

**BASIC RED 46 VE BASIC YELLOW 28
BOYALARININ SUBKRİTİK SU İLE
OKSİDASYONU**

HAFİZE BAYAR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
Haziran - 2016**

**BASIC RED 46 VE BASIC YELLOW 28
BOYALARININ SUBKRİTİK SU İLE
OKSİDASYONU**

HAFİZE BAYAR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANA BİLİM DALI

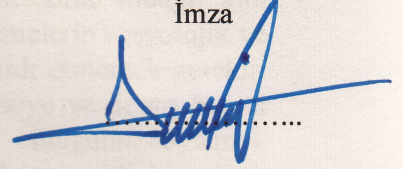
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. A. Murat GİZİR**

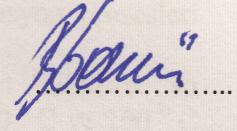
**MERSİN
Haziran 2016**

Hafize BAYAR tarafından Prof. Dr. A. Murat GİZİR danışmanlığında hazırlanan “Basic Red 46 ve Basic Yellow 28 Boyalarının Subkritik Su ile Oksidasyonu” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

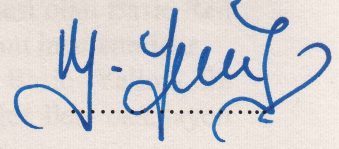
Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR

İmza


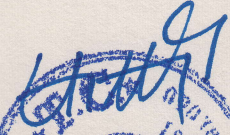
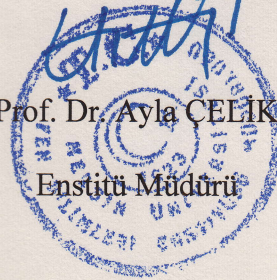
Doç.Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ



Doç.Dr. M. Kemal SANGÜN



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12./08.2016 tarih ve 2016/858./30 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Enstitü Müdürü


BASIC RED 46 ve BASIC YELLOW 28 BOYALARININ SUBKRİTİK SU İLE OKSİDASYONU

Hafize BAYAR

ÖZ

Bilim ve teknolojinin ilerlemesiyle birlikte birçok sektörde olduğu gibi tekstil sektöründe de gelişmeler meydana gelmektedir. Bu ilerlemelerin sosyolojik ve ekonomik etkileri olmakla birlikte olumsuz etkilerini de göz ardı etmemek gerekir. Ülkemizde olumlu bir yere sahip olan tekstil endüstrisi çıkış suyu ve deşarj hacmi düşünüldüğünde çevreye en çok zarar veren endüstri kolu olduğunu söylemek mümkün. Tekstil boyar maddesi içeren atık suların arıtımı için çeşitli kimyasal, fizikokimyasal, elektrokimyasal, biyolojik prosesler ve ileri oksidasyon prosesleri kullanılabilir. Bu çalışmada ileri oksidasyon metotlarından biri olan subkritik su oksidasyon metodu kullanılmıştır. Yeterli basınç altında 100 °C, 150 °C ve 200 °C sıcaklıklarda O₂, H₂O₂, K₂S₂O₈ oksidantları ile tekstil boyar maddesi olan Basic Red 46 ve Basic Yellow 28 boyalarının renk giderimi ve mineralizasyonu incelenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan metodun Basic Red 46 ve Basic Yellow 28 boyalarının renk giderimi ve mineralizasyonu için uygun ve diğer ileri oksidasyon metotlarına göre daha hızlı ve etkili olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Subkritik su oksidasyonu, Islak hava oksidasyonu, Basic Red 46 ve Basic Yellow 28

Danışman: Prof. Dr. A. Murat GİZİR, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı

SUBCRITICAL WATER OXIDATION OF BASIC YELLOW 28 AND BASIC RED 46 TEXTILE DYES

Hafize BAYAR

ABSTRACT

The progress of science and technology developments occur, in the textile sector, as in many other sectors. Although the negative impacts of a sociological and economic effects of this progress should not be overlooked. In our country, the textile industry, which has a positive place, when considering the volume of effluent and discharges this industry gives the most damage to the environment, is possible. For the treatment of the waste water containing textile dyes various chemical, physico-chemical, electrochemical, biological processes, and advanced oxidation processes can be used.

Subcritical water oxidation (wet air oxidation) method was used in this study as the one of the advanced oxidation method. Under the sufficient pressure and at the temperature of 100 ° C, 150 ° C and 200 ° C with O₂, H₂O₂, K₂S₂O₈ as oxidant, textile dyes are Basic Red 46 and Basic Yellow 28 dyes' decolorization and mineralization was examined.

It is shown that the method used in this study is appropriate and faster than other advanced oxidation methods for decolorization and mineralization of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 textile dyes.

Key words: Subcritical water oxidation, wet air oxidation, Islak hava oksidasyonu, Basic Red 46 and Basic Yellow 28 Textile dyes

Supervisor: Prof. Dr. A. Murat GİZİR, Mersin University, Chemistry Department

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana bilgi ve deneyimlerinden yararlanma olanağı sunan, yüksek lisans çalışmalarımı sürdürmemde ve sonuçlandırmamda önerileriyle büyük katkı sağlamış olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. A. Murat GİZİR' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca gerek deneysel, gerek teorik bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Belgin GÖZMEN' e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda bana sürekli destek veren ve yardımcı olan laboratuvar arkadaşlarım Arş. Gör. Özkan GÖRMEZ ve Arş. Gör. Dr. Erdal YABALAK' a, her zaman ve her konuda yanımda olan ve beni destekleyen sevgili arkadaşım Gurbet YANDIM' a teşekkür ederim.

Maddi desteğinden dolayı Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü yanımda olan, beni destekleyen aileme yürekten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARI VE BOYAR MADDELER	3
2.1.1. Tekstil Atık Sularının Karakteristikleri	3
2.1.2. Boyar Maddeler	5
2.1.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkisi	5
2.2. BOYAR MADDELERİN SINIFLANDIRILMASI	7
2.2.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	8
2.2.1.1. Suda çözünen boyar maddeler	8
2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler	9
2.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma	10
2.2.2.1. Bazik (katyonik) boyar maddeler	10
2.2.2.2. Asidik (anyonik) boyar maddeler	11
2.2.2.3. Direkt boyar maddeler (Substansif boyar maddeler)	12
2.2.2.4. Mordan boyar maddeler	12
2.2.2.5. Reaktif boyar maddeler	12
2.2.2.6. Küpe boyar maddeler	12
2.2.2.7. İnkışaf boyar maddeler	12
2.2.2.8. Metal – kompleks boyar maddeler	13
2.2.2.9. Dispersiyon boyar maddeleri	13
2.2.2.10. Pigment boyar maddeleri	13
2.2.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma	13
2.2.3.1. Azo boyar maddeler	14
2.3. ATIK SULARDAN BOYAR MADDE GİDERME TEKNİKLERİ	15
2.3.1. Fizikokimyasal Metotlar	15
2.3.1.1. Adsorpsiyon	15
2.3.1.2. Koagülasyon	16

2.3.1.3. Filtrasyon.....	16
2.3.1.4. İyon değiştirme	16
2.3.2. Kimyasal Metotlar	17
2.3.2.1. Ozonlama.....	17
2.3.2.2. Hipoklorit ile yükseltgeme	18
2.3.2.3. Mikrobiyal işlemler.....	18
2.3.2.4. Enzimatik ayrışma	19
2.3.2.5. Elektrokimyasal metotlar	19
2.3.2.6. İleri oksidasyon metotları	19
3. MATERYAL METOD	33
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR.....	33
3.1.1. Kullanılan Boyalar	33
3.1.2. Kullanılan Diğer Kimyasallar	34
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	35
3.2.1. UV-Visible Spektrofotometre.....	35
3.2.2. TOK Kitleri	35
3.2.3. GC-MS.....	35
3.2.4. İyon Kromatografi Cihazı (IC).....	36
3.2.5. Islak Hava Oksidasyonu (IHO) Sisteminde Kullanılan Materyaller.....	36
3.3. YÖNTEM.....	38
3.3.1. Islak Hava Oksidasyonu (IHO).....	38
3.3.3. Peroksit ve Persülfatla Yapılan Deneyler	39
4. BULGULAR VE TARTIşMA	40
4.1. BASİC RED 46 VE BASİC YELLOW 28 BOYALARININ ISLAK HAVA OKSİDASYONU.....	40
4.1.1. Islak Hava Oksidasyon Yönteminde Sıcaklığın Etkisi.....	40
4.1.2. Hidrojen Peroksit Etkisi	44
4.1.3. Potasyum Persülfat Etkisi	49
4.2. İyon Kromatografisi (IC) Analizleri	53
4.3. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS).....	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİş VE ESERLER LİSTESİ.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Tekstil atık sularının ortalama özellikleri	4
Çizelge 2.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	7
Çizelge 2.3. Bazı maddelerin oksidasyon potansiyelleri	24
Çizelge 4.1. BR46 boyasının % renk giderimi değerleri x: mol boya y: mol oksidant	45
Çizelge 4.2. BY28 boyasının % renk giderimi değerleri. x:mol boya, y:mol oksidant	45
Çizelge 4.3. BR46 boyasının TOK analizlerine göre % mineralizasyon değerleri. x:mol boya, y:mol oksidant	47
Çizelge 4.4. BY28 boyasının TOK analizlerine göre % mineralizasyon değerleri. x: mol boya, y: mol oksidant	47
Çizelge 4.5. BR46 boyasının % renk giderimi x: mol boya, y: mol oksidant.....	49
Çizelge 4.6. BY28 boyasının % renk giderimi x: mol boya, y: mol oksidant	49
Çizelge 4.7. BY28 boyasının % mineralizasyon değerleri	51
Çizelge 4.8. BR46 boyasının % mineralizasyon değerleri.....	51
Çizelge 4.9. BR46 ve BY28 boyasının IC analizi sonucu elde edilen anyon ve katyon değerleri	53
Çizelge 5.1. Kullanılan oksidantların renk giderimi ve mineralizasyon verimlerinin karşılaştırılması	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. (a) Basic Red 46 (BR46), (b) Basic Yellow 28 (BY28) boyalarının kimyasal yapıları.	14
Şekil 2.2. Suyun faz diyagramı	20
Şekil 2.3. Arazi tipi ıslak hava oksidasyon sistemi	22
Şekil 2.4. Endüstriyel ıslak hava oksidasyonu sistemi-Texas Amerika	23
Şekil 3.1. Basic Red 46 boyasının kimyasal yapısı ve özellikleri.....	33
Şekil 3.2. Sabit yataklı yüksek basınç reaktörü.....	37
Şekil 4.1. BR 46 boyasının sabit basınç (30 bar O ₂) ve değişen UV sonuçlarına göre elde edilen % renk giderimi.	41
Şekil 4.2. BY28 boyasının sabit basınç (30 bar O ₂) ve değişen sıcaklıklarda UV sonuçlarına göre elde edilen % renk giderimi.....	42
Şekil 4.3. BR46 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri. Oksidant: O ₂	43
Şekil 4.4. BY28 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri. Oksidant: O ₂	43
Şekil 4.5. BR46 boyasının UV sonuçlarına göre elde edilen % renk giderimi. Oksidant: H ₂ O ₂	46
Şekil 4.7. BR46 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri. Oksidant; H ₂ O ₂	48
Şekil 4.8. BY28 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri. Oksidant; H ₂ O ₂	48
Şekil 4.9. BR46 boyasının UV sonuçların göre elde edilen % renk giderimi. Oksidant: K ₂ S ₂ O ₈	50
Şekil 4.10. BY28 boyasının UV sonuçların göre elde edilen % renk giderimi. Oksidant: K ₂ S ₂ O ₈	50
Şekil 4.11. BR46 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri. Oksidant : K ₂ S ₂ O ₈	52
Şekil 4.12. BY28 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri. Oksidant: K ₂ S ₂ O ₈	52
Şekil 4.13. BY 28 boya molekülü için parçalanma mekanizması önerisi.....	54

SİMGELER ve KISALTMALAR

- BR46:** Basic Red 46
BY28: Basic Yellow 28
AOX: Adsorplanabilen klorlu bileşikler
WAO: Islak hava oksidasyonu
CMC: Karboksimetil Selüloz
PVA: Polivinil Alkol
KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BM: Boyar Madde
WAO: Islak Hava Oksidasyonu
WPO: Islak Peroksit Ok sidasyonu
SCWO: Süperkritik Su oksidasyonu
UV: Ultraviyole
RB4: Reaktif Blue 4
BR46: Basic Red 46
BR2: Basic Red 2
BOİ: Biyolojik oksijen İhtiyacı
TOK: Toplam Organik Karbon
TİK: Toplam İnorganik Karbon
TK: Toplam Karbon
HPLC: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
RB 5: Reactive Black 5
RH: organik bileşiklerle
İC: İyon Kromatografisi
GC-MS: Gaz Kromatografisi

1. GİRİŞ

Tekstil ve boya endüstrisinde son yıllarda kaydedilen teknolojik ilerlemeler daha yararlı ürünlerin elde edilmesini kolaylaştırırken buna paralel olarak çevre için giderilmesi zor olan problemlere de neden olmaktadır. Tekstil endüstrisi, çıkış suyu ve deşarj hacmi düşünüldüğünde çevreyi en çok kirleten ve çevreye en çok zarar veren endüstri kolu olarak ifade edilmektedir. [Şen ve Demirer, 2003].

Tekstil ürünlerinin üretim aşamalarında yer alan prosesler, geleneksel arıtma yöntemleriyle yeterince arıtılmayan ve kimyasal kompozisyonu çok karışık olan atık sular içerik olarak tüketici isteğine göre hızla ve sürekli değişmektedir. Ayrıca tekstil atık suyunun kimyasal kompozisyonu tüketici eğilimlerine göre hızla değişim göstermektedir [Uzal ve Yılmaz, 2005]. Tekstil atık sularında toksik maddeleri, inhibitör bileşikler, biyolojik olarak zor bozulan organik maddeler ve adsorplanabilen klorlu bileşikler (AOX), pH ve tuzlar önemli kirleticiler arasında yer almaktadır [Şen ve Demirer, 2003]. Tekstil endüstrisi çıkış suyu, KOİ (800-1600 mg/L), renk yüksek görünürlükte (3000-4500 ADMI Units), pH (9-11), alkalinite ve toplam katılar (6000-7000 mg/L) ile ifade edilmektedir [Manu ve Chaudhari, 2002].

Tekstil endüstrisinin dünya çapında üretimi yıllık 30 milyon ton olduğu bilinmektedir ve bunun için yılda ortalama 7×10^5 tonun üzerinde yani yaklaşık 10.000 çeşit boya üretilmektedir. Üretilen boyaların %10'u endüstriyel arıtma tesislerinden çıkış suyu ile alıcı su ortamlarına geçmektedir. [Talarposhti vd., 2001]. Arıtma tesisi çıkış sularının renkli olması ve organik madde içermesi çevresel açıdan önemli bir sorundur ve alıcı sulara verilmeden önce giderilmesi gerekmektedir [Manu ve Chaudhari, 2002].

Boya, tekstil atık sularında arıtımı en zor olan parametredir [Şen ve Demirer, 2003]. Kullanılan boyaların % 70'ini azo boyar maddeler oluşturmaktadır. (-N=N-) çift bağı ile karakterize edilen azo boyar maddeler kompleks yapılarından dolayı giderimi oldukça zor bir işlemdir. Boya giderimi için fiziksel/ kimyasal, biyolojik arıtma prosesleri ve ileri oksidasyon-biyolojik arıtma kombinasyonu gibi birçok yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerin avantajı olduğu kadar dezavantajı da vardır. Biyolojik prosesler boyar maddelerin giderilmesinde çok etkili değildir. Fiziksel ve kimyasal proseslerde ise çamur oluşumu ve adsorban ihtiyacı gibi nedenlerden dolayı yetersiz kalmaktadır [Amrane vd., 2008; Koprivanac vd., 2006].

Çok güçlü bir oksitleyici olan hidroksil radikalının (OH^{*}) oluşmasına dayanan ileri oksidasyon teknikleri toksik, dirençli ve tehlikeli organik-inorganik atıkların degradasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, hidroksil radikali oluşumuna dayanan prosesler arasında olan subkritik su oksidasyonu metodu kullanılarak tekstil sektöründe kullanılan, Basic Red 46 (BR46) ve Basic Yellow 28 (BY28) boyalarının oksidasyonu üzerinde çalışılmıştır. Islak hava oksidasyonu (WAO) olarak da bilinen subkritik su oksidasyonu, 398-593 K sıcaklık ve 0,5-20 MPa basınç koşulları altında organik bileşiklerin bir yükseltgeyici kullanılarak sulu fazda oksidasyon işlemidir. Oksidasyonda farklı yükseltgeyicilerin kullanılması reaksiyon hızını önemli ölçüde arttırmaktadır. Zararlı organik bileşiklerin ve mikro kirleticilerin CO₂ ve H₂O gibi zararsız anorganik bileşiklere dönüşümü subkritik su oksidasyonu ile mümkündür. Subkritik su oksidasyon sonucunda diğer termal proseslerde oluşan NO_x, SO_x, dioksinler, furanlar ve kül oluşmaz. Subkritik su oksidasyonu şartlarında oksijenin su içindeki çözünürlüğünün artması ve suyun çok iyi bir ısı transferi sağlaması, organik bileşiklerin oksidasyonu için mükemmel bir ortam sağlamaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARI VE BOYAR MADDELER

2.1.1. Tekstil Atık Sularının Karakteristikleri

Boyarmaddeler çok değişik alanlarda kullanılmakla birlikte en önemli kullanım alanlarından biri de tekstil endüstrisidir. Boyarmaddeler bu sektörde kullanılan diğer kimyasallara oranla miktar olarak çok daha az kullanılmakla birlikte çok az bir miktarı bile atık sularının daima renkli olmasına neden olmaktadır. [Başbüyük ve Forster, 1997]. Tekstil endüstrisi çıkış suyu çeşitli renklerde olabilmekte ve günden güne hatta bazen tüketici isteklerini karşılayabilmek için kullanılan boyarmadde günde birkaç kez değişmektedir. Bu değişim atık suyun KOİ'si üzerinde etkili olmaktadır. Arıtılmadan alıcı suya bırakılan atık sular canlılar için risk oluşturmaktadır [Lin ve Peng, 1994]. Alıcı sulara arıtılmadan verilen tekstil atık suları suyun renginin değişmesine ve canlı yaşamı üzerinde toksik etki oluşturmaya neden olmaktadır. Ayrıca rengi değişen suyun ışık geçirgenliği azaldığından fotosentez hızı ve buna bağlı olarak da suyun kendi kendini özümleme kapasitesi azalmaktadır [Şengül, 1991]. Tekstil atık sularının alıcı suları renklendirmesiyle kirlenen bu sular diğer endüstri (bira, kağıt vb.) dalları için kullanılamamaktadır.

Farklı türde boyarmadde kullanımı atık sularda büyük pH dalgalanmalarına (pH' ı 2'den 12'ye) sebep olmaktadır. Bu dalgalanmalar nedeniyle özellikle aktif çamur ve kimyasal arıtım süreçlerini kısıtlamaktadır. Bu yüzden atık suların arıtım süreçlerinde pH ayarlaması gerekli görülmüştür. [Lin ve Peng, 1994]. Tekstil atık suların arıtımına başlanmadan önce yapılması gereken bir ön işlem de ısı giderilmesi işlemidir. Çünkü boyama sırasında 900 °C'ye yıkama suları kullanılır. Atık sularının sıcaklığı ise ~ 400 °C'ye varabilmektedir. Bu sıcaklıklarda boya giderimi gerçekleştirilemediği için 300 °C ve daha düşük sıcaklıkta ön ısı giderimi gerektirir. Bunların dışında tekstil atık sularında yer alan diğer kirlenmeler ise karboksimetil selüloz (CMC) polivinil alkol (PVA) kimyasal maddeleri parçalamak için kullanılan

nişasta ve liflerdir. Kullanılan bu lifler doğal (bitkisel-pamuk, hayvansal- yün) ve sentetik (akrilik naylon vb.) olmak üzere 2'ye ayrılır. Bu lifler yüksek KOİ değerlerine sahiptirler [Singleton, 1983].Söz konusu atık suların KOİ içeriği ve renk yoğunluğuna göre 3 gruba ayrılırlar. Işığı çok az geçiren ve KOİ derişimi 1600 mg/L'nin üzerinde olan sular yüksek şiddetli atık sular olarak tanımlanır. Orta şiddetteki atık suların KOİ derişimi 800-1600 mg/L iken, KOİ derişimi < 800 mg/L olan atık sular ise düşük şiddetli atık su olarak tanımlanır. Tekstil sularının çoğu orta ve düşük şiddetteki atık su sınıfına girer. Bunların arıtımı ile bağıl kirlilik derecesi orantılıdır [Lin ve Peng, 1994].

Çizelge 2.1. Tekstil atık sularının ortalama özellikleri [Lin ve Peng, 1994].

Tip	BOİ (mg/L)	KOİ (mg/L)	PH	Askıda Katı Madde(mg/L)	Sıcaklık (°C)	Yağ (mg/L)	İletkenlik (µS)
Yüksek Şiddetli	500	1500	10	250	28	50	2900
Orta Şiddetli	270	970	9	137	28	21	2500
Düşük Şiddetli	100	460	10	91	31	10	2100

Tekstil atık sularında bulunan ve kükürlü maddelerin kullanımından meydana gelen sülfürlü bileşikler özellikle beton borular üzerinde korrozif etki yapar. 300 mg/L'nin üzerindeki sülfat derişimleri söz konusu olduğunda beton kanalizasyon borularında korozyona neden olurlar. Ayrıca, yünlü tekstil atıklarında bulunan yağlar ve sabunların bozunmasıyla meydana gelen yağ asitlerinin de kanalizasyon kanallarında korozyon etkisi vardır [Şengül, 1991].

2.1.2. Boyar Maddeler

Tekstil endüstrisinde boya, kumaşa renk vermek için kullanılır. Boyama ve diğer işlemlerde kullanılan organik ve inorganik bileşiklerin çeşitliliği nedeniyle büyük miktarlarda kimyasal tüketimi olmaktadır. Kullanılan kimyasal maddeye göre atık suyun özelliği de değişmektedir. Alıcı ortama verilen endüstriyel atık sular alıcı suyun rengini değiştirmekte ve ışık geçirgenliğini azaltarak canlı yaşamını tehlikeye sokmaktadır. Bununla birlikte boyar maddeler suda bulunan organizmalarda birikerek toksik ve kanserojenik ürünlerin oluşmasına sebep olabilmektedir. Bu yüzden atık suların arıtımı hayati önem taşımaktadır. Ancak tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler kompleks yapıda oldukları için giderimi oldukça zordur.

Boyar maddeler, rengi veren kromofor grup ile boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup olmak üzere iki ana bileşikten oluşmaktadır. Boya iplik etkileşimi (adsorbsiyonu) boyanın cinsine bağlı olmakla birlikte zaman, sıcaklık, pH ve kullanılan yardımcı kimyasallar da adsorbsiyonda etkili olmaktadır. Yalnızca bir boyama için farklı birçok kimyasal boyar madde kullanıldığı için çıkış suyunu karmaşık hale getirmektedir. Bu yüzden çok fazla kirletici meydana gelmekte ve farklı kategorilere ayrılmaktadır [Gürbüz ve Akinal-2002].

2.1.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkisi

Banat ve diğerleri (1996), yaptıkları literatür taramasındaki bilgilere göre, tekstil boyalarının kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik bozunmaya karşı dayankılı ve yıllarca bozunmadan kalabilmektedirler. Boyar maddeler gün ışığında suda, sabunla v.b. şekilde bozunmaya uğramazlar ve boyar madde içeren atık suların iyileştirilmesi zordur. Tekstil endüstrisi atık suları içerdikleri boyar maddelerden dolayı rekalsitran maddelerdir. Doğal olarak giderimleri mümkün değildir. Aynı zamanda aromatik yapı bulundukları için toksik ve kanserojenik etkilere neden olmaktadır. Endüstriyel atık sular alıcı suya aktarıldıkları zaman suyun rengini değiştirerek ışık geçirgenliğini azaltırlar. Bu yüzden fotosentezi aksi yönde etkilerler.

Işık alamayan ve florası bozularak ekolojik dengenin bozulmasına, suyun toksik değerinin yükselmesine ve toplu balık ölümlerinin yaşanmasına neden olurlar.

Azo boyar maddelerin memeli hayvanlara geçmesi durumunda boya, bağırsaktaki bazı bakteriler ve karaciğerdeki bazı enzimler tarafından indirgenerek aromatik yapıda bileşik oluşturular. Oluşan bu yapıdaki bileşikler canlı için toksik etkiye neden olurlar [Rafii vd., 1995].

Mikroorganizmalar tarafından doğada boyar madde moleküllerinin degradasyonu yavaş olmaktadır. Yani boyanın yüksek derişimleri kalıcıdır ve akümüle olmaktadır. Bununla beraber, oluşabilecek herhangi bir indirgenme aromatik aminler gibi ($C_6H_5-NH_2$) toksik olan, çevreye uyumsuz küçük moleküllerin ortaya çıkmasına neden olabilir [Talarposhti vd., 2001].

2.2. BOYAR MADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Boyar maddeler kimyasal yapı, çözünürlük ve boyama özellikleri baz alınarak sınıflandırılmaktadırlar. Boyar maddelerin sınıflandırılması Çizelge 2.1.' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Çözünürlüklerine göre Sınıflandırma	Boyama özelliklerine göre sınıflandırma	Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma
<ul style="list-style-type: none">· Suda Çözünen boyar maddeler· Zwitter iyonik karakterli boyar maddeler· Suda çözünmeyen boyar maddeler· Substrattan çözünen boyar maddeler· Katyonik boyar maddeler· Anyonik boyar maddeler	<ul style="list-style-type: none">· Bazik boyar maddeler· Asidik boyar maddeler· Direkt boyar maddeler· Metal kompleks boyar maddeler· Reaktif boyar maddeler· Pigment boyar maddeler· Sülfür boyar maddeler· Dispers boyar maddeler· Küpe boyar maddeler· Mordan boyar maddeler	<ul style="list-style-type: none">· Azo boyar maddeler· Nitro ve Nitrozo boyar maddeler· Polimetin boyar maddeler· Arilmetin boyar maddeler

Boyar maddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, diazo, stilben, difenil, metan, triaril, metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakinin, talosiyanin, kloro, dikloro-triazinilve remazol olmak üzere türevleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün hem temel yapısı hem de molekülün kromojen ve renk veren özellikleri esas kabul edilebilir [Gezergen, 1998].

2.2.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

2.2.1.1. Suda çözünen boyar maddeler

Boyar maddeler tuz oluşturabilecek en az bir tane grup taşır. Boyanın sentezi sırasında başlangıç maddeleri, boyanın suda çözünmesini sağlayan grup içermektedir. Eğer çözücü grup içermiyorsa boya molekülüne sonradan eklenerek de çözünürlük sağlanabilir. Ancak başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesi tercih edilir. Suda çözünen boyarmaddeler tuz bulduran grup karakterine göre üçe ayrılır:

Anyonik suda çözünen boyar maddeler

Anyonik boyar maddeler en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$) ve bazen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve COONa). Asidik ve doğrudan boyar maddeler bu sınıfa girer.

Katyonik suda çözünen boyar maddeler

Molekülde asitlerle tuz oluşturmuş halde bazik bir grup bulunur (örneğin $-\text{NH}_2$). Molekülde çözünürlüğü sağlayan gruptur. Anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi anorganik asitler kullanılır.

Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Bu boya grubunda hem asidik hem bazik grup bulunur. Gruplar kendi içinde bir tuz oluşturur. Bunların molekülünde hem asidik ve hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler bazik veya nötr ortamda anyonik boya gibi davranırlar.

2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Tekstil ve diğer endüstri alanlarında kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri aşağıdaki gibi sınıflara ayırmak mümkündür:

Substratta çözünen boyar maddeler

Suda çözünmeden sadece süspansiyonu halinde dağılırlar. Sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyalar bu sınıfta yer alır.

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler

Bu gruba giren boyar maddeler her tür organik çözücüde çözünürler. Bu boyalar sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Vaks, petrol ve matbaa mürekkebi ürünlerinin boyanmasında kullanılırlar.

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler

Bazı indirgeme maddeleri ile suda çözünür hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilmektedirler. Elyafa uygulandıktan sonra tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale getirirler. Kükürt ve küpe boyaları bu uygulamaya örnek verilebilir.

Polikondenzasyon boyar maddeler

Elyaf üzerine uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle birleşerek büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir.

Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler

Azoik boyar maddelerin ve ftalosiyanınların de bu sınıfa girdiği boyar maddeler elyaf içinde iki ayrı bileşenden kimyasal reaksiyonla oluşturulan boyalardır.

Pigmentler

Boyar maddelerden farklı yapısı olan, elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisiz olan bileşiklerdir. Kuruyan yağlar ve reçineler içinde süspansiyonları halinde uygulanırlar [Başer,1990].

2.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Endüstride boya uygulayıcıları, boyayı kimyasal yapısı ile değil boyanın hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Boyama özelliklerine göre boyalar, aşağıdaki gibi sınıflandırılır:

2.2.2.1. Bazik (katyonik) boyar maddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olan bu boyalar çözelti içinde molekülün pozitif yüklü iyon haline gelen kısım renkli kısım olduğu için katyonik boya olarak da adlandırılırlar. Boyar madde ve elyaf ilişkisi iyoniktir. Boyar madde katyonu elyafın anyonik grubu ile tuz oluştururlar. Pozitif yük taşıyıcısı S ve N atomlarını içermektedir. Bazik (proton alan) olarak davrandıklarından anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar.

İlk sentezlendiklerinde tekstil boyası olarak kullanılmış olsalar da renk haslıkları düşük olduğu için terk edilmiştir. Bazik boyalar akrilik liflerin ortaya çıkması ile epey önem kazanmıştır. Akrilik liflerin boyanmasında yalnızca bazik boyar maddeler kullanılmaktadır. Renkli kısmı pozitif yüklü olan tek boyar madde sınıfıdır. Bunlar akrilik liflere zayıf asidik ortamda uygulanır. Bazik boyaların anyon

olarak klorür (Cl⁻) bulunur. Klorür anyonu boyanın suda çözünmesine yardım eder. Bazik boyaların akrilik liflere karşı substantiviteyi yüksek ve dar bir sıcaklık sınırında boya çekimi yüksektir. Boyar madde katyonu lifin negatif yüklü olan yüzeyine adsorblanır. Böylece lifin negatif yükü nötralleştirilir. Boyama banyosunun sıcaklığının yükselmesi, boyar maddenin elyafın polimer sistemi içine girmesi için gerekli enerjiye sahip olmasını sağlar. Boyar madde polar bağlar oluşturarak elyaf içinde yerleşir. Lif içindeki serbest asidik grupların sayısı, bazik boyar maddenin akrilik elyafla ancak kantitatif miktarlarda bağlanabileceğini belirler.



Akrilik elyafın boyanmasında dalgalı boyanmayı önlemek üzere boyama banyosuna katyonik yapıda bir geciktirici (yüzey-aktif madde) eklenir. Bu madde boyar madde ile yarışarak lifin negatif merkezlerine boyar madde yerine kendisi bağlanmaya çalışır. Böylece elyaf üzerine boyar madde moleküllerinin birikmesi önlenir. Lifin negatif merkezlerinde katyonik yavaşlatıcı bulunması, akrilik life karşı büyük substantiviteye sahip bazik boyarmaddenin yavaş yavaş, düzgün bir boyama vermek üzere katyonik madde ile yer değiştireceği anlamına gelmektedir.

2.2.2.2. Asidik (anyonik) boyar maddeler

Asidik (anyonik) boyalar genelde Bm-SO₃⁻Na⁺ (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde formüllendirilirler. Yapılarında en az bir tane sülfonik asit grubu SO₃-H veya -COOH karboksilik asit grubu içerirler. Boya uygulaması asidik ortamda yapıldığından ve hemen hepsinin organik asitlerin tuzları olduğundan asidik boyar madde olarak tanımlanmakta anyonik boyar madde grubuna girerler. Bunların dışında metal kompleks, reaktif ve sülfonik asit grubu içeren boyar maddeler de anyonik yapıdadır. Ancak boyama yöntemleri farklı olduğu için asidik gruba dahil edilmezler.

2.2.2.3. Direkt boyar maddeler (Substansif boyar maddeler)

Direkt ve asidik boyar maddeler arasında yapısal olarak net bir sınır yoktur. Direkt boyar maddeler genelde sülfonik ve bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır.

2.2.2.4. Mordan boyar maddeler

Doğal ve sentetik boyaların çoğu bu sınıfa girer. Boyar maddeyi elyafa sabitleyen madde veya bileşim anlamı taşıyan mordan sözcüğü ile ifade edilirler. Mordan boyalar asidik ve bazik fonksiyonel grup içerirler. Ayrıca elyaf ile kararsız bileşik oluştururlar.

2.2.2.5. Reaktif boyar maddeler

Reaktif gruplar içeren ve elyaftaki fonksiyonel gruplarla kovalent bağ oluşturabilen boyar maddelerdir.

2.2.2.6. Küpe boyar maddeler

Suda çözünmeyen ve karbonil grubu içeren küpe boyar maddeler indirgeme ile suda çözünür hale getirilerek elyafa çekilirler. Elyafa çekilen boyalar sonra da oksidasyonla tekrar çözünmez hale getirilirler.

2.2.2.7. İnkişaf boyar maddeler

Azoik boyar maddeler de denilen Naftol-As boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri bu sınıftandırılır.

2.2.2.8. Metal – kompleks boyar maddeler

Azo boyar maddeler ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşan boyar maddelerdir. Kompleks yapının oluşumunda azo grubu rol oynar.

2.2.2.9. Dispersiyon boyar maddeleri

Dispersiyon boyalar suda çok az çözünebilen ve suda dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir.

2.2.2.10. Pigment boyar maddeleri

Tekstilde elyaf organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir ancak daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf ilgisi olmadığı gibi, kimyasal bağ ve adsorbsiyon da yapmazlar.

2.2.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre sınıflandırıldığında hem molekülün kromojen ve renk veren kısmı hem de molekülün temel yapısı esas kabul edilebilir. Boyar maddenin sentezi ve uygulamadaki pratik özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir. Buna göre boyar maddeler:

1. Azo boyar maddeleri
2. Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
3. Polimetin boyar maddeleri
4. Arilmetin boyar maddeleri
5. Aza annulen boyar maddeleri
6. Karbonil boyar maddeleri
7. Kükürt boyar maddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır [Başer ve İnanıcı, 1990].

2.3. ATIK SULARDAN BOYAR MADDE GİDERME TEKNİKLERİ

Boyar maddeler genellikle atıldıkları su kaynaklarında güneş ışığı altında mikrobiyal bozunmalara ve sıcaklığa, yüksek kararlılık ve direnç gösterirler. Bu boyar maddelerin içeriklerinde bulunan en büyük bileşenler, atık su tabakasında bozunmaya uğramazlar. Bu nedenle atık sular alıcı su ortamlarına verilmeden önce boyar maddeler giderilmelidir. Boyar maddeleri içeren atık suların arıtılması için yaygın olarak kullanılan metotlar; değişik kimyasal, fizikokimyasal, elektrokimyasal prosesler, biyolojik prosesler ve oksidasyon prosesleridir [Martinez-Huitle ve Brillas, 2008].

2.3.1. Fizikokimyasal Metotlar

2.3.1.1. Adsorpsiyon

Atık suyun renk gideriminde en çok kullanılan adsorpsiyon yöntemi aktif karbon yöntemidir. Asit, katyonik ve mordan boyaların giderilmesinde çok etkili olurken; reaktif, direkt dispers, vat ve pigment boyalarının giderilmesinde daha az etkilidir. Kullanılan karbonu cinsine ve atık suyun karakteristiğine bağlı olarak metodun performansı değişir. Kullanılan karbonun rejenere olması nedeniyle değiştirilmesi gerekir. Bu da karbonun çok fazla kullanımını gerektirdiği için maliyet açısından dezavantaj sağlamaktadır. Alternatif olarak kullanılacak bir diğer malzeme bataklık kömürüdür. Atık sularda polar organik bileşikler ve geçiş metallerini adsorblayabilmektedir. Aktif karbona göre daha ucuz olduğu için alternatif olabilir ancak aktif karbonun toz halindeki yapısından kaynaklı geniş yüzey alanı daha iyi bir adsorpsiyon verimi sağlamaktadır. [Kocaer ve Alkan, 2002].

Adsorpsiyon boya ile sorbent etkileşimine, adsorbanın tanecik büyüklüğüne, yüzey alanına ortamın pH'ına ve sıcaklığa bağlıdır [Yıldız, 2000; Kocaer ve Alkan, 2002].

2.3.1.2. Koagülasyon

Koagülasyonla renk giderilmesinde özellikle alum, $FeCl_3$ ve $CaCl_2$ kullanılmaktadır. Arıtma sonrasında, su oranı yüksek bir çamurun yüksek miktarda meydana gelmesi bu yöntemin dezavantajıdır [Kapdan ve Kargı, 2000].

2.3.1.3. Filtrasyon

Filtrasyon yöntemi ile boya sürekli olarak artılarak ve konsantre edilerek atık sudan giderimi sağlanır. Yöntemin en önemli avantajı diğer yöntemlere nazaran sistemin koşullarına (sıcaklık, kimyasal çevre, mikrobiyal aktivite vb.) karşı dirençli olmasıdır. Çoğu iyonik türler için ters ozmoz membranları % 90'ın üzerinde boya giderim verimi göstererek yüksek kalitede arıtılmış su elde edilir. Böylece tek bir basamakta boya ve yardımcı kimyasallar çıkış sularından giderilmiş olur. Ancak ters ozmoz yöntemlerini yüksek ozmotik basınç farklılığı sınırlandırmaktadır [Machenbach, 1998].

2.3.1.4. İyon değiştirme

Henüz yaygın olmayan bu yöntemde atık suların iyon değiştiriciler kullanılarak arıtılması sağlanır. Yöntemin yaygın olmamasının sebebi kısıtlı boya sınıfı olduğu düşüncesidir. Bu yöntem iyon değiştirici reçineler üzerinden mevcut değişim bilgileri doygunluğa ulaşıncaya kadar atık su geçirilerek gerçekleştirilir. Böylece atık suda bulunan hem katyonik hem anyonik boyalar giderilmiş olur. Çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve adsorban kaybının olmaması yöntemin önemli avantajları arasındadır. Yöntemin en önemli dezavantajı ise, organik çözücüler çok pahalı olduğu için yöntemin maliyetini arttırmasıdır [Robinson vd., 2001; Kocaer ve Alkan, 2002].

2.3.2. Kimyasal Metotlar

2.3.2.1. Ozonlama

Ozon uygulamaları ile önemli ölçüde renk giderimi sağlanabilmektedir. Renk giderimi boyanın cinsine göre değişim göstermektedir. Yapılan bir çalışmada azoik dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atık sularda 30 dakikalık ozonlama sonunda dikkate değer bir renk giderimi sağlanırken, vat boyar maddesi içeren atık sularda aynı başarı sağlanamamıştır. [Kocaer ve Alkan, 2002]. Ozonlanan boya banyosu çıkış sularının tekrar kullanılabilir olması hem kimyasal madde hem de su tasarrufu sağladığı için atık su arıtma tesislerinin mali yükünü azalttığını belirtmek gerekir [Perkins vd., 1995].

Klorlu hidrokarbonların, aromatik hidrokarbonların ve fenollerin parçalanmasında da etkili olan ozonla oksidasyon yönteminde hız sınırlayıcı basamak, ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Ayrıca atık sulara uygulanan doz, toplam renge bağlıdır. Giderilecek olan KOİ çamur oluşumuna ya da bir kalıntıya ya da toksik ara ürün oluşumuna neden olmaz [Wu ve Wang, 2001].

Boyalar genellikle konjuge çift bağlı kromofor grupları içeren organik bileşikler olduğundan bu bağlar kırılarak daha küçük moleküllere dönüşerek atık suyun renginde azalmaya neden olabilirler. Fakat oluşan küçük moleküller atık suda toksik veya kanserojen etkiyi arttırabilmektedirler. Bu yüzden ozonlama yöntemi ilave bir arıtma yöntemi olarak uygulanabilmektedir [Kocaer ve Alkan, 2002].

Ozonlamanın en büyük dezavantajı yarı ömrünün kısa oluşu (20 dakika) ve buna bağlı olarak sürekli olması gereken ozonlamanın yüksek maliyetli olmasıdır [Robinson vd, 2001]. Yöntem uygulanırken pH, sıcaklık, atık su bileşenleri, mekanik karıştırma ve ozon dozu gibi parametreler renk giderimini etkilemektedir [Eren ve Anış, 2006; Kocaer ve Alkan, 2002].

2.3.2.2. Hipoklorit ile yükseltgeme

Atık sularda renk giderimi, klorlu bileşiklerin atık suların kimyasal yükseltgenmesi ile mümkündür. Bu yöntemde Cl^+ boyadaki amino grubuna etki ederek azo bağı kırılır. Ortamdaki klor konsantrasyonu artarak renk giderimi sağlanmış olur [Slokar ve Marechal, 1998].

2.3.2.3. Mikrobiyal işlemler

Boyar maddeler biyolojik bozunmaya karşı dayanıklı olduğu için mikrobiyal işlemler renk gidermede yetersiz görülmektedir. Fakat aerobik- anaerobik bakteri ve “white-rot” gibi boyar maddeleri parçalayabilen mantar türlerinin izole edilmesiyle renk giderilmesinde biyolojik yöntemler yeniden önem kazanmıştır.

Günümüzde aktif çamur ünitesi en çok kullanılan biyolojik arıtma sistemidir. Aktif çamur ünitesine toz aktif karbon ilave edilerek fenol, krezol ve renk giderimi gibi aktif çamurda giderilmesi zor olan maddelerin giderilmesinde iyi sonuçlar elde edilmektedir. PAC-aktif çamur olarak da adlandırılan bu sisteme toz aktif karbon ilave edilerek toksik ve biyolojik parçalanabilirliği düşük olan organik maddeler aktif karbon üzerine adsorblanarak biyolojik sistemi etkilemeden giderilip sistemin performansını arttırmaktadır. Aynı zamanda adsorblanan madde sistem içindeki kalış süresi artarak bakteri tarafından parçalanması sağlanmaktadır. Fakat bu sistemin dezavantajı PAC maliyetinin yüksek olmasıdır. Toz aktif karbona alternatif olabilecek ucuz adsorban bulunması sistemin gelişmesini sağlayacaktır [Kapdan ve Kargı, 2000].

Son yıllarda, anaerobik ve aerobik sistemlerin birlikte kullanılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Anaerobik sistemde öncelikle çift azo bağları parçalanır ve bu parçalanma ürünleri aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenir. Anaerobik ortamda, azo boyar maddelerin parçalanması sonucu aromatik aminler oluşur. Aerobik biofilm sistemler ise tekstil atık sularının arıtımında yaygın bir şekilde kullanılır [Gür, 2008].

2.3.2.4. Enzimatik ayrışma

Mangan peroksidaz, laktaz, lignin peroksidaz gibi enzimler içeren birtakım beyaz çürükçül mantarlar havalı ortamda tekstil boyalarını yüksek oranda bozunmaya uğrattıkları bilinmektedir. Anaerobik koşullarda bazı bakterilerin boyar maddeleri biyolojik parçalanmaya uğrattığı literatürde rastlanabilmekteyken boyar maddeler aerobik parçalamaya dirençli olduğu için literatürde rastlanılmamaktadır. Aerobik parçalanma sonucu oluşan aminler toksik etki oluşturduklarından dolayı arıtmanın tam olarak sağlanamaması söz konusudur [Robinson vd., 2001; Bakır, 2006].

2.3.2.5. Elektrokimyasal metotlar

Elektrokimyasal yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen bir yöntemdir. Elektrokimyasal reaktör, bir anot, bir katot, iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşur. Elektrokimyasal reaksiyonda iletken sıvısı içinde bulunan reaktif türler ile elektrot arasındaki ara yüzeyde yük transferi gerçekleşir. Katottaki yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise bunun tam tersi gerçekleşir, yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyondaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerini ve formlarını değiştirir.

2.3.2.6. İleri oksidasyon metotları

Atık suların arıtılması için kullanılan ileri oksidasyon metotları

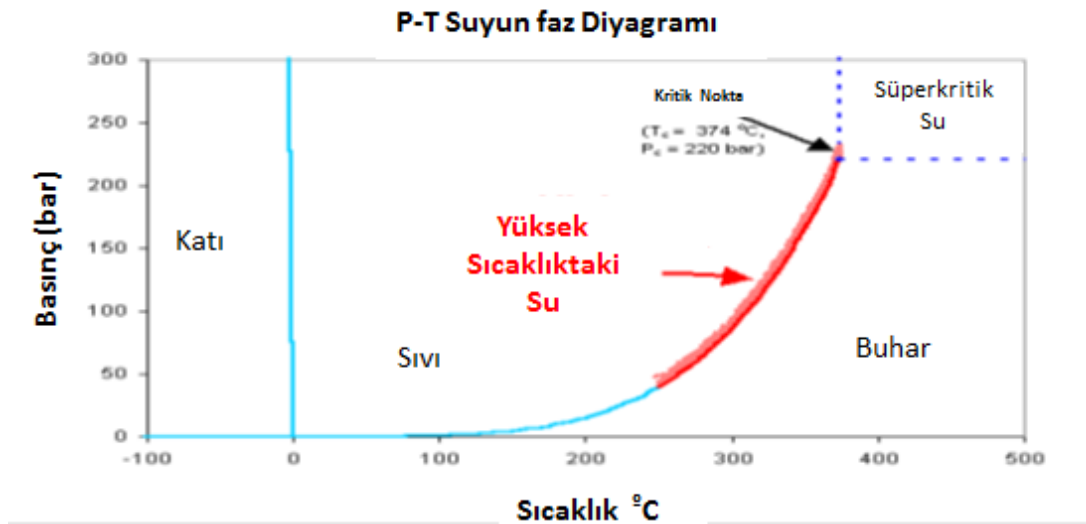
- a. Islak Hava Oksidasyonu (WAO)
- b. Islak Peroksit Oksidasyonu (WPO)
- c. Süperkritik Su oksidasyonu (SCWO)
- d. Elektrokimyasal oksidasyon
- e. Fotooksidasyon (UV/H₂O₂, O₂, Fenton)

İleri oksidasyon sistemlerinde farklı yöntemlerle hidroksil radikali üretilmektedir. Espluges vd., tarafından 2002 yılında farklı ileri oksidasyon

teknikleri için fenol model kirletici için karşılaştırılmıştır. Ozon düşük maliyet bakımından ve yüksek oksidasyon hızı bakımından ise UV/H₂O₂ etkili bulunmuştur. Atık suların temizlenmesinde oksidasyon yöntemlerine fotokatalitik yöntemler dahil edilerek ikili arıtma sistemi oluşturulabilmektedir. Bu şekilde fotokatalitik etki ile hidroksil üretimi hızlandırılmaktadır. Hidrojen peroksit demir tuzları ve UV ışığının birlikte kullanıldığı foto Fenton yöntemi buna örnek verilebilir.

Islak hava oksidasyonu

Bu yöntem 1954 yılında Zimmerman tarafından patentlenmiş ve 1957 yılında ticari bir yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır. Islak hava oksidasyonu sulu faz bir oksidasyon prosesidir. Yüksek sıcaklık ve basınçta (105-320 °C, 0,5-20 MPa) direkt fabrika atık sularına uygulanabilen bir yöntemdir. Oksitleyici madde olarak en yaygın kullanılanı oksijendir. Bu şartlarda su subkritik durumda olduğu için bu yöntem subkritik su oksidasyonu denilmektedir. İlk pilot fabrika 1957 yılında Şikago’ da kuruldu. Fabrika, günlük kapasitesi 2000 kg kanalizasyon çamurunu işlemektedir. Çevre bilincinin ortaya çıkması ve yürürlüğe giren kanunlar nedeniyle 1960’lı yıllara kadar kullanılmış olan proses 1980’li yıllarda yeniden keşfedilmiştir.



Şekil 2.2. Suyun faz diyagramı

Oksidasyon reaksiyonunun anlaşılması ve mekanizmasının aydınlatılması için laboratuvarda çok sayıda çalışmalar yapılmış ve bir reaksiyon mekanizması türetilmiştir [Debellefontaine ve Foussard, 2000]. Li vd., (1991) tarafından bulunan mekanizmaya göre zayıf C-H bağı içeren organik radikali, oksijen arasındaki bağı kırılmasına sağlar. Oluşan HO_2^{\bullet} radikali tekrar bir hidrokarbonla reaksiyona girerek hidrokarbon radikali ve hidrojen peroksit oluşturur. Bu kez oluşan peroksit ortamda bulunan metal ile bozunarak hidroksil radikali oluşturur. Oluşan hidroksil radikali organik madde ile peroksit oluşturarak parçalanma gerçekleştirilir.

Bu mekanizmayı ifade eden reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



Günümüzde bu yöntem biyolojik arıtma ile beraber kullanılmakta ve tüm endüstri kollarında ve herhangi bir organik atığa uygulanabilmektedir. Islak hava oksidasyonu yönteminde oksidant olarak hava, oksijen ve diğer oksitleyici maddeler (H_2O_2 , $KMnO_4$) kullanılabilir. Normal şartlarda zayıf bir oksidant olan hidrojen peroksit su ve oksijenin bir kombinasyonudur. Uzun zamandır kağıt ve tekstil endüstrisinde ağartıcı olarak kullanılan hidrojen peroksidin endüstride kullanımı yaygındır. Hidrojen peroksit yüksek sıcaklıklarda iyi bir oksidant özelliğine sahip olduğu için süper kritik su ve ıslak hava oksidasyon sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki hidrojen peroksidin bozunmasıyla oluşan serbest radikaller oksidasyon hızını arttırmaktadır. Ticari ıslak hava oksidasyon sistemi reaktör, yüksek basınçlı besleme pompası, serbest oksidant kaynağı, ısı merkezi ve proses regülatörü olmak üzere beş kısımdan oluşur.



Şekil 2.3. Arazi tipi ıslak hava oksidasyon sistemi [Gizir vd., 2006].

Bugün dünyada temeli ıslak hava oksidasyon sistemine dayanan ve kurdukları sistemi kendi adına patentleyen birçok endüstri kuruluşu vardır. Dünyada lider kuruluş olan US/Fitler/Zimpro şirketi dışında, Avrupa’da bu yöntemi kullanan aşağıdaki kuruluşlar bu yöntemi kullanmaktadır [Debellefontaine vd., 2000].

1. Eastman Fine Chemicals (Newcastle, UK)
2. Hoffman La Roche (Almanya)
3. Ciba Geigy (İsviçre ve Almanya)
4. Kruger AS (Danimarka)



Şekil 2.4. Endüstriyel ıslak hava oksidasyonu sistemi-Texas Amerika [Gizir vd., 2006].

Islak peroksit oksidasyonu

Islak hava oksidasyonunda oksijen yerine hidrojen peroksit kullanıldığında yöntem ıslak peroksit adını almaktadır. Hidrojen peroksitin yüksek sıcaklıklarda bozunarak oluşan serbest radikaller, oksidasyonda hız arttırıcı olarak rol oynar. Yüksek sıcaklıkta hidrojen peroksit çözeltisi tersinmez bir şekilde su ve oksijene dönüşür. Sıcaklık artarak oksijen reaktif hale gelir ve suda bulunan organik maddeler ile reaksiyona girer. Hidrojen peroksitin ıslak hava ve süper kritik su oksidasyon sistemlerinde kullanılması, oksidant olarak oksijenden daha kolay sisteme verilmesi ve sulu fazdaki reaksiyonlara iyice karışabilmesi büyük avantaj sağlamaktadır.

Islak peroksit metodu ile organik maddelerin degradasyonu 3 aşamada gerçekleşir.

1. OH[•] radikal oluşumu: Hidrojen peroksit genelde metal reaktörün yüzeyinde veya kullanılıyorsa ortamdaki homojen-heterojen katalizör yüzeyinde bozunarak hidroksil radikali oluşur



2. *Zincir reaksiyonları ve organik bileşiğin oksidasyonu:* Hidroksil radikali yardımıyla organik madde zincir reaksiyonu ile daha küçük moleküllere parçalanır.

3. *Final Reaksiyon:* Ortamda hidroperoksit oluştuğunda zincir reaksiyonu sonlanır. Oluşan hidroperoksit organik madde ile reaksiyona girerek alkol oluşturur veya ketona dönüşerek daha sonra aside parçalanır.



Bu yüzden hidrojen peroksit atık suların temizlenmesi için alternatif bir oksidant olarak kullanılır. Ayrıca klor, klordioksit ve potasyum permanganattan daha güçlü bir oksidanttır. Hidrojen peroksit katalizör varlığında reaktivitesi flordan sonra gelen hidroksil radikaline dönüşür.

Çizelge 2.3. Bazı maddelerin oksidasyon potansiyelleri

Oksidant	Oksidasyon Potansiyeli V
Florür	3.0
Hidroksil Radikali	2.8
Ozon	2.1
Hidrojen Peroksit	1.8
Potasyum permanganat	1.7
Klor dioksit	1.5
Klor	1.4
Sülfat radikali	2.6

Shibaeva ve arkadaşları tarafından 1964 yılında hidrojen peroksit ile fenol oksidasyonu çalışması ilk kez gerçekleştirilmiştir. Hidrojen peroksit yüksek sıcaklıkta serbest radikal oluşturduğunu ve fenol ile tepkimeye girdiğini öne sürerek aşağıdaki reaksiyonu önermişlerdir.



[Bishop ve vd., 1968], hidrojen peroksit ile atık suların oksidasyonunu en iyi pH 3 ve pH 5 aralığında gerçekleştirdiğini öne sürdüler.

Süperkritik su oksidasyonu

Süperkritik su oksidasyonu suyun kritik sıcaklık ve basınç (374 °C ve 22 bar) üzerinde ve ortama oksidant ilave edilerek organik maddelerin okside edilmesi işlemidir. Model M tarafından 1975 yılında patentlenen metot 1994 yılının yaz ayında ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Teksasta kurulan bir fabrikada dakikada 19 L atık su işlenmektedir [Brennecke, 1996]. Bu yöntemin bilimsel ispatında sonra özellikle saf maddeler model kirletici olarak seçilmiş ve bunlar üzerinde birçok laboratuvar ölçekli birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğu endüstriyel atıklar içinde bulunan ve biyodegradasyonu zor olan fenol maddesi üzerinde yoğunlaşmıştır [Thornton ve Savage, 1996]. Fenol oksidasyonu ile ilgili kinetik çalışmayı yapmıştır, fenolün oksidasyon kinetiğinde kinetik eşitliğin 1,5 ile 1. dereceler arasında oksijen içinde sıfırıncı dereceden büyük olduğu tespit edilmiştir.

Elektrooksidasyon

Elektrot yüzeyinde çözültide bulunan birçok organik madde oksidasyona uğrayarak parçalanır. Elektrotlarda gerçekleşen bu oksidasyon yöntemine elektrooksidasyon adı verilir. Bu yöntemle çözültide bulunan organik maddeler

parçalanarak uzaklaştırılabilir ya da başka bir organik maddeye dönüştürülebilir. Faraday, asetat anyonunun oksidasyonu ile CO₂'e dönüşebileceğini açıklamış ve birçok organik maddenin maddenin elektrooksidasyonunun mümkün olacağını açıklamıştır.

1. Organik molekülün metal yüzeyde adsorblanarak ve doğrudan elektron transferinin gerçekleşmesi ile maddenin başka ürünlere dönüşmesidir. Bu ürünler su ve karbondioksit veya kararsız radikaller olabilir.

2. Organik molekül dışında bulunan bazı iyon ya da moleküllerin elektrokimyasal tepkimeye katılarak oluşan radikallerin oksidasyonu devam ettirmesidir. Su elektrot yüzeyinde anodik oksidasyonla hidroksil radikali oluşturabilir:



Elektroorganik sentez adı da verilen proseste oksidasyon basamaklar halinde gerçekleştiğinden iyi koşullarda tam mineralizasyon sağlanmadan reaksiyon ürünleri elde edilebilir. Örneğin elektrokimyasal oksidasyonla glukoz ile endüstriyel glukonik asit elde edilmiştir. Ayrıca aşağıdaki organik sentez de örnek verilebilir. Toksik parçalanması güç olan organik kirleticiler içeren atık suların arıtımı için anodik oksidasyon yöntemi kullanılır. En çok kullanılan anot elektrot olarak platin ve yüksek gerilime sahip elektrotlar (PbO₂ veya SnO₂) bölünmüş hücrelerde kullanılır. Günümüzde elektrooksidasyon metodu ile arıtma sistemleri ticari olarak da yapılmaktadır.

Çözünmüş oksijen katotta indirgenerek oluşan hidrojen peroksitin Fe²⁺ iyonu ile verdiği Fenton tepkimesi sonucu hidroksil radikali oluşabilir.



Bu tepkimede oluşan oksidasyonda önce fenton tepkimesi ile hidroksil radikali oluşur sonra oluşan bu hidroksil radikali ile maddenin oksidasyonu şeklinde gerçekleştiğinden elektrooksidasyon şeklinde adlandırmak tam olarak doğru değildir.

Fotooksidasyon

Işık ya da enerji kaynağı için farklı bir radyant kullanılarak kimyasal maddeleri okside etme yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Diğer ileri oksidasyon yöntemlerinde olduğu gibi fotooksidasyonda da hidroksil radikali oluşturarak organik maddenin parçalanması amaçlanır. Eğer organik madde, halkalı yapıya sahip bir bileşik ise hidroksil radikali halkanın açılmasını sağlayarak organik maddenin parçalanmasını sağlar. İlimli koşullarda gerçekleştirildiğinde maliyet yönünden diğer yöntemlere göre avantajlı olmasına rağmen, reaksiyon süresi bakımından ıslak hava oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyon yöntemlerine göre daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Homojen ve heterojen fotoliz olarak ayrılmaktadır.

Homojen fotolizde 200-290 nm dalga boyunda UV ışığı ve hidrojen peroksit ya da ozon kullanılarak hidroksil radikali üretilir. Heterojen fotokatalizde ise titanyum dioksit yarı iletken üzerinde ve 320-400 nm arasındaki dalga boylarında UV ışınları kullanılarak hidroksil radikali üretilir.

Hidrojen peroksit ilk kez Berlind vd. (1972) tarafından oksidant olarak kullanılmıştır. Sulu çözeltilerde organik yapıların oksidasyonu hakkında yapılan çalışmanın temel prensibi hidrojen peroksit UV fotolizine tutarak hidroksil radikallerinin üretilmesi şeklindedir.

Doğal güneş ışınları, ark lambaları ve yüksek basınçlı ksenon lambaları bu yöntemlerde ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır. Organik kirleticilerin arıtılmasında UV/H₂O₂'ye alternatif olarak UV/O₃ kombinasyonu da kullanılabilir. Ozonun UV ışını ile parçalanarak hidroksil radikalinin oluşumuna dayanır. Ama hidrojen peroksitin kolay elde edilebiliyor olması ve ozona göre daha ucuz olmasından dolayı daha çok tercih edilmektedir. Bunun yanında hidrojen peroksitin 210-230 nm fotoliz hızı ile hidroksil radikallerine dönüşümü maksimumdur.

Günümüzde boyar madde içeren atık suların arıtımında biyolojik metotların yanında, kimyasal fiziksel ve bunların kombinasyonları gibi metotlar kullanılabilir. Bu prosesler içinden ileri oksidasyon yöntemleri, düşük maliyet ve yüksek verim elde edilmesinden dolayı oldukça ilgi görmüş ve bu metotla ilgili birtakım çalışmalar yapılmıştır.

Azo boyar madde (Basic Red 46, BR46) giderimi için, katotta karbon nano tüp-PTFE kullanılarak, okzalal katalizörlüğünde Fenton ve Foto-Fenton yöntemleri karşılaştırılmıştır. 2010 yılında yapılan bu çalışmada Fenton/okzalal prosesiyle 60. dakikada hızla parçalandığı verimin de %93,5 olduğu sonucuna varılmıştır. Fenton ve Foto-Elektrofenton metotları için ise sırasıyla %35 ve %29,5 verim elde edilmiştir [Khataeen vd., 2010] Yapılan başka bir çalışmada, antrakinin boyalarından olan Reaktif Blue 4 (RB4) boyasının parçalanmasında, ıslak hava oksidasyonu (WAO), ıslak peroksit oksidasyonu (WPO), fotokatalitik oksidasyon ve elektro-Fenton yöntemleri kullanılmıştır. RB4'ün oksidasyonunu, toplam organik karbon içeriğindeki ve konsantrasyondaki azalışla değerlendirilmiştir. Mineralizasyonda etkili yöntemin ise WPO olduğunu bulunmuştur [Gözmen vd., 2009].

Sulu çözeltilerden Basic Red 46 (BR46) boyasının killi toprak üzerine adsorpsiyonu ile ilgili 2009 yılında bir çalışma yapılmıştır. Boyanın çeşitli konsantrasyon, adsorbent kütlesi ve pH değerlerindeki sulu çözeltileri üzerinde termodinamik, izoterm, adsorpsiyon kinetikleri gibi parametreleri incelenmiştir. Çalışmada adsorpsiyon hızı üzerinde pH, boyanın başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent kütlesinin etkili olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda da adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik, ayrıca adsorpsiyon veriminin de %95 olduğu elde edilmiştir [Karim vd., 2009].

Basic Red 2 (BR2) boyasının fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle parçalanması ile ilgili bir çalışma 2008 yılında öne sürülmüştür. (H_2O_2 /UV sistemi ile Basic Red 2 (BR2) oksidasyonunu 20 μ M BR2, 1.67 μ M H_2O_2 ve pH=7.6 'da koşullarında incelenmiştir.) Fotokatalitik parçalanmanın BR2 ve H_2O_2 konsantrasyonlarına bağlı olduğu ve molar derişim katsayılarının ise R^2 , R^2_{adj} sırasıyla 0,89 ve 0,80 olarak elde edilmiştir [Bahadır vd., 2008]. BR46 ve BY28'nin

UV/ TiO₂ /IO₄⁻ tekli ve ikili sistemlerinde fotokatalitik parçalanma verimi ise bir çalışma grubu tarafından araştırılmıştır. Her iki boya çözeltisi için hazırlanan 1g/L TiO₂ lik çözelti içerisine 5 µM IO₄⁻ eklenerek pH=3'de en yüksek TOK giderim verimine ulaşmışlardır. (100 mg/L BY28, 100 mg/L BR46 ve 50+50 mg/L karışım çözeltileri 3 saat UV ışığı altında aydınlatıldıktan sonra mineralizasyon verimi sırasıyla %68-%76-%75 olarak elde edilmiştir.) [Gözmen vd., 2009].

Tekstil boyası içeren atık suyun elektrokimyasal olarak arıtıldığı ve anotta titanyum/platin kullanıldığı bir çalışmada 18 dakikalık arıtma sonrasında KOİ, BOİ, ve renk gideriminde %80'in üzerinde verim elde edilmiştir [Vlyssides, 2000]. Pelegri ni vd. tarafından yapılan diğer bir çalışmada uygulanan fotokimyasal yöntemin ardından elektrokimyasal yöntemin verimi oldukça arttırdığı belirlenmiştir [Pelegri ni vd., 1999]. Tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığı yöntemin en büyük dezavantajdır. Yapılan bir çalışmada [Naumczyk, 1996] elektrokimyasal arıtma esnasında tekstil atık sularında oluşan kloroorganik bileşiklerin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Renk gidermede yüksek akım değerlerinin olumsuz etkisi bir başka dezavantajdır. Elektrik maliyeti diğer metotlardaki kimyasal madde maliyetiyle kıyaslanabilir niteliktedir [Kocaer ve Alkan, 2002].

Yapılan başka bir çalışmada, boron ile doplanmış elmas elektrotta antrakinon boya tipinde olan Alizarin kırmızı S boyasının elektrokimyasal degradasyonunu dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Yüksek akım ve düşük akım yoğunluklarında boyanın tamamının giderildiği TOK ve KOİ analizleri ile desteklenerek gözlemlenmiştir [Faouzi vd., 2007].

Reaktive Red 45 boyasının bozunması amacıyla, ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan UV/ H₂O₂, UV/O₃ ve UV/ H₂O₂ /O₃ sistemleri kullanılarak incelenmiştir. Bu sistemlerde hidrojen peroksitin miktarı ve pH etkisi araştırılmıştır. Renk giderim hızı karakteristik dalga boyundaki absorbans ölçümleriyle, mineralizasyon hızı ise toplam organik karbon içeriğinin ölçümü ile incelenmiştir. Bütün uygulanan sistemlerde 60 dk sonra renk giderimi gerçekleşmiştir.1 saat sonraki deneysel sonuçlara göre UV/ H₂O₂ /O₃ sisteminin %61,1 TOK giderimi ile

en etkili sistem olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer sistemler için ise daha fazla süre gerektirdiği sonucuna varılmıştır [Peternel vd., 2006].

Reaktive Blue 19 tekstil boyasının elektrokimyasal bozunması bir çalışma grubu tarafından incelenmiştir. pH 4-5 aralığında 25 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Akım yoğunluğunun artması başlangıç boya derişiminin düşmesiyle renk gideriminin arttığı gözlenmiştir [Rajkumar vd., 2007].

Reaktive Black 5 boyar maddesi ile 2007'de bir çalışma yapılmıştır. 26 mg/L.dk konsantrasyonda oksijenli karışım olarak ozon kullanmışlardır. Boyanın başlangıç konsantrasyonu 0,5 g/L, sıcaklığı 20 °C sabit bırakılmıştır. Ozonun kütle transfer hızını tahmin etmek için model geliştirmişlerdir. Kütle transferi genellikle hızı sınırlayan adım olarak önemlidir. Boya konsantrasyonu (0-25 g/L), ozon dozu (0-70 mg/dk) ve sıcaklık (10-40 °C) değerleriyle kimyasal reaksiyonun doğrusallığının arttığı gözlemlenmiştir. Deney sonuçlarına göre parçalanma için 1. dereceden hız sabiti, uygulanan ozondaki artışla ve sıcaklıkla artığını ve boyanın başlangıç konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir [Wu ve Wan, 2001].

H₂O₂ varlığında ve UV ışığı altında çeşitli azo reaktif boyar maddelerinin parçalanması incelenmiştir. İlk 20-30 dakikalık ışınlamadan sonra boya çözeltilisinin tamamen renk gideriminin gerçekleştiği ve aromatik halkanın hemen hemen tamamı ve TOK'un %80'nin 2 saatlik ışınlamadan sonra yok olduğu görülmüştür. Tekstil atık suyunda 1 saatten daha az bir sürede renk giderimi ve 2 saatlik ışınlamadan sonra atık su KOİ'si %70 ve aromatik halkanın %90'ı giderilmiştir. UV/H₂O₂ yöntemiyle azo reaktif boyaların mineralizasyonu ve tamamen parçalanması başarıyla tamamlanmıştır [Georgiou vd., 2002].

Red M5B ve Blue MR, H-asit boyaları renk gideriminde Fenton reaksiyonunu kullanılmıştır. Boyanın parçalanması üzerine pH, H₂O₂, Fe⁺²'nin etkileri araştırılmıştır. Fenton oksidasyonu süresince renk giderimi parçalanmadan daha hızlıdır. Oksidasyon hızı pH, H₂O₂, Fe⁺² 'den etkilenmiştir. Maksimum parçalanma için optimum değerler elde edilmiştir. pH= 3,0, Fe⁺² konsantrasyonu: 10-25 mg/L ve H₂O₂ dozu 400-500 mg/L'dir. Red M5B için 120 dakikada KOİ giderimi

0,78, Blue MR için 0,82 olarak bulunmuştur. Çalışma sonucunda boyaların parçalanma sırası H-asit> Red M5B> Blue MR şeklindedir [Swaminathan vd., 2003].

Bir araştırma grubu tarafından 6-vinilsülfon reaktif boyasının parçalanması için (C.I. Reactive Yellow 15, C.I. Reactive Red 22, C.I. Reactive Blue 28, Remazol Dark Black N 150%, C.I. Reactive Blue 220 and C.I. Reactive Black 5) ultrason ve ultrason/hidrojen peroksit sistemi araştırılmıştır. Hidrojen peroksit için iki farklı konsantrasyon kullanılmış ve renk giderme verimliliğinin değerlendirilmesi için boya çözeltilisinin absorbanı ölçülmüştür. Çalışma sonucunda, ultrason verimi peroksit varlığında anlamlı derecede artmıştır [Voncina vd., 2003].

Reactive Black 5 ve Bazik Yellow 28'i elmas, bakır, alüminyum ve demir-çinko alaşım elektrotları kullanarak elektro kimyasal işleme maruz bırakılmışlardır. Renk değişimi ve parçalanma ürünleri diod array dedektörlü HPLC'de takip edilmiştir. 4 farklı potansiyel uygulanmıştır. Bakır ile demir elektrotlarla RB5 boya çözeltilisine yapılan çalışmada renk giderimi %95, KOİ giderimi %65-67'dir [Ceron-Rivera vd., 2004].

Organik boyaların titanyumdioksit (TiO_2) katalizörlüğünde fotokatalitik oksidasyonu ile ilgili 2009 yılında yapılan bir çalışmada fotokatalitik parçalanma gücünü organik boyanın yapısındaki bağlı aromatik grupların belirlediği sonucu elde edilmiştir. Monoazo boyaların fotokatalitik parçalanma oranının antrokinon yapıdaki boyalardan daha yüksek olduğu, ayrıca boya molekülleri içindeki metil, klor gruplarının olması ve karşısında bir nitrit grubu varken proses veriminin azaldığı görülmüştür [Khataee vd., 2009].

Azo boyar Orange 2 tekstil boyasının oksidasyonu için Fe/ZSM-5 Zeolit gibi katalizörler kullanılarak Fenton ve Foto-Fenton yöntemleri kullanılmıştır. Bu proseslerde pH'ı düşürmek ve sıcaklığı yükseltmek süreci hızlandırmıştır. Fakat Foto-Fenton prosesleri pH değişimlerini daha fazla tolere etmiş, en yüksek pH (8,5)'da bile iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Fenton prosesinde 0,2 mg/L katalizör varlığında pH=5,2 ve sıcaklık 53 °C 'de 3-4 saatte hemen hemen rengin tamamen yok olduğu görülmüştür. Ancak TOK verimi % 25 kadar düşük bir değer olmuştur. Foto-Fenton reaksiyonları Fenton sonuçlarında iyileştirme sağlayıp renk giderimini

hızlandırmıştır. TOK giderimi pH=3,0-5,2 aralığında %90 verimle gerçekleşmiştir) [Duarte vd., 2010].

Elektrokoagülasyon yöntemi kullanarak bazik boya çözeltilerinde renk giderimi üzerinde bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada boyanın konsantrasyonu, pH'ı, akım yoğunluğu, elektroliz zamanı ve iletkenliği gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Akımın 60-80 A/m² gibi yüksek değerlerde renk gideriminin de yüksek olduğu gözlenmiştir. (Elektroliz zamanı, her iki boya çözeltisi için pH 5,5-8,5 arasında 5 dakika olduğu, başlangıç konsantrasyonu 80 mg/L 'den yüksek olmadığı çözeltilerde verimin yüksek olduğu görülmüş ve ideal iletkenliğin 8 mS cm⁻¹ olduğu tespit edilmiştir) [Daneshvar vd., 2006].

Antrakinin boyar maddesi ozon, enzimatik proses ve fotokatalitik prosesle parçalanması incelenmiştir. Bu üç yöntemin sonucuna bakıldığında ozonla etkin bir mineralizasyon elde edilememiş, enzimatik prosesle maksimum %30 mineralizasyon ve fotokatalitik proseste ZnO ve TiO₂ nin katalizör olarak kullanılmasıyla 60 dakikada parçalanmanın tamamen gerçekleştiği sonucuna varılmıştır [Peralta-Zamora vd., 1999].

Fotooksidasyon ve demir tozu indirgenmesi sürecince sucul çözeltideki C.I. Reaktif Red 2, Orange 2 ve C.I. Reaktif Black 8 boyalarının UV-Vis. spektrumları karşılaştırılmıştır. C.I. Reaktif Red 2 'nin parçalanma ürünlerinin GC/MS analizleri hidrojenli azo yapısı, süstitüe benzen ve süstitüe naftalin yapılarını kanıtlamıştır [Feng vd., 2000].

3. MATERYAL METOD

3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

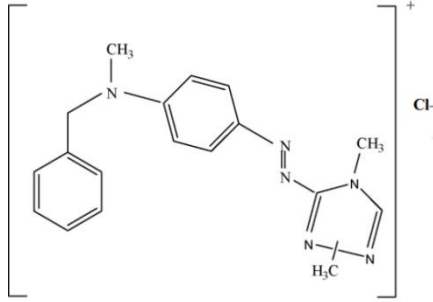
3.1.1. Kullanılan Boyalar

Bu çalışmada ticari olarak kullanılan tekstil boyalarından Basic Red 46 (BR46) ile Basic Yellow 28 (BY28)'in Islak Hava Oksidasyonu (IHO) ile arıtımı ele alınmıştır. Adı geçen boyalar DyStar (Germany) firmasından temin edilmiştir.

Basic boyar maddeler organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısmı kation olup, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik olarak etki ettiklerinden sulu çözeltilerde bulunan boyar madde kationu elyafın anyonik gruplarıyla elyaf– boyarmadde tuzunu oluştururlar. Bazik boyaların en belirgin özelliği parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Pamuk, ipek ve yün üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemet gücü çok düşüktür (Chmielewski vd ., 1977).

Astrazon Red FBL:

Basic Red 46 (BR46) Astrazon Rot FBL 200 %; MW: 357.5 g/mol



Ticari adı: C.I. Basic Red 46 (BR46)

Kapalı formülü: C₁₈H₂₁N₆Cl

Molekül ağırlığı: 357,5 g/mol

Dalga boyu (λ): 529 nm

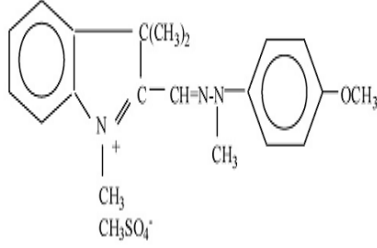
Renk: Kırmızı

Fiziksel durumu: Toz

Şekil 3.1. Basic Red 46 boyasının kimyasal yapısı ve özellikleri

Astrazon Goldgelb GL-E:

Basic Yellow 28 (BY 28) Astrazon Goldgelb GL-E 400 % ; MW: 433 g/mol



Ticari adı: C.I. Basic Yellow 28 (BY28)

Kapalı formülü: C₂₁H₂₇N₃O₅S

Molekül ağırlığı: 433 g/mol

Dalga boyu (λ) :437 nm

Renk: Sarı

Fiziksel durumu: Toz

Şekil 3.1. Basic Yellow 28 boyasının kimyasal yapısı ve özellikleri.

3.1.2. Kullanılan Diğer Kimyasallar

Bu çalışmada Islak Hava Oksidasyon (IHO) sistemi için kullanılan çelik reaktörün iç basıncını arttırmak için azot gazı (N₂) kullanılmıştır. Potasyum persülfat (K₂S₂O₈) reaksiyonlarda katı oksidant olarak, Hidrojenperoksit (H₂O₂) sıvı ve O₂ gazı ise gaz oksidant olarak kullanılan oksitleyicilerdir. H₂SO₄ analiz sonunda numunelerin TOK ölçümünde pH'ı ayarlamak için kullanılan bir diğer kimyasaldır.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

3.2.1. UV-Visible Spektrofotometre

Çalışmada kullanılan cihaz Shimadzu marka UV-1700 Pharmaspec modeldir. Basic Red 46 ile Basic Yellow 28 boyalarının maksimum absorbanst yaptığı dalga boylarının belirlenmesi için 300-800 nm arasında tarama yapılmıştır. Bu dalga boyları kullanılarak boyaların renk giderimi incelenmiştir. Yapılan analizler sonucu alınan örneklerin mol/L cinsinden konsantrasyonları elde edilmiştir.

3.2.2. TOK Kitleri

Örneklerdeki toplam organik karbon azalışı incelenmiştir. Toplam organik karbon tayininde Merck TOC cell test kitleri kullanılmıştır. Fotometrik ölçümlerde TOC Merck Spectroquant Nova 30 kullanılmıştır. Boya oksidasyonu sonucu elde edilmesi beklenen ana ürünler CO₂ ve H₂O gibi zararsız maddelerdir. Bozunan boyanın ne kadarının tamamen CO₂'e kadar yükseltgendiğini anlayabilmemiz açısından TOK analizi yapılmaktadır. Bu analizde organik karbon içeren örnekler 120°C de 2 saat boyunca parçalanarak açığa çıkan karbondioksit bağı olarak kitlerde bulunan sıvı reaktifin renginin fotometrik ölçümüne dayanır, sonuçlar ppm C cinsinden elde edilmiştir. Bu analiz sonucunda örneklerdeki organik karbon içeren bileşiklere ait toplam karbon miktarı ppm cinsinden tayin edilebilmektedir. Çözeltilerdeki TOK Toplam Karbon-Toplam İnorganik Karbon (TK-TİK) şeklinde hesaplanmıştır. Böylece ıslak hava oksidasyonu sonucunda çözeltinin toplam organik karbon azalışı tayin edilmiştir.

3.2.3. GC-MS

Basic boyar maddelerin, parçalanma ürünlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla Agilent 7890 A GC System cihazı kullanıldı, Agilent 5975 C MSD dedektörü kullanıldı. Ayrıca HP-5MS (30 m uzunluğunda 0.25mm I.D,0.25 µm film kalınlığı) kapiler kolonu kullanıldı, kolona 2 mikrolitre örnek enjekte edildi. Taşıyıcı gaz olarak 2,0548 mL/dk akış hızında helyum gazı kullanıldı. Uygulanan kolon sıcaklık programı aşağıda verilmiştir:

35°C' de 0 dk, dakikada 5°C artışlarla 150 °C'e çıkararak 2 dk kalır ve dakikada 3 °C artarak 230 °C'e yükselerek 2 dk kalır. Uygulanan iyonlaşma voltajı 70 eV, mass aralığı m/z 30-550 a.m.u.

Ayrılan bileşenler National Institute of Standards and Technology (Wiley NIST 05) kütüphanesindeki bileşenlerle karşılaştırılmıştır.

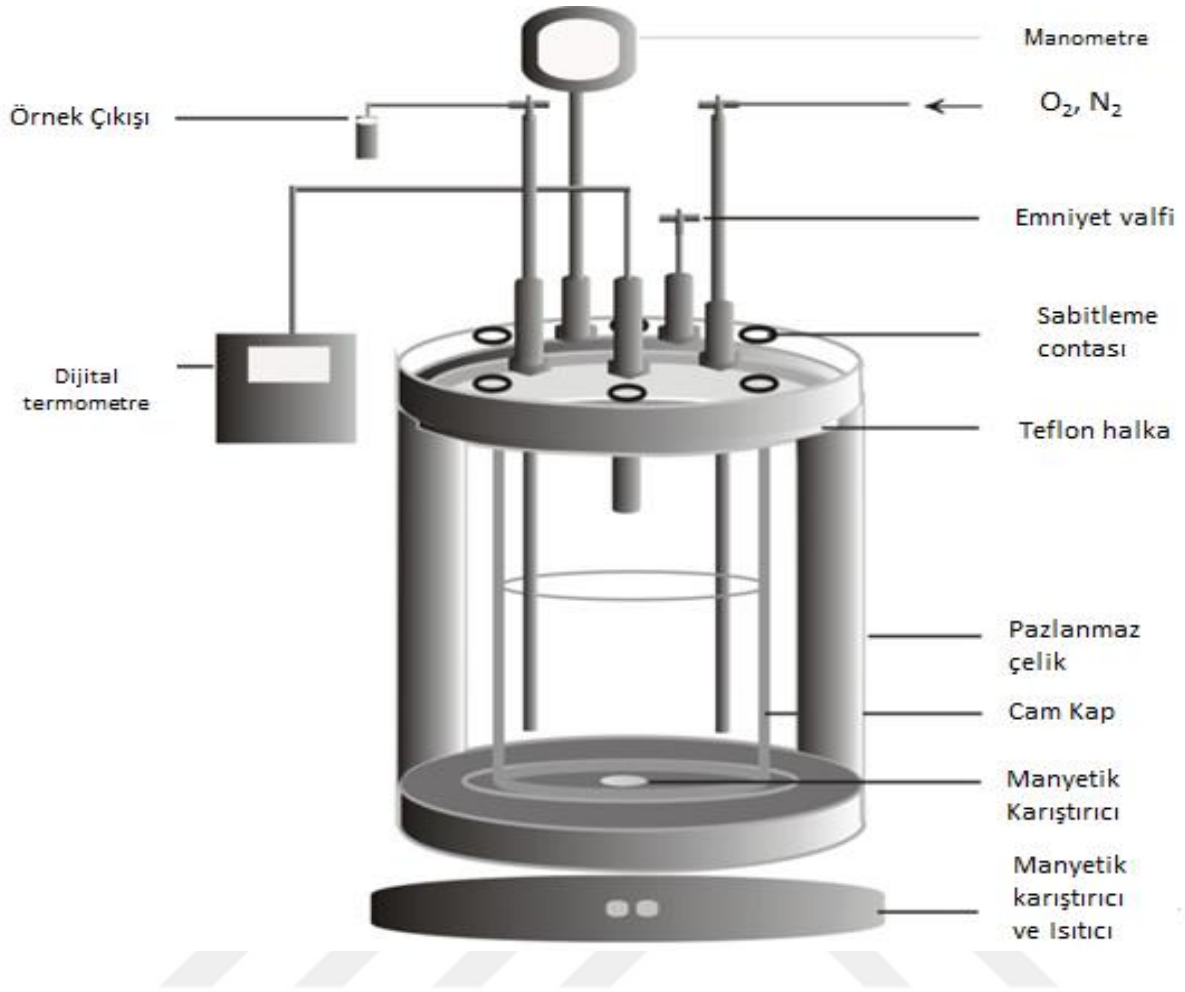
3.2.4. İyon Kromatografi Cihazı (IC)

Anyonlar ve katyonlar iyon kromatografi cihazıyla belirlenmektedir. Bu amaçla direkt iletkenlik dedektörlü (P/N 061830) DIONEX model ICS 300 sıvı kromatografisi, Ion pac AS9-HC (4x250 mm) anyon kolonu, Ion Pac C12-A (4x250 mm) katyon kolonu kullanılmıştır. Hareketli faz olarak anyon ayırımında 10 mM sodyum karbonat, katyonların ayırımında 20 mM metan sülfonik asit kullanılmıştır. Basic boyar maddelerin parçalanması sırasında açığa çıkan iyonların belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.2.5. Islak Hava Oksidasyonu (IHO) Sisteminde Kullanılan Materyaller

Kullanılan sistem, yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı çelik bir reaktör, reaktörün iç sıcaklığını ölçebilen dijital bir termometre, iç basıncını ölçebilen manometre ve bir adet ısıtıcıdan oluşmaktadır. Paslanmaz çelikten yapılmış olan reaktör gövde ve kapak olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. İzolasyonu sağlamak amacıyla kapakla gövde arasında conta görevi yapan dayanıklı teflon yerleştirilmiştir.

Reaktörün iç basıncını arttırmak için gaz gönderebileceğimiz bir adet valf ve basıncı kontrol edebilmek için kapak kısmına bir de manometre monte edilmiştir. Analiz esnasında reaktörün iç sıcaklığını kontrol etmek amacıyla Elimko marka E-2111 Model dijital termometre kullanılmıştır. Ayrıca reaktör içindeki çözelti homojenizasyonunu sağlamak amacıyla reaktör içine manyetik karıştırıcı konulmuştur.



Şekil 3.2. Sabit yataklı yüksek basınç reaktörü

3.3. YÖNTEM

3.3.1. Islak Hava Oksidasyonu (IHO)

Islak Hava Oksidasyonu yöntemiyle Basic Red 46 (BR46) ve Basic Yellow 28 (BY28) boyalarının parçalanması üzerine yapılan bu çalışma şekil 3.3. 'de gösterilen reaktör içerisinde gerçekleştirildi. BR46 boyasının derişimi $2,8 \times 10^{-4}$ M, BY 28 boyasının derişimi ise $2,3 \times 10^{-4}$ M olarak seçilmiştir. Hedef sıcaklık 100, 150, 200 °C olarak belirlenmiştir.

3.3.2. Oksijenle Yapılan Deneyle

Stok boya çözeltisinden her deney için 120 mL ölçekte reaktöre alındıktan sonra reaktörün kapağı sıkıca kapatılır ve hedef sıcaklığa gelmesi beklenir. Hedef sıcaklığa gelmesiyle birlikte (100, 150, 200 °C) reaktöre 30 bar oluşturacak şekilde O₂ gazı verilir. Valf yardımıyla 60. dakika sonunda örnekler alınır.

Tromans yapmış olduğu modelleme çalışmalarında yüksek sıcaklık ve basınç şartları altında sabit basınçtaki molar ısı kapasitesinin (C_p), oksijenin ($(O_2)_{aq}$ ve $(O_2)_g$ kimyasal potansiyelleri (μ_{aq}^o , μ_g^o) ile ilişkisini araştırmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde oksijenin farklı sıcaklıklarda ve farklı basınçlarda sudaki çözünürlüğünün hesaplanabilmesi için aşağıdaki formülü önermiştir [Tromans, 2000]

$$k = \exp \left[\left\{ \left[0.046T^2 \right] + 203.35 \ln \left[T/298 \right] - \left(299.378 + 0.092T \right) \left(T - 298 \right) - 20.591 - 10^3 \right\} \right] / 8.3144T$$

Yapılan çalışmada 30 bar O₂ ve 100, 150, 200 ° C'de çözünen oksijen miktarının hesaplanabilmesi için bu eşitliğin Excel programında formüle edilmiş halinden yararlanılmıştır. 30 bar' da 100, 150, 200 ° C'de suda çözünen oksijen miktarları sırasıyla 0,0231 mol/L, 0,02779 mol/L, 0,0418 mol/L'dir.

3.3.3. Peroksit ve Persülfatla Yapılan Deneyler

Hazırlanan stok boya çözeltilisinden reaktöre 120 mL alındıktan sonra oksidant olarak H_2O_2 , $K_2S_2O_8$ (5 mM, 10 mM ve 15 mM derişimlerde) eklendikten sonra homojenizasyonu sağlamak için manyetik karıştırıcı konularak reaktörün kapağı sıkıca kapatılır. Daha sonra hedef sıcaklığa (100, 150, 200 ° C) geldikten sonra iç basıncı arttırmak için reaktöre 30 bar olacak şekilde N_2 gazı verilir. 60. dakikanın sonunda valf yardımıyla örnekler alınır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. BASİC RED 46 VE BASİC YELLOW 28 BOYALARININ ISLAK HAVA OKSİDASYONU

Yapılan çalışmada sabit basınç altında, 3 farklı sıcaklıkta (100, 150 ve 200 °C) oksijen, potasyum persülfat ve hidrojen peroksit oksidantları ile tekstil endüstrisinde kullanılan Basic Red 46 ve Basic Yellow 28 boyaalarının oksidasyonu incelenmiştir.

4.1.1. Islak Hava Oksidasyon Yönteminde Sıcaklığın Etkisi

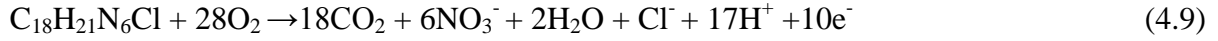
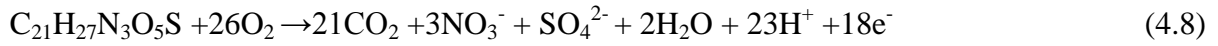
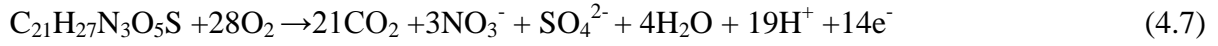
Islak hava oksidasyonu (IHO) yöntemi ile gerçekleştirilen deneylerde basınç sabit tutularak 3 farklı sıcaklığın oksidasyon verimi üzerindeki etkisi karşılaştırılarak en uygun sıcaklık değeri araştırılmıştır.

Islak hava oksidasyonunda moleküler oksijenin organik bileşiklerle (RH) girdiği tepkimeler aşağıda verilmiştir. Bu tepkimeler sonucu organik radikaller dışında oldukça reaktif olan hidroksil radikali açığa çıkar.

Oksijen:



Sırasıyla BY28 ve BR46 boya moleküllerinin oksidasyonuna ait tepkimeler aşağıda verilmiştir. Boyaların 1 molünün oksidasyonu için gereken moleküler oksijen miktarı BY28 için 28 mol, BR46 için 26 mol olarak bulunmuştur.

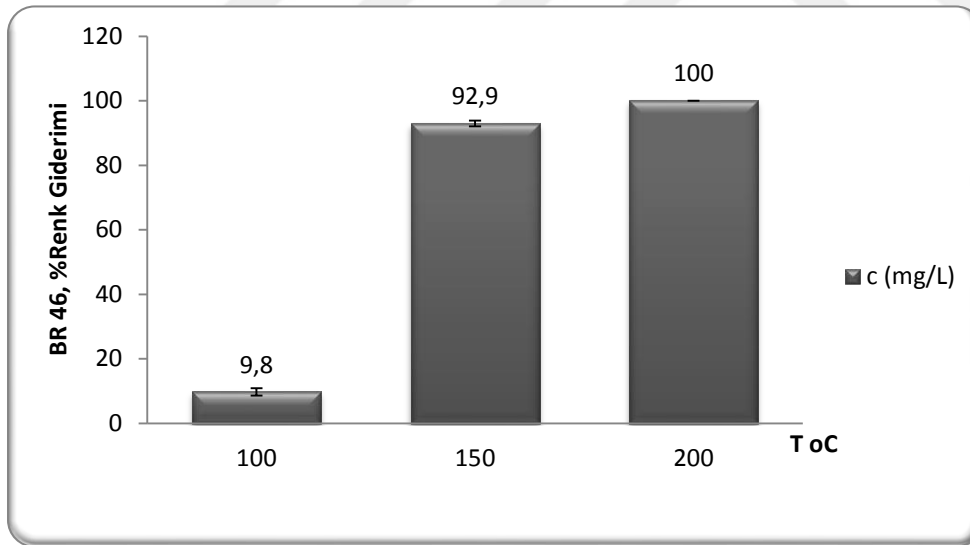


BR46 boyasının $2,8 \times 10^{-4}$ M, BY28 boyasının ise $2,3 \times 10^{-4}$ M sulu çözeltilerinin oksidasyonu 100, 150, 200 °C sıcaklıklarda IHO ile gerçekleştirilmiştir. Hedef sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 60'ncı dakikada örnekler alınmış. UV/Vis spektrofotometre ölçümleri ile oksidasyon, TOK analizleri ile mineralizasyon oranları incelenmiştir. Yüzde oksidasyon (bozunma) değerleri hesaplanırken aşağıdaki formül kullanılmıştır:

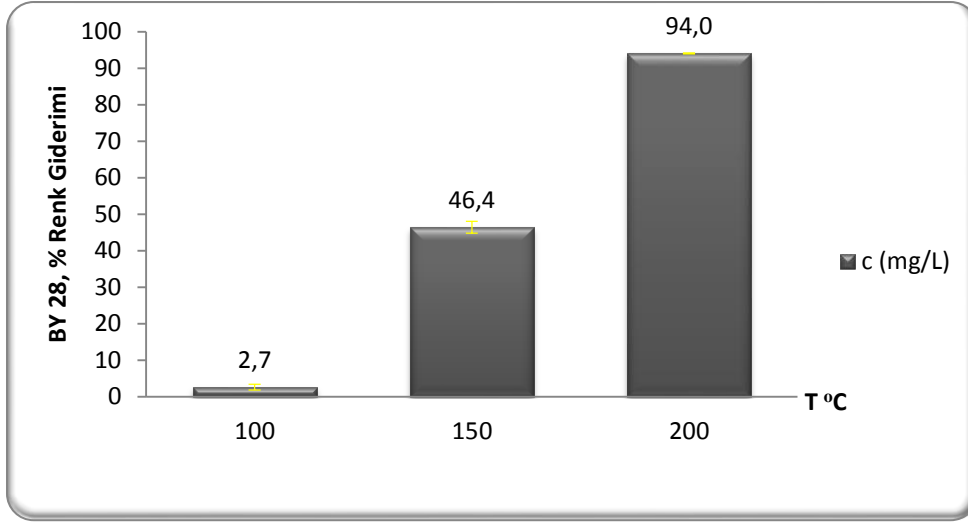
$$\% \text{ Renk Giderimi} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

Burada C_0 , boyaya ait dalga boyunda ölçülen başlangıçtaki derişim, C_t ise 60. dakikada ölçülen derişimdir.

Elde edilen bulgular Şekil 4.1. ve Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. BR 46 boyasının sabit basınç (30 bar O₂) ve değişen UV sonuçlarına göre elde edilen % renk giderimi.



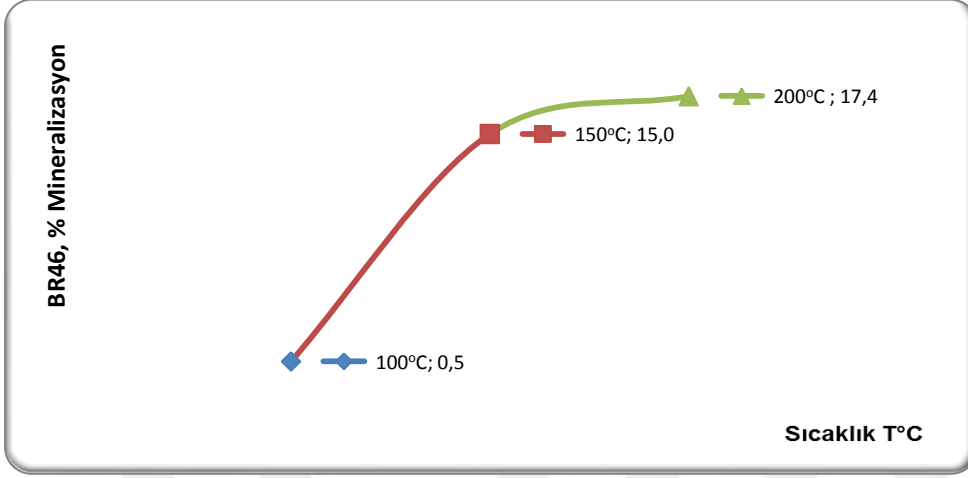
Şekil 4.2. BY28 boyasının sabit basınç (30 bar O₂) ve değişen sıcaklıklarda UV sonuçlarına göre elde edilen % renk giderimi.

Şekil 4.1. ve 4.2' de görüldüğü gibi sabit basınç (30 bar O₂) altında sıcaklığın artırılmasıyla suda çözünen oksijen miktarı arttığı için oksidasyona uğrayan madde miktarı da artmaktadır. Sıcaklığın 100 °C de olması boyaların oksidasyonu için yeterli olmamıştır, bu sıcaklıkta her iki boya için renk giderimi % 10'un altında görülmektedir. Sıcaklık 200 °C' ye ulaştığında oksidasyon veriminin yaklaşık %100'e ulaştığı görülmektedir. Ayrıca her sıcaklık için BY28 boyasında bozunmanın daha yavaş olduğu görülmektedir, bunun nedeni BR46 yapısında tek bir azo (-N=N-) kromofor grubu bulunurken BY28 molekülünde iki adet C=N grubu bulunması olabilir. IHO yönteminde oluşan hidroksil radikalleri öncelikli olarak azo ve diğer kromofor gruplara saldırarak bu grupların bozunmasını ve boya çözüntüsünün renginin giderilmesine olanak verir. Bu nedenle boyaların maksimum absorbans yaptıkları dalga boyunda UV/Vis ölçülen spektrofotometresi ile ölçülen absorbans değerlerinde azalma meydana gelir.

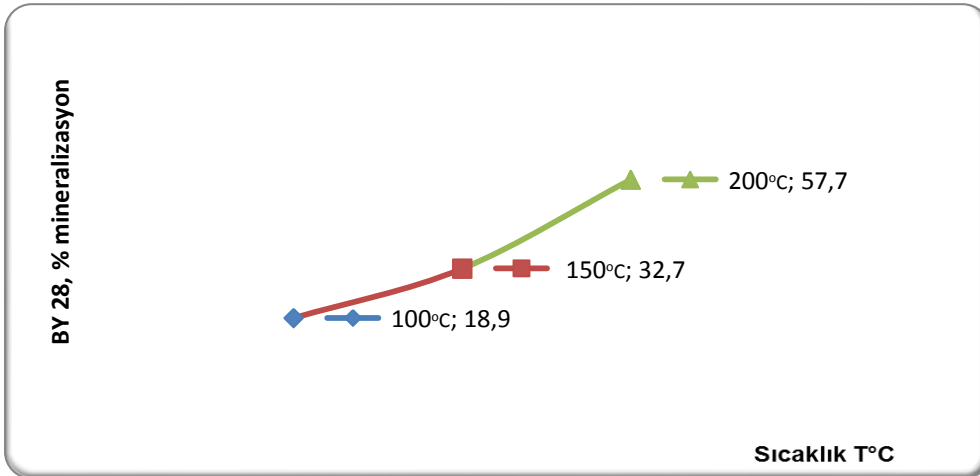
Oksidasyon işlemi sonucunda mineralizasyon verimini incelemek için TOK analizi yapılmıştır. Sabit basınç (30 bar O₂) ve 100-200 °C sıcaklık aralığında yüzde mineralizasyon değerleri aşağıdaki eşitliğe göre verilmiştir:

$$\% \text{ Mineralizasyon} = \frac{(TOK_0 - TOK_t)}{TOK_0} \times 100$$

Burada TOK₀, boyanın başlangıçtaki toplam organik karbon içeriği, TOK_t ise 60. Dakikada ölçülen toplam organik karbon içeriği içeriğidir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' de görülmektedir.



Şekil 4.3. BR46 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri.
Oksidant: O₂



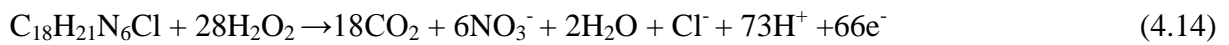
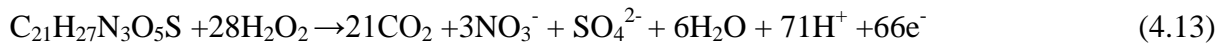
Şekil 4.4. BY28 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri.
Oksidant: O₂

Elde edilen örnek numuneler 120 dakikalık TOK analizi sonucunda % mineralizasyon değerleri grafiklerdeki gibidir. Şekil 4.3. ve 4.4’de görüldüğü gibidir. TOK analizine göre sıcaklıkla artan bir mineralizasyon süreci görülmektedir. BY28 boyasının sulu çözeltisinin oksidasyonunda 200 ° C sıcaklıkta 60 dk. ıslak hava oksidasyonu sonrasında TOK giderimi % 58 iken BR46 boya çözeltisinde giderim %17’lerde kalmıştır. BR46 boya molekülünün yapısı incelendiğinde BY28’den farklı olarak yapısında triazol grubunun bulunduğu görülmektedir.

4.1.2. Hidrojen Peroksit Etkisi

Boya oksidasyonunda kullanılan bir başka oksidant H₂O₂’tir. Sabit basınçta (30 bar N₂) 100, 150, 200 ° C sıcaklıklarıyla çalışılmıştır. Boya derişimi BR46 için 2,8x10⁻⁴ M, BY 28 boyasının için ise 2,3x10⁻⁴ M belirlenmiştir. Hidrojen peroksit için 5, 10, 15 mM derişimleri seçilmiştir. Hidrojen peroksitin girmiş olduğu tepkimeler aşağıda verilmiştir. Burada da oldukça reaktif hidroksil radikalinin oluştuğu görülmektedir.

Peroksit ;



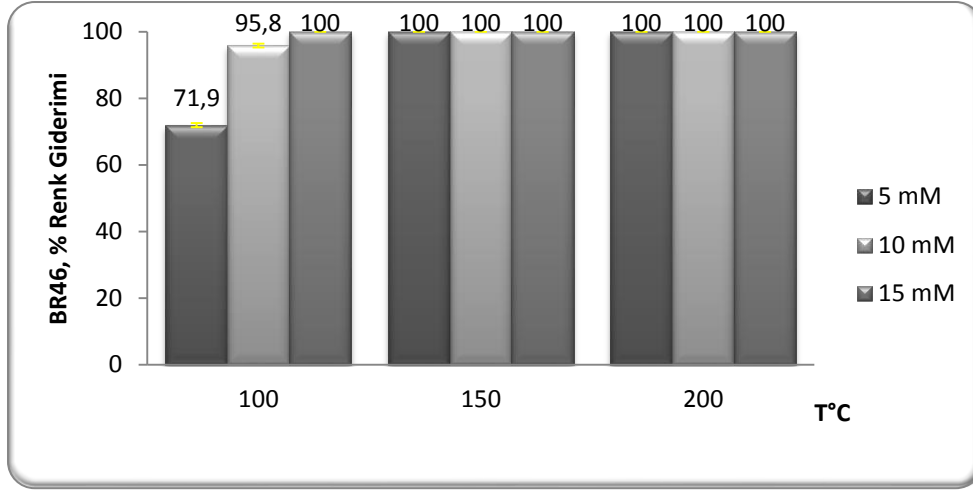
Değişen sıcaklık ve peroksit değerleri ile UV/Vis spektrofotometrik ölçümleri sonrası elde edilen renk giderimi değerleri Çizelge 4.1-4.2 ve Şekil 4.5-4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.1. BR46 boyasının % renk giderimi değerleri x: mol boya y: mol oksidant.

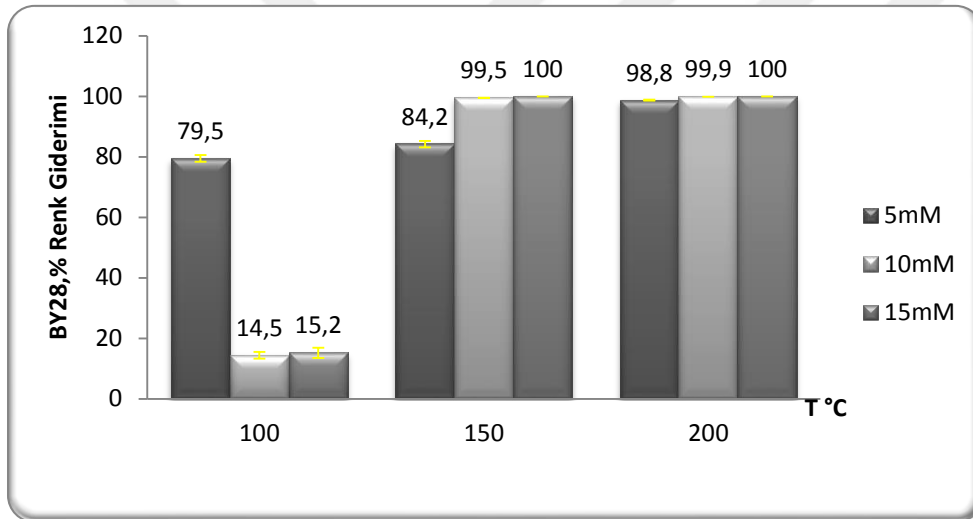
	x:y (mol)	100 °C	150 °C	200 °C
BR46/H ₂ O ₂	0,06:1	71,9	100	100
% Renk giderimi	0,06:2	95,8	100	100
	0,06:3	100	100	100

Çizelge 4.2. BY28 boyasının % renk giderimi değerleri. x:mol boya, y:mol oksidant.

	x:y (mol)	100 °C	150 °C	200 °C
BY28/ H ₂ O ₂	0,05:1	79,14	84,2	98,8
% Renk giderimi	0,05:2	14,5	99,5	99,9
	0,05:3	15,2	100	100



Şekil 4.5. BR46 boyasının UV sonuçlarına göre elde edilen % renk giderimi. Oksidant: H₂O₂



Şekil 4.6. BY28 boyasının UV sonuçlarına göre elde edilen % renk giderimi. Oksidant: H₂O₂

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da görüldüğü gibi hidrojen peroksit derişiminin arttırılması oksidasyon verimini arttırmaktadır. Fakat BY28 boyasında 100 ° C' de derişimin artmasıyla verimde bir azalma görülmektedir. Buradaki söz konusu durum; hidrojen peroksit fazlasının ortamda OH[•] yakalayıcısı gibi davranıp oksidasyon verimini düşürmesidir.



Ortamda 5mM hidrojen peroksit varken 100 °C de oluşan düşük miktardaki hidroksil radikalleri boya molekülüne saldırırken, hidrojenperoksit derişimi 2, 3 katına çıkarıldığında oluşan hidroksil radikalleri boya molekülleri dışında istenmeyen yan tepkimeler sonucu tüketilmektedir.

Kullanılan peroksit ve değişen sıcaklık değerlerindeki mineralizasyon verimini incelemek için TOK analizi yapılmıştır. % TOK giderimine dayanan mineralizasyon sonuçları Çizelge 4.4-4.5 ve Şekil 4.7-4.8 de verilmiştir.

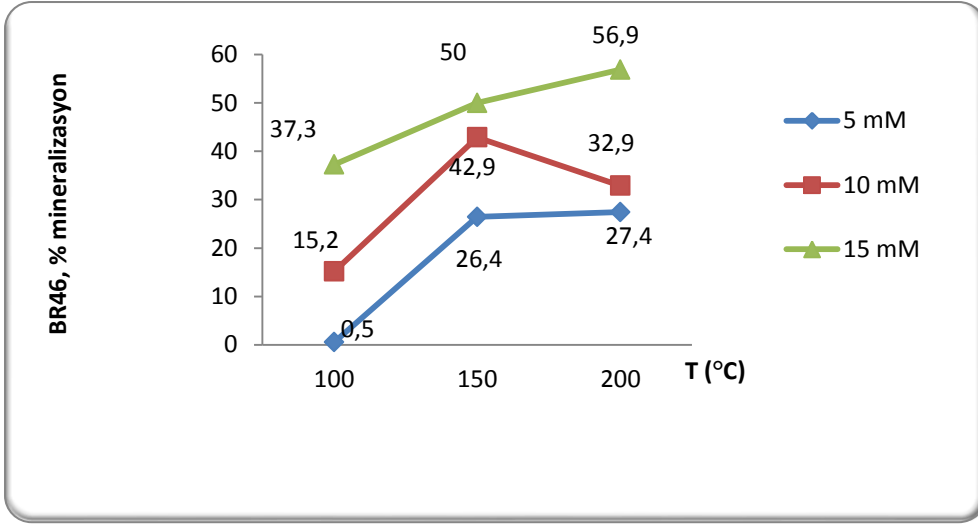
Çizelge 4.3. BR46 boyasının TOK analizlerine göre % mineralizasyon değerleri. x:mol boya, y:mol oksidant.

	x:y (mol)	100	150	200
BR46/ H ₂ O ₂	0,06:1	0,5	26,4	27,4
% mineralizasyon	0,06:2	15,2	42,9	32,9
	0,06:3	37,3	50,0	56,9

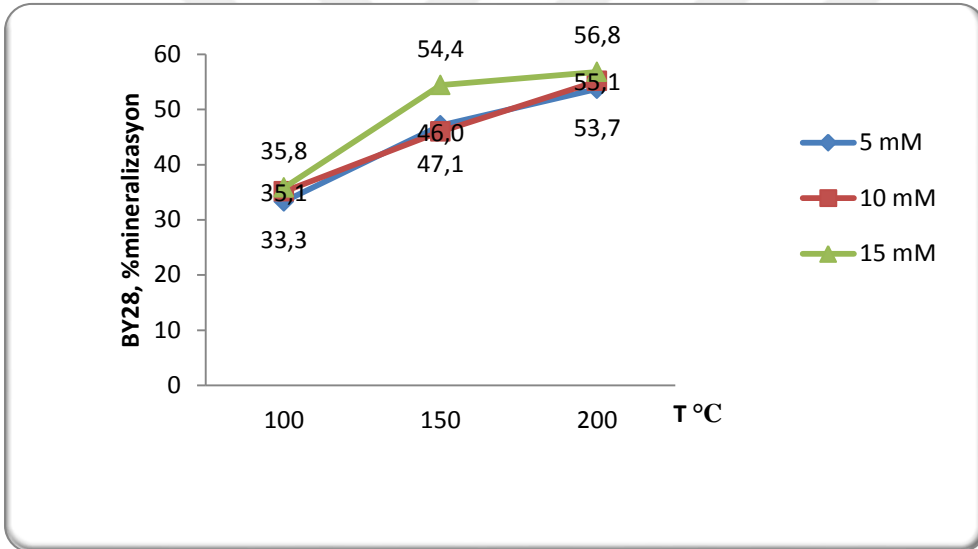
Çizelge 4.4. BY28 boyasının TOK analizlerine göre % mineralizasyon değerleri. x: mol boya, y: mol oksidant.

	x:y (mol)	100	150	200
BY28/ H ₂ O ₂	0,05:1	33,3	47,1	53,7
% mineralizasyon	0,05:2	35,1	46,0	55,1
	0,05:3	35,8	54,4	56,8

Çizelge 4.3 incelendiğinde 0,06 mol BR46 boyası için kullanılan H₂O₂ miktarı 1,2 ve 3 mol olarak uygulandığında mineralizasyon yüzdesinde önemli artışlar görülmektedir. Çizelge 4.4'de 0,05 mol BY28 boyası için kullanılan H₂O₂ miktarı 1,2 ve 3 mol olarak uygulandığında mineralizasyon yüzdesindeki değişim görülmektedir. Buradaki artışlar BR46 için gözlenen değerlere göre daha düşük miktarlarda gerçekleşmiştir.



Şekil 4.7. BR46 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri. Oksidant; H₂O₂

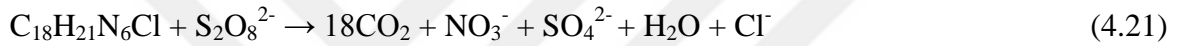
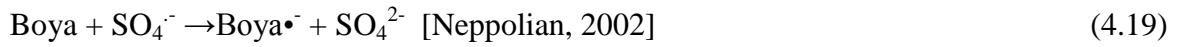


Şekil 4.8. BY28 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri. Oksidant; H₂O₂

Hidrojen peroksit kullanılması durumunda TOK analizlerine göre % mineralizasyon değerleri Şekil 4.7 ve 4.8'deki gibidir. Hidrojen peroksit kullanıldığında suda çözünen oksijen miktarının artmasından dolayı her iki boya için de mineralizasyon veriminin arttığı görülmüştür. Hidrojen peroksit derişiminin 5 mM' dan 10 mM' a ve 15 mM' a artırılması ve sıcaklığında yükseltilmesi ortamda çözünen oksijen miktarını, dolayısıyla oluşan hidroksil radikalini arttırmaktadır. Bu da mineralizasyon verimini arttırmaktadır.

4.1.3. Potasyum Persülfat Etkisi

Potasyum persülfat, boya oksidasyonunda kullanılan bir başka oksidanttır. Sabit basınçta (30 bar N₂) 100 °C, 150 °C, 200 °C sıcaklık değerleri ile çalışılmıştır. Boya derişimi BR46 2,8x10⁻⁴ M, BY28 boyasının derişimi ise 2,3x10⁻⁴ M' dir .



Persülfat için 5, 10, 15 mM derişimleri ile çalışıldığında elde edilen renk giderimi aşağıdaki gibidir.

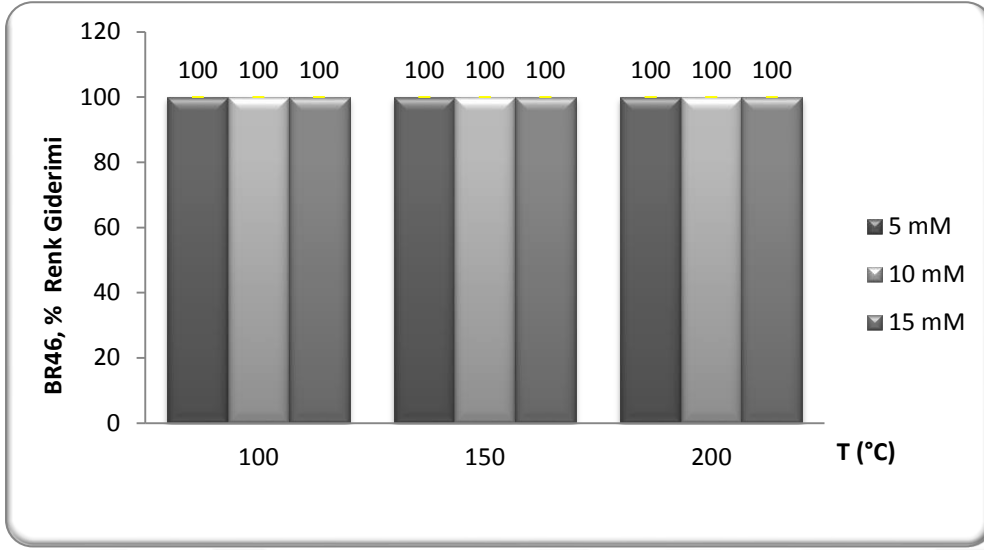
BR46 ve BY28 boya çözeltileri için renk giderimi değerleri Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da sırasıyla görülmektedir. Her iki boya için uygulanan 3 sıcaklık için %100 renk giderimi sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.5. BR46 boyasının % renk giderimi x: mol boya, y: mol oksidant

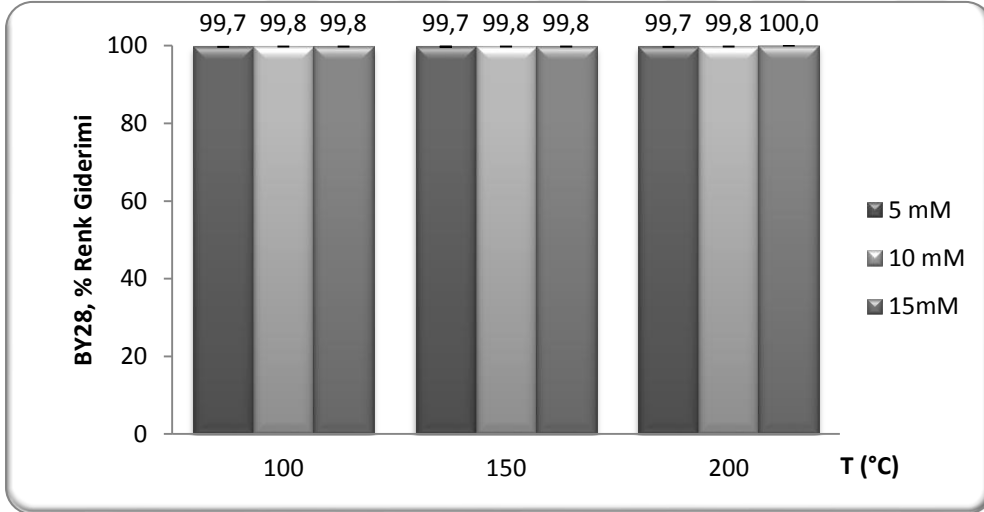
	x:y (mol)	100°C	150°C	200°C
BR46/K ₂ S ₂ O ₈	0,06:1	100	100	100
% Renk giderimi	0,06:2	100	100	100
	0,06:3	100	100	100

Çizelge 4.6. BY28 boyasının % renk giderimi x: mol boya, y: mol oksidant

	x:y (mol)	100°C	150°C	200°C
BY28/K ₂ S ₂ O ₈	0,05:1	100	100	100
% Renk giderimi.	0,05:2	100	100	100
	0,05:3	100	100	100



Şekil 4.9. BR46 boyasının UV sonuçların göre elde edilen % renk giderimi. Oksidant: $K_2S_2O_8$



Şekil 4.10. BY28 boyasının UV sonuçların göre elde edilen % renk giderimi. Oksidant: $K_2S_2O_8$

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da görüldüğü gibi persülfat oksidantının kullanılması oksidasyon verimi üzerinde oldukça etkilidir oksijenle kıyaslandığında daha düşük sıcaklıklarda yüksek verim elde edildiği görülmektedir. Bu durum, oksijenin sudaki çözünürlüğünün oranıyla açıklanabilir. Persülfat ısıyla 2 tane sülfat anyon radikaline dönüşür ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) bu radikal oksidasyon potansiyeli oldukça yüksektir ($E^{\circ}=2,6 \text{ V}$). Aynı zamanda sülfat radikali su ile tepkimeye girerek hidroksil radikallerini üretir. Hidroksil radikalleri gibi sülfat radikallerinin de doğrudan boya molekülleri ile tepkimeye girdiği bilinmektedir.

Ayrıca mineralizasyon verimi için TOK analizi gerçekleştirilmiştir, elde edilen sonuçlar aşağıda görüldüğü gibidir.

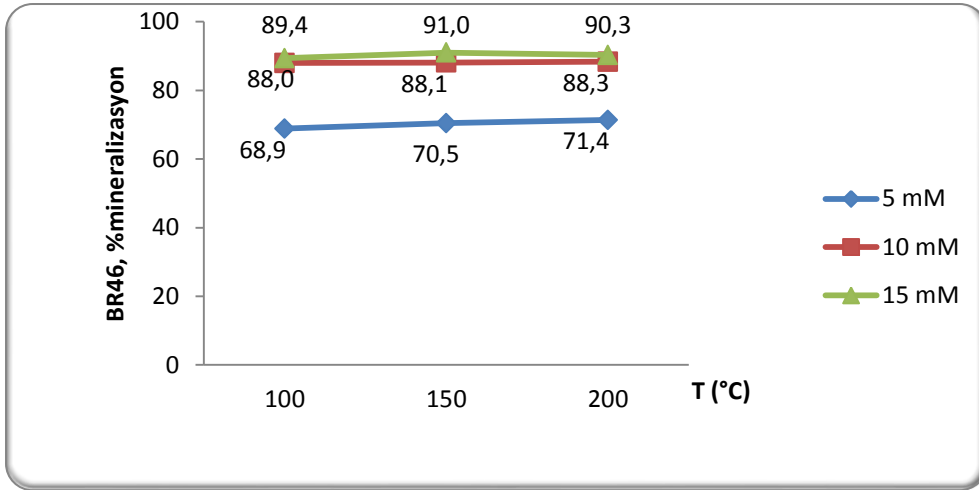
Çizelge 4.7. BY28 boyasının % mineralizasyon değerleri.

	x:y (mol)	100	150	200
BR46/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,06:1	68,9	70,5	71,4
% Mineralizasyon	0,06:2	88,0	88,1	88,3
	0,06:3	89,4	91,0	90,3

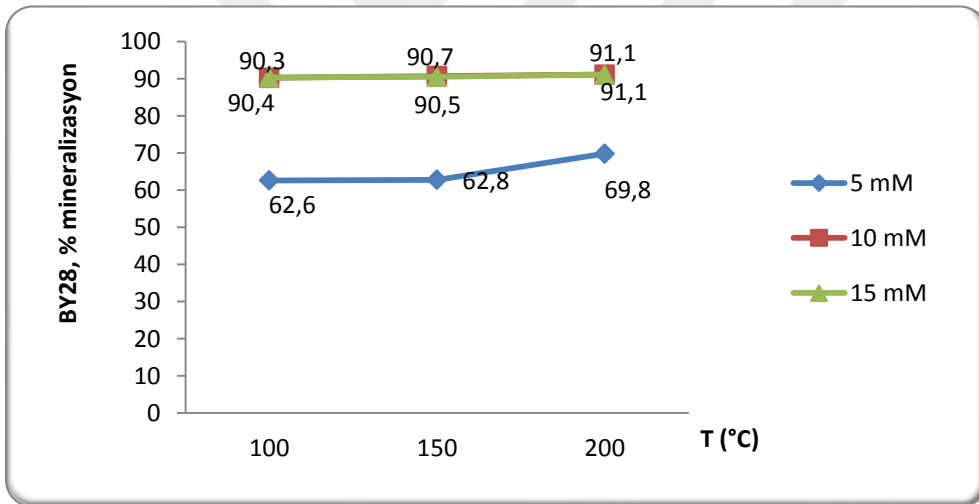
Çizelge 4.8. BR46 boyasının % mineralizasyon değerleri.

	x:y (mol)	100	150	200
BY28/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,05:1	62,6	62,8	69,8
% Mineralizasyon	0,05:2	90,3	90,7	91,1
	0,05:3	90,4	90,5	91,1

Çizelge 4.7 ve 4.8 incelendiğinde BR46 ve BY28 için sırasıyla 0,06 ve 0,05 mol boya başına uygulanan persülfat miktarı 1 molde 2 mole çıkarıldığında % mineralizasyon verimi önemli derecede artarken, 3 mol peroksit kullanımında % mineralizasyon verimleri çok az değişiklik göstermiştir.



Şekil 4.11. BR46 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri. Oksidant : $K_2S_2O_8$



Şekil 4.12. BY28 boyasının TOK analizlerine göre elde edilen % mineralizasyon değerleri. Oksidant: $K_2S_2O_8$

Her iki boyaya ait grafiklere bakıldığında potasyum persülfat oksidantı mineralizasyon verimini %90'lara kadar yükseltmiştir. Mineralizasyon üzerinde oksidant etkisinin de sıcaklıktan daha fazla olduğu görülmüştür.

4.2. İyon Kromatografisi (IC) Analizleri

Boyar maddelerin parçalanması sırasında açığa çıkan anyon ve katyon iyonlarının belirlenmesi için yapılan IC analiz sonuçları aşağıdaki tabloda görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.9. BR46 ve BY28 boyasının IC analizi sonucu elde edilen anyon ve katyon değerleri.

BY28				BR46			
Oksidant	İyon (ppm)	150 °C	200°C	Oksidant	İyon (ppm)	100°C	150°C
5 mM H ₂ O ₂	NO ₂ ⁻	6,3	0	5 Mm K ₂ S ₂ O ₈	NO ₂ ⁻	0	1,6
	NO ₃ ⁻	0,1	0		NO ₃ ⁻	0	0,2
	NH ₄ ⁺	0,9	0		NH ₄ ⁺	0	9,4
10 mM H ₂ O ₂	NO ₂ ⁻	5,2	1,2	10 mM K ₂ S ₂ O ₈	NO ₂ ⁻	1,2	0
	NO ₃ ⁻	0,9	0,9		NO ₃ ⁻	10,7	0
	NH ₄ ⁺	1,8	1,9		NH ₄ ⁺	11,1	0
10 mM K ₂ S ₂ O ₈	NO ₂ ⁻	1,2	0	15 mM K ₂ S ₂ O ₈	NO ₂ ⁻	0	1,2
	NO ₃ ⁻	0,5	0		NO ₃ ⁻	0	19,1
	NH ₄ ⁺	12	0		NH ₄ ⁺	0	14,7
30 bar O ₂	NO ₂ ⁻	7	0	30 bar O ₂	NO ₂ ⁻	0	3,9
	NO ₃ ⁻	0	0		NO ₃ ⁻	0	0
	NH ₄ ⁺	0	0		NH ₄ ⁺	0	0,5
H ₂ O	NO ₂ ⁻	0,02	0	H ₂ O	NO ₂ ⁻	0,02	0
	NO ₃ ⁻	0,04	0		NO ₃ ⁻	0,04	0
	NH ₄ ⁺	0	0		NH ₄ ⁺	0	0

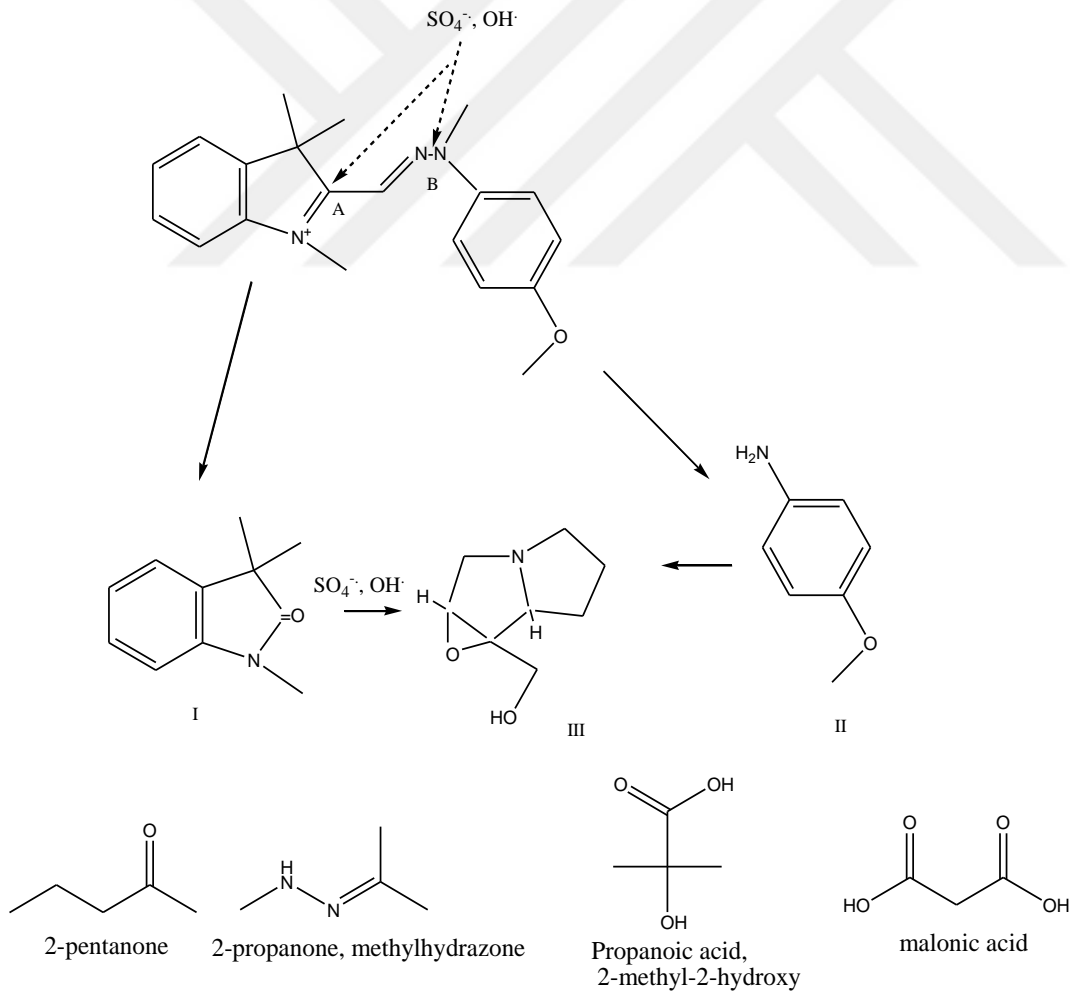
Azot içeren BY28 ve BR46 boyalarının farklı sıcaklık ve oksidant kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde oluşan azotlu iyonların dağılımı Çizelge 4.9'da

verilmiştir. BY28 boyası için oksidant olarak H_2O_2 kullanıldığında ağırlıklı ürünün nitrit iyonu olduğu, persülfat kullanıldığında ise amonyum olduğu görülmektedir. Oksidant olarak O_2 kullanıldığında mineralizasyon yüzdesi düşük olduğundan azotlu inorganik bozunma ürünleri düşük kalmıştır.

4.3. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Boyar maddelerin, parçalanma ürünlerinin belirlenmesi için yapılan GC-MS analizi sonucunda belli bazı ara ve son ürünler elde edilmiştir.

GC-MS ve iyon kromatografisi (IC) analizleri sonucu kullanılan tekstil boyaları için bir mekanizma önerilmiştir. Önerilen mekanizma şekil 4.13.'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.13. BY 28 boya molekülü için parçalanma mekanizması önerisi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İleri oksidasyon metodları yaygın kullanılan kimyasal yöntemlerdir. Bu çalışmada ileri oksidasyon yöntemlerinden olan ıslak hava oksidasyon yöntemi kullanılmıştır.

Islak hava oksidasyon yöntemi kullanılarak tekstil boyar maddeleri, Basic Red 46 ve Basic Yellow 28, renk giderimi ve mineralizasyonu üzerindeki etkisi araştırılmış olup renk gideriminde %100' e kadar ulaşan iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Bu çalışmada O_2 , H_2O_2 , $K_2S_2O_8$ olmak üzere üç ayrı oksidant kullanılmış olup, 100 - 200 ° C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Basınç ise ortamı sıvı fazda tutacak şekilde 30 bar da sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler sonunda renk giderimi için UV/Vis ve mineralizasyon verimini elde etmek için TOK analizleri yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda çizilen grafiklere bakıldığında renk gideriminin her iki boya için oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Kullanılan her bir oksidant için de %100 verime ulaşılmıştır.

Çalışılan metod ile boyalarda elde edilen mineralizasyon verimlerini tayin etmek için TOK analizi yapıldı. Elde edilen veriler doğrultusunda boya üzerinde oksidant ve sıcaklık etkisi araştırıldı. O_2 , H_2O_2 , $K_2S_2O_8$ oksidantlarının renk giderimi üzerinde düşük sıcaklıkta bile oldukça yüksek verim elde edilmiş olmasına karşın mineralizasyon üzerinde benzer yüksek sonuçlar elde edilememiştir. Persülfat oksidantı kullanıldığında her iki boya için, 10 mM persülfat derişimi ve 100 ° C'de yaklaşık %90 verim elde edilmiştir. Peroksitle yapılan analiz sonuçlarına incelendiğinde ise BR46 boyası için, 150 ° C'de ve 10 mM peroksit derişiminde % 42, BY28 boyası için ise % 46 gibi yakın bir değer elde edilmiştir. Oksijeni incelediğimizde ise renk gideriminde %100'e yakın bir verim elde edilmiş olmasına rağmen mineralizasyonda aynı sonuç elde edilememiştir. Elde edilen verilerle kullanılan oksidantlar kıyaslanacak olursa aşağıdaki gibi bir çizelge elde edilir.

Çizelge 5.1. Kullanılan oksidantların renk giderimi ve mineralizasyon verimlerinin karşılaştırılması

		K ₂ S ₂ O ₈ maksimum verim	H ₂ O ₂ maksimum verim	O ₂ maksimum verim
Basic Red BR46	Mineralizasyon	~ %90	~ % 56	~ % 17,4
	Renk Giderimi	~ % 100	~ % 100	~ % 100
Basic Yellow BY28	Mineralizasyon	~ %90	~ %56	~ % 57,7
	Renk Giderimi	~ % 100	~ % 100	~ % 94

Bu boyalar için en uygun oksidantın K₂S₂O₈ olduğu görünse de K₂S₂O₈ kullanımında yine bir kirletici olan sülfat iyonlarının oluşması bu oksidant için dezavantaj durumu oluşturmaktadır.

Ayrıca kullanılan metotta pH ayarlamasına gerek duyulmadan çalışılabildiği ve bunun da avantaj sağladığını gözardı etmemeliyiz. Tüm analizler için zaman sabit olup 60 dakikada çalışılmıştır. Oksidasyon süresi homojen veya heterojen katalizörler kullanılarak azaltılabilir, bununla beraber mineralizasyon yüzdesi de arttırılabilir. Bu sebeple ilerideki çalışmalar uygun metal ve nano-metal katalizörleri ile yapılabilir.

Boyar madde bozunumu için kullanılan yöntemin önceki çalışmalarla kıyaslanması durumunda bu çalışmada kullanılan metodun Basic Red 46 ve Basic Yellow 28 boyalarının renk giderimi ve mineralizasyonu için uygun ve diğer ileri oksidasyon metodlarına göre daha hızlı ve etkili olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR

- Arslan, I., Balcıoğlu, I., Bahnemann, D., 2001. Photochemical and Heterogeneous Photocatalytic Degradation Of Waste Vinylsulphone Dyes: A Case Study With Hydrolysed Reactive Black 5. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141: 247–254.
- Bakır, M., Kalsiyum Alginatta İmmobilize Edilen Termofil Phormidium sp. İle Boya Giderimi, Yük. Lisans Tezi, AÜ Fen Bilimleri Ens., 2006.
- Banat, I., Nıgam, P., Singh, D. and Marchant, R.,1996. Microbial Decolorization Of Textile Dye-Containing Effluents: A Review. *Bioresource Technology*. 58:217-227.
- Bahadır, K. Körbahti and Rauf, M. A. “Application of response surface analysis to the photolytic degradation of Basic Red 2 dye” , *Chemical Engineering Journal*, 138: 166–171, (2008).
- Başbüyük, M. And Forster, C. F, 1997. The Use Of Sequential Anaerobic/Aerobic Process For The Biotreatment Of A Simulated Dyeing Wastewater. *Environmental Technology*, 28: 843-845
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üni. Yayın No: 482, İstanbul, 214s.
- Başer, İ., *Tekstil Teknolojisi*, Marmara Üniv. Matbaası, İstanbul, 1998.
- Bishop, D.F., Stern G., Fleischan, M., Marshall, L.S., 1968, Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters, *I &E.C Proc. Des Dev.* 7, 110-114,
- Brennecke, J, 1996, New Applications of Supercritical Fluids, *Chemistry and Industry*, 21, 831-834.
- Ceron-Rivera, M., Davilla-Jimenez, M.M., Elizalde-Gonzalez, M.P., 2004. Degradation of The Textile Dyes Basic Yellow 28 And Reactive Black 5 Using Diamond And Metal Alloys Electrodes. *Chemosphere* , 55 : 1– 10.
- Chmielewski, A. G., Urbanski, M.W., “Separation Technologies for Metals Recovery from Industrial Wastes”, *Hydrometallurgy* 45, 333-344, 1977.
- C. O’Neill, A. Lopez, S. Esteves, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, S. Wilcox, *Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent*, **Microbiol biotechnol**, 53 (2000) 249-254

- Daneshvar, N. , Oladegaragoze, A. and Djafarzadeh, N. “Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters”, *Journal of Hazardous Materials*, B129: 116–122, (2006).
- Debelfontaine H., Foussard J.N, 2000, *Wet Air Oxidation For The Treatment Of Industrial Wastes. Chemical Aspects, Reactor Design And Industrial Applications In Europe Waste Management*, 20,15-25.
- Duarte, F. and Madeira Luis M., “Fenton- and Photo-Fenton-Like Degradation of a Textile Dye by Heterogeneous Processes with Fe/ZSM-5 Zeolite”, *Separation Science and Technology*, 45: 11, 1512-1520, (2010).
- Eren, H. A., Anis, P., *Tekstil Boyama Atıksularının Ozonlama İle Renk Giderimi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 11, Sayı 1, 2006.
- EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: "Profile of the textile industry", EAA/310-R-97-009, September 1997.
- Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodrigues M., 2002, Comparison of Different Advanced Oxidation Processes For Phenol Degradation, *Water Research*, 36, 1034-1042.
- Faouzi, A. M., Nasr, B., Abdellatif, G., 2007, Electrochemical Degradation Of Anthraquinone Dye Alizarin Red S By Anodic Oxidation On Boron-Doped Diamond, *Dyes and Pigments* 73 86-89, (2007).
- Feng , W., Nansheng, D., Helin, H., 2000. Degradation Mechanism of Azo Dye C. I. Reactive Red 2 By Ironpowder Reduction and Photooxidation In Aqueous Solutions. *Chemosphere* ,41 : 1233±1238.
- Işık M., "Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition", *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 399–404, 2004.
- Işık M., Sponza D.T., "Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorising simulated textile wastewater", *Process Biochemistry*, 40, 1189–1198, 2005.
- Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A., GimouHopoulos, K., 2002. Degradation of Azo-Reactive Dyes by Ultraviolet Radiation in The Presence Of Hydrogen Peroxide. *Dyes and Pigments* ,52 : 69–78.
- Gezergen, S., *Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Araştırma, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D. Gebze*, 1998.

- Gözmen, B., Kayan, B., Gizir, A. M., HESENOV, A., 2009. Oxidative degradation of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods. *Journal of Hazardous materials*, 168: 129-136.
- Gözmen, B. ,Turabik, M. and Hesenov, A. “Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28in single and binary mixture by UV/ TiO₂ /periodate system”, *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1487-1495, (2009).
- Gür, N. B., *Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtılabilirliği, Yük. Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Ens., 2008.*
- Gürbüz, S., Akinalk, C., “*Tekstil Endüstrisi Atıksuların Arıtılması*”, Sakarya Üni. Çevre Müh. Bitirme Tezi, 2002.
- G.S. Heiss, B. Gowan, E.R. Dabbs, *Cloning of DNA from a Rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated dyes, FEMS Microbiol Lett*, 99 (1992) 221-22
- Kang, S. F., Chang, H. M., Coagulation of textile secondary effluents with Fenton’s reagent, *Water Science and Technology*, 36(12), 215-222, 1997.
- Kapdan, I., Kargı, F., *Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, Turk J. Engin Environ Sci.*, 24, 161-169, Tübitak, 2000.
- Karim, A.Bennani, Mounir, B. , Hachkar, M. , Bakasse, M. and Yaacoubi, A. “Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption bonto Moroccan clay”, *Journal of Hazardous Materials*, 168:304–309, (2009).
- Khataee, A. R. and Kasiri, M. B. ” Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes “, *Journal of Molecular Catalysis A*, 164: 1487-1495, (2009).
- Khataeen Ali R., Zarei, M. and Moradkhannejhad, L.“Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode” , *Desalination*, 258: 112–119, (2010).
- Kocaer, F. O., Alkan, U., *Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 2002.
- Li, L And Chen,P., Gloyna E.F, 1991, Generalized Kinetic Model For Wet Oxidation of Organic Compounds, *AIChE Journal* 37(11) 1687-1691.
- Lin, S.H. ve Peng, C.F., *Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method*, *Water Research*, **28**, No:2, 277-282, (1994).
- Machenbach, I., *Membrane technology for dyehouse effluent treatment, Membrane Technology*, 96, 7-11, 1998.

- Manu B., Chaudhari S., "Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes", *Bioresource Technology*, 82, 225-231, 2002.
- Marti'Nez-Huitl, C. A., Brillas, E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A General review, *Applied Catalysis B: Environmental*, APCATB-10481, 2008.
- Naumczyk, J., Szyprkiewicz, L., Zilio-Grandi, F., Electrochemical treatment of textile wastewaters, *Water Science and Technology*, 34(11), 17-24, 1996.
- Pelegrini, R., Zamora, P. P., Andrade, A. R., Reyes, J., Duran, N., Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 83-90, 1999.
- Peralta-Zamora, P. , Kunz ,A., De Moraes, S. , Pelegrini, R. , De Campos, P., Reyes, J. and DURAN, N., 1999. Degradation of Reactive Dyes. A Comparative Study of Ozonation, Enzymatic and Photochemical Processes. *Chemosphere* , 38 : 835–852.
- Perkins, W. S., Walsh, W. K., Reed, I. E., Namboodri, C. G., A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone, *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37, 1995.
- Peternel, I., Koprivanaç, N., Kusic H., 2006. UV-Based Processes for Reactive Azo Dye Mineralization *Water Research* , 40 :525 – 532.
- Rajkumar, D., Song, B. J, Kim J. G., 2007, Electrochemical Degradation Of Reactive Blue 19 In Chloride Medium For The Treatment Of Textile Dyeing Wastewater With Identification Of Intermediate Compounds, *Dyes and Pigments* 72 1-7.
- Rafii, F., Moore, J. D., Ruseler-Van Embden, J. G. H. And CERNIGLIA, C. E., 1995. Bacterial Reduction Of Azo Dyes Used In Foods, Drugs And Cosmetics, *Microecology and Therapy*, 25: 147-156.
- Robinson, T., Mc Mullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001) Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Rozzi, A., Antonelli, M., Arcari, M., Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse, *Water Science and Technology*, 40(4-5), 409-416, 1999.
- R. Powell, M. Murray, C. Chen, A. Lee, *Survey of the manufacture, import and uses for benzidine, related substances and related dyes and pigments*, **EPA Report** 560:13 (1979) 79-005. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- Sewekow, U., Treatment of reactive dye effluents with hydrogen peroxide/iron(II) sulphate, *Melliand Textilberichte*, 74, 153-156, 1993.

- Shibaeva L.V Metelitsa, D.I., and Denisov, E.T, 1964, Oxidation of Aqueous Phenol Solution by Hydrogenperoxide, *Kinetics and Catalysis*, 10, 1022-1027.
- Singleton, R.W., *Textiles, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons, 22, USA, (1983).
- Slokar, Y. M., Marechal, A. M. L., Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356, 1998.
- Sponza D., Işık M., Atalay H., "İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi", DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Mühendislik Dergisi, Cilt: 2 Sayı: 3, 23-34 Ekim 2000.
- Strickland, A. F., Perkins, W. S., Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, 27(5), 11-15, 1995.
- Şengül, F., Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtımı, Dokuz Eylül Üniv., Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları No. 172, İkinci Baskı, İzmir, (1991).
- Şen S., Demirer G.N., "Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor", *Water Research*, 37, 1868–1878, 2003.
- Talarposhti, A. M., Donnelly, T., Anderson, G.K., 2001. Colour Removal From A Simulated Dye Wastewater Using A Two-Phase Anaerobic Packed Bed Reactor, *Water Research*, 35(2):425-432.
- Thornton, T.D., Savage, P.E., 1992, Kinetics Of Phenol Oxidation In Supercritical Water, *AIChE Journal* 38 (3): 321-327
- T. L. Hu, S. C. Wu, *Assessment of the effect of azo dye RP2B on the growth of a nitrogen fixing cyanobacterium-Anabaena sp.*, **Biores. Technol.** 77 (2000) 93–95.
- Tromans, D. "Modeling Oxygen in Water and Elektrolyte Solutions" British Columbia, Canada V6T 1Z4, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 805-812.
- Unkroth, A., Wagner, V., Sauerbrey, R., Laser-Assisted photochemical wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 35(4), 181-188, 1997.
- Uzal N., Yılmaz L., Yetiş Ü., "İndigo boyama atıklarının ön arıtımı: Kimyasal çöktürme ve ön filtrasyon süreçlerinin karşılaştırması", 6. Ulusal Çevre Müh. Kongresi, Kasım 2005, 429-437.
- Vlyssides, A. G., Papaionnou, D., Loizidou, M., Karlis, P. K., Zorpas, A. A., Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, *Waste Management*, 20, 569-574, 2000.
- Voncina, D.B., Marechal, A.M., 2003. Reactive Dye Decolorization Using Combined Ultrasound/H₂O₂. *Dyes and Pigment*, 59:173-179.

Yıldız, S., Fizikokimya I, Öncü Basımevi., Konya, 2000.

Zimmerman, F.J., 1958, Industrial Wet Air Oxidation, Chemical Engineering August 25 117-125.

Wu, J., Wang, T., Ozonation of aqueous azo dye in a Semi-Batch reactor, Water Research, 35(4), 1093-1099, 2001.



ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Hafize BAYAR

Doğum Tarihi: 19/03/1985

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	SAYISAL	NUSAYBİN LİSESİ	1999-2002
Lisans	KİMYA	MERSİN ÜNİVERSİTESİ	2004-2009
Yüksek Lisans	KİMYA	MERSİN ÜNİVERSİTESİ	2009-2016

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Uzman	Tarım ve Kırsal Kalkınmayı Destekleme Kurumu (TKDK)	2012-