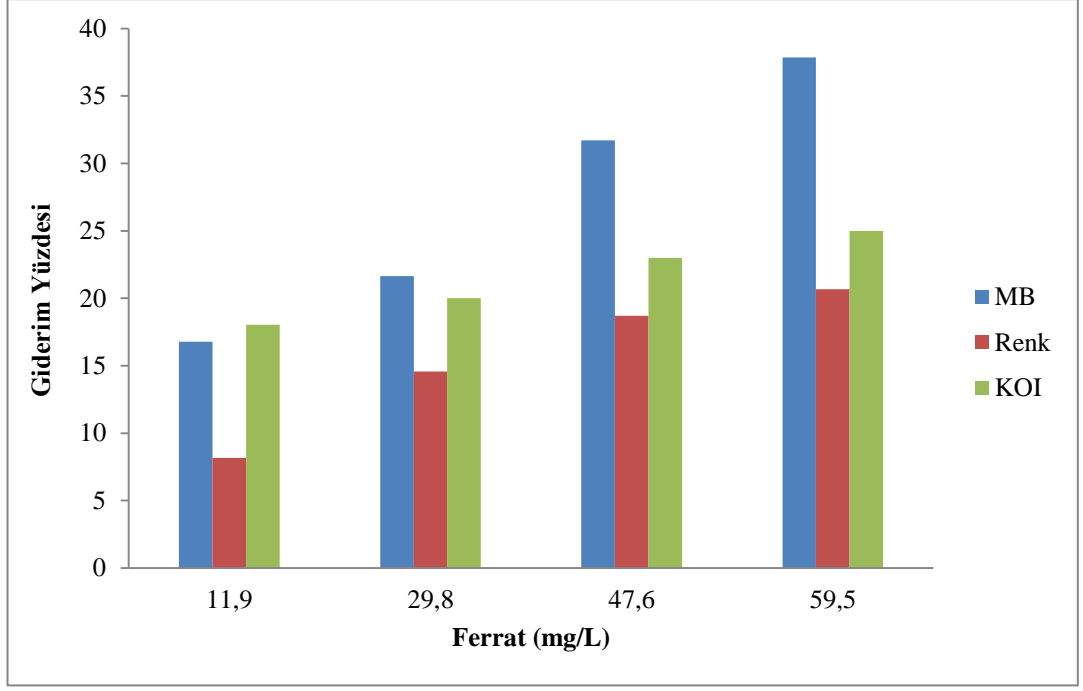
Şekil 4.24: pH 7'deki numunenin görüntüsü (59.5 mg/L ferrat, 400 rpm'de 5 dk hızlı karıştırma, 20 dk 50 rpm'de yavaş karıştırma).



Şekil 4.25: pH 9'daki numunenin görüntüsü (59.5 mg/L ferrat, 400 rpm'de 5 dk hızlı karıştırma, 20 dk 50 rpm'de yavaş karıştırma).

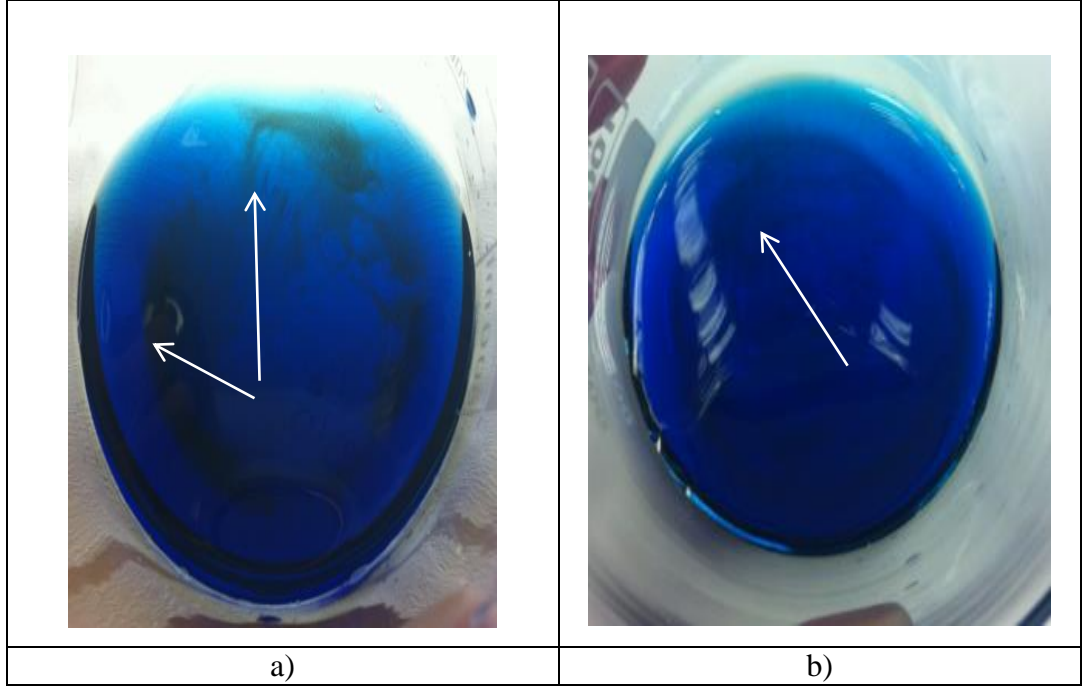
Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'e göre taramalı elektron mikroskobundan alınan görüntülerde kristal yapıların oluştuğu görülmüştür. Bu kristaller metilen mavisinin yapısında bulunan Cl^- iyonunun ortam da bulunan sodyum ile reaksiyona girip NaCl tuzunun oluşmasından kaynaklanmaktadır [8] .

pH değişmesinin (4, 7 ve 9) arıtımdaki verime etkisi olmadığı için deşarj standardı doğrusunda pH 7'de 4 farklı ferrat dozu ile ayrıca çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada da 5 dakika 400 rpm hızlı karıştırma ve sonrasında 20 dakika süresince 50 rpm yavaş karıştırma gerçekleştirilmiştir. 1 saat çökmesi beklendikten sonrasında 0.45 μm 'lik fitreden geçirilerek KOI, renk ve metilen mavi giderim yüzdeleri incelenmiştir.



Şekil 4.26: Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin farklı ferrat dozlarında MB, renk ve KOI giderimi (pH 7).

Şekil 4.26'ya göre ferrat dozunun artırılmasıyla KOI, renk ve MB gideriminin de arttığı görülmüştür. Şekil 4.27'ye göre ferrat dozunun artmasıyla oluşan demir(III)hidroksit çökelti bileşiğinin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.27: a) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin 59.5 mg/L ferrat eklenerek 1 saat çökmesi sonrasındaki görüntüsü, b) Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltinin 11.9 mg/L ferrat eklenerek 1 saat çökmesi sonrasındaki görüntüsü (pH 7).

4.3. Ferrat Üretim Maliyeti

Boyar madde gideriminde maliyet (elektrot, kullanılan kimyasal, enerji tüketimi) hesabı da önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle eşitlik (4.2), (4.3) ve (4.4) kullanılarak maliyet hesabı yapılmıştır.

$$C_{energy} = \frac{(U \cdot i \cdot t_{process})}{V} \quad (4.2)$$

$$C_{electrode; theo} = \frac{(i \cdot t_{process} \cdot M_w)}{z \cdot F \cdot V} \quad (4.3)$$

$$\text{Maliyet hesabı} = a \cdot C_{energy} + b \cdot C_{electrode} + c \cdot C_{chemical} \quad (4.4)$$

Burada U hücre potansiyelini (V), i uygulanan akımı (A), V ise hücre içindeki NaOH hacmi (m³), z elektron sayısı, F Faraday sabitini (96485 C/mol), M_w atom

ağırlığı (55.85 g/mol), a enerji fiyatını (0.07 €/kWh), b elektrot materyeli (0.85 €/kg), c kimyasal fiyatı (0.0188 €/kg) ifade eder [23].

Eşitlik (3.1)'de $t_{process}$ zamanı (h) , eşitlik (3.2)'de $t_{process}$ zamanı saniye birimindedir.

Yukarıdaki denklemlere göre daha önceden belirlediğimiz optimum ferrat üretim şartlarına göre {16 M, 1A, 9.73 (A/m²)} genel maliyeti 13.227 €/m³ bulunmuştur. Bu değer 1m³ ferrat üretimi için harcanan değerdir.

Ferrat ile arıtımda başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan boyar madde çözeltisi için 59.5 mg/L ferrat (1000/100 hacim oranı MB/ ferrat) seçilirse 1 m³ boyar madde için 1.32 € değeri bulunur.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve SONUÇ

Ferrat ile metilen mavisi (MB) boyar maddesi üzerine yapılan çalışmada en iyi giderim verimi %90 olarak pH 13.6'da elde edilmiştir. Ancak MB giderim yüzdesinin yüksek olmasına karşın bu pH değerindeki bir suyun arıtılmış olarak deşarj standardı doğrultusunda doğaya bırakılamaması sebebiyle ferrat ile arıtmadan sonra nötralizasyon ünitesi eklenerek arıtımın gerçekleştirilmesi doğru bir seçenek olarak öngörülmektedir. Diğer pH değerlerinde (4, 7 ve 9) gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre ise bu pH değerlerinin MB gideriminde çok büyük bir etkisinin görülmediği belirlenmiştir. Giderim verimleri %35-45 oranında kalmıştır. Taramalı elektron mikroskopundan elde edilen görüntülere istinaden MB kristal yapısının ferrat ile işlemden sonra değiştiği ve NaCl tuzu oluştuğu görülmüştür. Bunun sonucu olarak da numunedeki iletkenlik artmıştır.

Literatürde nohut samanı, atık patates kabuğu ve çeşitli alg ve yosun türleri kullanılarak metilen mavisi giderimi üzerine yapılan çalışmalar ferrat ile kıyaslandığında, ferratın başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan metilen mavisi boyar maddesi giderimi üzerinde etkili olduğu fakat su kirliliği kontrolü yönetmeliği deşarj standardı doğrultusunda renk parametresinin standart değeri (260 Pt-Co) karşılayamadığı görülmüştür. Bu durum ferratın kendine özgü mor rengi ile açıklanabilir.

Dört farklı dozda {(11.9, 29.8, 47.6 ve 59.5 mg/L ferrat), (pH 7 ortamında)} gerçekleştirilen çalışmada ferrat miktarının artırılması ile giderim yükselmiştir. Ancak doz uygulamasının daha da artırılması durumunda maliyet artacaktır.

Bundan sonraki araştırmalarda laboratuvar ölçekli yapılan bu çalışmanın sonuçlarının göz önünde bulundurulması, ferrat ile gerçek bir tekstil atık su arıtımı için ön bilgi sağlaması nedeniyle önem teşkil etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] ResGaz 1, (2004), Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete.
- [2] Kocaer O., Alkan U., (2002), “Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri” Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7(1), 47-55.
- [3] Kayıkoğlu G., Debik E., (2006), “Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Process”, Journal of Engineering Natural Science, 4, 59-68.
- [4] Başer İ., İnanıcı Y., (1990), “Boyar Madde Kimyası”, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 482(2), 73-120.
- [5] İskeçeli M., (2010), “Kestane Kabuklarından Sentetik Aktif Karbon Hazırlaması Ve Metilen Mavisi Gideriminde Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [6] Akyol A., (2004), “Boyar maddeler ve tekstil atıksularının fotokimyasal yöntemlerle arıtılabilirliğinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [7] İçoğlu H. İ., (2006), “Pamuklu Dokunmuş Kumasların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- [8] Kılıç M., Çepelioğullar Ö., Özsin G., Uzun B., Pütün A., (2004), “Nohut Samanı Tarla Atığının Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Gideriminde Düşük Maliyetli Biyosorbent Olarak Değerlendirilmesi”, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 29(4), 717-726.
- [9] Aytan N., (2010), “Atık Madde Olarak Patates Kabuğundan Biyosorban Üretimi Ve Metilen Mavisi İçin Adsorpsiyon Karakteristikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [10] Özkan E., (2002), “Çeşitli Biyosorbentlerle Sulu Çözeltilerinden Ağır Metal(Cr^{+6}) Ve Boyar Madde (Metilen Mavisi) Gideriminin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.
- [11] Verma A. K., Dash R.R., Bhunia Rajesh R., (2012), “A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters”, Journal of Environmental Management, 93, 154-168.
- [12] Jiang J., Lloyd B., (2002), “Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment”, Water Research, 36, 1397-1408.

- [13] Alsheyab M., Jiang J., Stanford C., (2009), "On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review", *Journal of Environmental Management*, 90, 1350–1356.
- [14] Sharma V., (2002), "Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant", *Advances in Environmental Research*, 6, 143-156.
- [15] Alsheyab M., Jiang J., Stanford C., (2010), "Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions", *Desalination*, 254, 175–178.
- [16] Koninck M., Brousse T., Be' langer D., (2003), "The electrochemical generation of ferrate at pressed iron powder electrodes: effect of various operating parameters", *Electrochimica Acta*, 48, 1425-1433.
- [17] Barışçı S., Ulu F., Sarkka H., Silanpaa M., Dimoglo A., (2014), "Electrosynthesis of Ferrate (VI) ion Using High Purity Iron Electrodes: Optimization of Influencing Parameters on the Process and Investigating Its Stability", *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 3099 – 3117.
- [18] Web 1, (2015), <http://www.researchgate.net/publication/277137507>, (Erişim Tarihi: 01/06/2015).
- [19] Barışçı S., Ulu F., Silanpaa M., Dimoglo A., (2015), "Evaluation of flurbiprofen removal from aqueous solution by electrosynthesized ferrate(VI) ion and electrocoagulation process", *Chemical Engineering Journal*, 262, 1218–1225.
- [20] Ma H., Zhuo Q., Wang B., (2009), "Electro-catalytic degradation of methylene blue wastewater assisted by Fe₂O₃-modified kaolin", *Chemical Engineering Journal*, 155, 248–253.
- [21] Chaudhuri R., Paria S., (2014), "Visible light induced photocatalytic activity of sulfur doped hollow TiO₂ nanoparticles, synthesized via a novel route", *The Royal Society of Chemistry*, 43, 5526-5534.
- [22] Yaşar S., Özcan M., (2004), "Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu İle Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı", *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(2), 50-58.
- [23] Web 2, (2015), <http://www.researchgate.net/publication/277165716>, (Erişim Tarihi: 01/06/2015).

ÖZGEÇMİŞ

Cansu KARATEPE 1989 yılında İstanbul'da doğdu. 2006 yılında başladığı Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü 2010 yılında bitirdi. Aynı yıl Çevre Mühendisi olarak iş hayatına atıldı. 2013 yılında da Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.