

**LANASET BLACK B VE LANASET RED G
BOYALARININ SUBKRİTİK SU İLE KATALİZÖRLÜ
VE KATALİZÖRSÜZ OKSİDASYONU**

FUNDA TEZCAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
TEMMUZ– 2015**

**LANASET BLACK B VE LANASET RED G
BOYALARININ SUBKRİTİK SU İLE KATALİZÖRLÜ
VE KATALİZÖRSÜZ OKSİDASYONU**

FUNDA TEZCAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. A. Murat GİZİR**

**MERSİN
Temmuz-2015**

Funda TEZCAN tarafından Prof. Dr. A. Murat GİZİR danışmalığında hazırlanan “ Lanaset Black B ve Lanaset Black Red G boyalarının katalizörlü ve katalizörsüz oksidasyonu ” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliğiyle Yüksek Lisans Tezi kabul edilmiştir.

Prof. Dr. A. Murat GİZİR

Doç.Dr. Mustafa Kemal SANGÜN

Doç.Dr. Belgin GÖZMEN

İmza

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 31/07/2015 tarih ve 2015/20/796 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Enstitü Müdürü

LANASET BLACK B VE LANASET RED G BOYALARININ SUBKRİTİK SU İLE KATALİZÖRLÜ VE KATALİZÖRSÜZ OKSİDASYONU

FUNDA TEZCAN

ÖZ

Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle endüstriden kaynaklanan çevresel sorunlar da meydana gelmektedir. Ülkemizde önem arz eden önemli endüstri kollarından biri olan tekstil endüstrisi deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonu göz önüne alındığında çevre ve insan sağlığı açısından oldukça tehlike oluşturmaktadır. Diğer endüstri kolları gibi tekstil endüstrisi atık su giderimi için çeşitli fiziksel ve kimyasal metotlar geliştirilmiştir. İleri oksidasyon metotları en yaygın kullanılan kimyasal metotlardır.

Bu çalışmada ileri oksidasyon yöntemlerinden olan subkritik su oksidasyonu (ıslak hava oksidasyon) yöntemi kullanılmıştır. Daha önceki çalışmalarda ve bu çalışmada da görüldüğü gibi bu yöntemin en önemli avantajı diğer termal proseslerde oluşan NO_x , SO_x , dioksinler, furanlar ve kül oluşmamasıdır. Zararlı organik bileşiklerin ve mikro kirleticilerin CO_2 ve H_2O gibi zararsız anorganik bileşiklere dönüşümü ıslak hava oksidasyonu ile mümkündür.

Subkritik su oksidasyon yöntemi kullanılarak tekstil boyar maddelerinin, Lanaset Black B ve Lanaset Red G, katalizörlü ve katalizörsüz ortamda renk giderimi ve mineralizasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu boyaların sabit basınçta, farklı sıcaklıklarda oksidasyon verimi incelenmiş, oksidant olarak O_2 , H_2O_2 , kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Subkritik su oksidasyonu, Islak hava oksidasyonu, Lanaset Black B ve Lanaset Red G

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

OXIDATION OF LANASET BLACK B AND LANASET RED G WITH OR WITHOUT CATALYST BY USING SUB-CRITICAL WATER OXIDATION

FUNDA TEZCAN

ABSTRACT

Developing science and technology, environmental problems occur as the main source of industrial sector. Taking discharge volume and water discharge composition into consideration, textile sector that is one of the important industry sectors in Turkey poses danger with regard to human health and environment. Like other industry branches, textile industry has developed several physical and chemical methods so as to wastewater disposal. Advanced oxidation methods are those that used most commonly.

In this study, sub-critical water oxidation (wet air oxidation) that one of the advanced oxidation methods was used. As it were in previous studies and also in this study, most important advantage of said method is to not have NO_x, SO_x, dioxins, furans and ash. That detrimental organic compounds and micro-contaminants convert into non-destructive inorganic compounds such as CO₂ and H₂O is possible with wet air oxidation.

In this study, it is aims to analyze decolorization of textile dyes -Lanaset Black B And Lanaset Red G - and their effect on the mineralization by using sub-critical water oxidation in the mediums with or without catalyst. Oxidation yield of said dyes are analyzed in constant pressure and different temperatures, and O₂, H₂O₂ are used as an oxidant.

Key Words: Sub-critical water oxidation, wet air oxidation, Lanaset Black B and Lanaset Red G

Advisor: Assoc. Prof. Dr. A. Murat GİZİR, Mersin University, Department of Chemistry

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince bilgi, danışma ve deneyimlerinden yararlanma olanağı veren, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasına değerli bilgi ve önerileriyle büyük katkıda bulunmuş olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. A. Murat GİZİR' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca bana teorik bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, her konuda yardımını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Belgin GÖZMEN' e ve Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU' na teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda bana sürekli destek veren, maddi manevi her türlü yardımcı olan Arş. Gör. Erdal YABALAK ve Arş. Gör. Özkan GÖRMEZ' e, yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Süleyman Gökhan ÇOLAK'a ve İsmail UĞURLU' ya teşekkürlerimi sunarım.

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

Öğrenim hayatım boyunca sürekli yanımda olan, beni maddi ve manevi her türlü destekleyen aileme ve her zaman yanımda olan sevgili eşime yürekten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISILTMALAR.....	x

1. GİRİŞ.....	1
1.1. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARI VE BOYAR MADDELER.....	2
1.1.1. Tekstil Atık Sularının Karakteristikleri.....	2
1.1.2. Boyar Maddeler.....	4
1.1.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkisi.....	5
1.2. BOYAR MADDELERİN SINIFLANDIRILMASI.....	6
1.2.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	7
1.2.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler.....	7
1.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler.....	7
1.2.3. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	9
1.3. ATIK SULARDAN BOYAR MADDE GİDERME TEKNİKLERİ.....	14
1.3.1 Fizikokimyasal metodlar.....	14
1.3.1.1. Adsorpsiyon.....	14
1.3.1.2. Filtrasyon.....	15
1.3.1.3. Koagülasyon.....	15
1.3.1.4. İyon Değiştirme.....	16
1.3.2. Kimyasal Metodlar.....	16
1.3.2.1. Ozonlama.....	16
1.3.2.2. Hipoklorit ile yükseltgenme.....	17
1.3.2.3. Mikrobiyal işlemler.....	18
1.3.2.4. Enzimatik Ayrışma.....	18
1.3.2.5. Elektrokimyasal metodlar.....	19
1.3.2.6. İleri oksidasyon metodlar.....	20
1.3.2.6.2. Islak Peroksit Oksidasyonu.....	22
1.3.2.6.3. Süperkritik Su Oksidasyonu.....	24
1.3.2.6.4. Elektrokimyasal oksidasyon.....	24
1.3.2.6.5. Fotooksidasyon.....	25

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM	30
3.1. MATERYAL	30
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	30
3.1.1.1. Lanaset Black B	30
3.1.1.2. Lanaset Red G	30
3.1.1.3. Oksijen Gazı	31
3.1.1.4. Ticari Çinko Oksit ve Nano Çinko Oksit	32
3.1.1.5. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)	32
3.1.1.6. Ultra Saf Su	32
3.1.1.7. Kullanılan Diğer Kimyasallar	32
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	32
3.1.2.1. UV-Visible Spektrofotometre	32
3.1.2.2. TOC Analizörü	32
3.1.2.3. İyon Kromatografisi Cihazı (IC).....	33
3.1.3 Islak Hava Oksidasyon (IHO) Sisteminde Kullanılan Cihazlar.....	33
3.1.3.1 Yüksek Basınç Reaktörü	34
3.1.3.2. Dijital Termometre	34
3.2. YÖNTEM	34
3.2.1. Islak Hava Oksidasyonu (IHO).....	34
3.2.2. Oksijenle Yapılan Deneyler	34
3.2.3. Hidrojen Peroksit ile Yapılan Deneyler	35
3.2.4. Analitik Yöntemler.....	35
3.2.4.2 Toplam Organik Karbon Analizörü (TOK)	36
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	37
4.1. TEZİN AMACI.....	37
4.1.1. Islak Hava Oksidasyon Yönteminde Boyaların Katalizörsüz Ortamda Farklı Sıcaklıklarda Oksidasyonu	37
4.1.1.1.Oksijenin etkisi	37
4.1.1.2. Hidrojen peroksitin etkisi	39
4.1.2. Islak Hava Oksidasyon Yönteminde Boyaların ZnO Katalizörlü Ortamda Farklı Sıcaklıklarda Oksidasyonu	43
4.1.2.1. Oksijenin etkisi	43
4.1.2.2. Hidrojen peroksitin etkisi	45
4.1.3. Islak Hava Oksidasyon Yönteminde Boyaların Nano ZnO Katalizörlü Ortamda Farklı Sıcaklıklarda Oksidasyonu	48
4.1.3.1. Oksijenin etkisi	48
4.1.3.2. Hidrojen peroksidin etkisi	51
4.2 LBB ve LRG BOYALARININ TOPLAM ORGANİK KARBON TAYİNİ	54
4.3 LBB ve LRG BOYALARININ İYON KROMATOĞRAFİSİ ANALİZLERİ...	61

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	70



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Tekstil atık sularının ortalama özellikleri	4
Çizelge 1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	6
Çizelge 1.3. Bazı maddelerin oksidasyon potansiyelleri	23
Çizelge 4.1. LBB boyasının farklı sıcaklık ve sürelerde katalizörsüz ortamda IHO deney sonuçları.....	41
Çizelge 4.2. LRG boyasının farklı sıcaklık ve sürelerde katalizörsüz ortamda IHO deney sonuçları.....	42
Çizelge 4.3. LBB boyasının farklı sıcaklık ve sürelerde katalizörlü ortamda IHO deney sonuçları.....	46
Çizelge 4.4. LRG boyasının farklı sıcaklık ve sürelerde katalizörlü ortamda IHO deney sonuçları	48
Çizelge 4.5. LBB boyasının katalizörsüz, katalizörlü ve nano katalizörlü ortamda farklı sıcaklık ve sürelerde IHO deney sonuçları	51
Çizelge 4.6. LRG boyasının katalizörsüz, katalizörlü ve nano katalizörlü ortamda farklı sıcaklık ve sürelerde IHO deney sonuçları	51
Çizelge 4.7. LBB boyasının nano katalizörlü ortamda farklı sıcaklık ve sürelerde IHO deney sonuçları	52
Çizelge 4.8. LRG boyasının nano katalizörlü ortamda farklı sıcaklık ve sürelerde IHO deney sonuçları	54
Çizelge 4.9. LBB boyasının TOK'na göre % mineralizasyon değerleri Oksidant :O ₂	56
Çizelge 4.10. LRG boyasının TOK'na göre % mineralizasyon değerleri Oksidant :O ₂	56
Çizelge 4.11. LBB boyasının TOK'na göre % mineralizasyon değerleri Oksidant:H ₂ O ₂	57
Çizelge 4.12. LRG boyasının TOK'na göre % mineralizasyon değerleri Oksidant :H ₂ O ₂	60
Çizelge 4.13. LBB ve LRG boyalarının IC analizi sonucu okunan anyon değerleri	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. LBB ve LRG'nin kimyasal yapısı	14
Şekil 1.2. Suyun faz diyagramı	21
Şekil 3.1. Lanaset Black B yapısal formulu ve etkin maddesi	30
Şekil 3.2. Lanaset Red G yapısal formulu ve etkin maddesi	30
Şekil 3.3. Ticari çinko oksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri	31
Şekil 3.4. MEİTAM' da üretilen nano yapılı çinko oksitin SEM görüntüsü	31
Şekil 3.5. IHO Sistemi	33
Şekil 3.6. Lanaset Black B boyasının kalibrasyon eğrisi	35
Şekil 3.7. Lanaset Red G boyasının kalibrasyon eğrisi.....	36
Şekil 4.1. LBB boyasının değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O ₂) basınçta UV'de elde edilen % renk giderimi	38
Şekil 4.2. LRG boyasının değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O ₂) basınçta UV'de elde edilen % renk giderimi	38
Şekil 4.3. LBB boyasının UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 5 mM H ₂ O ₂	40
Şekil 4.4. LBB boyasının UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 7,5 mM H ₂ O ₂	40
Şekil 4.5. LBB boyasının UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 10mM H ₂ O ₂	41
Şekil 4.6. LRG boyasının UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 5mM H ₂ O ₂	42
Şekil 4.7. LRG boyasının UV'ye göre % renk giderimi. Oksidant: 7,5mM H ₂ O ₂ ...	42
Şekil 4.8. LRG boyasının UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 10mM H ₂ O ₂	43
Şekil 4.9. LBB boyasının ZnO katalizörlü ortamda, değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O ₂) basınçta UV'de elde edilen % renk giderimi	44
Şekil 4.10. LRG boyasının ZnO katalizörlü ortamda, değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O ₂) basınçta UV'de elde edilen % renk giderimi	44
Şekil 4.11. LBB boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 5mM H ₂ O ₂	45
Şekil 4.12. LBB boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi. Oksidant: 7.5mM H ₂ O ₂	46
Şekil 4.13. LBB boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi. Oksidant: 10mM H ₂ O ₂	46
Şekil 4.14. LRG boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi. Oksidant: 5mM H ₂ O ₂	47
Şekil 4.15. LRG boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi. Oksidant: 7.5mM H ₂ O ₂	47
Şekil 4.16. LRG boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 10mM H ₂ O ₂	48
Şekil 4.17. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü ortamda, değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O ₂) basınçta UV'de elde edilen % renk giderimi	49
Şekil 4.18. LRG boyasının Nano ZnO katalizörlü ortamda, değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O ₂) basınçta UV'de elde edilen % renk giderimi	49
Şekil 4.19. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 5mM H ₂ O ₂	51
Şekil 4.20. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 7,5mM H ₂ O ₂	52
Şekil 4.21. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 10mM H ₂ O ₂	52

Şekil 4.22. LRG boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 5mM H ₂ O ₂	53
Şekil 4.23. LRG boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 7,5mM H ₂ O ₂	53
Şekil 4.24. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 10mM H ₂ O ₂	54
Şekil 4.25. LBB boyasının TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant : O ₂	55
Şekil 4.26. LRG boyasının TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant : O ₂	56
Şekil 4.27. LBB boyasının katalizörsüz TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant: H ₂ O ₂	57
Şekil 4.28. LBB boyasının ZnO katalizörlü TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant: H ₂ O ₂	57
Şekil 4.29. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant : H ₂ O ₂	58
Şekil 4.30. LRG boyasının katalizörsüz TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant: H ₂ O ₂	59
Şekil 4.31. LRG boyasının ZnO katalizörlü TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant: H ₂ O ₂	59
Şekil 4.32. LRG boyasının Nano ZnO katalizörlü TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant: H ₂ O ₂	60
Şekil 5.1. LBB boyasının 60.dk oksidasyon sonucu UV-Vis.spektrum	63
Şekil 5.2. LRG boyasının 60.dk oksidasyon sonucu UV-Vis.spektrum	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

LBB: Lanaset Black B

LRG: Lanaset Red G

IHO: Islak hava oksidasyonu

KOI: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

BOİ: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı

TOK: Toplam Organik Karbon

MEİTAM: Mersin Üniversitesi İleri teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi

H₂O₂: Hidrojen peroksit

IC: İyon Kromatografisi Cihazı

Tc: Kritik sıcaklık

Pc: Kritik basınç

1. GİRİŞ

Son yıllarda, tekstil ve boya endüstrilerinde hızlı teknolojik ilerlemelerle yararlı son ürünler elde edilmekte, ancak yeni ve önemli çevre problemleri meydana gelmektedir [1]. Tekstil sektöründe, hazır ya da üretilmiş ipliğin kumaşa dönüşümü (iplik üretimi, iplik bükümü, dokuma) ya da ilişkili üretimler, boyama ve üretimin diğer aşamaları ile son ürünler meydana getirilmektedir [2]. Boyama ve terbiye proseslerinde, doğal liflerin yıkama ve ağartma basamaklarından oluşan atık sular, büyük miktarlarda ve değişik kompozisyonlarda olmaktadır [3].

Tekstil endüstrisi, diğer endüstriyel sektörlere nazaran deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonu göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir [4]. Bu prosesler doğal fiberlerin, boyaların, proses yardımcıları ve ürünlerin çeşitliliğinden dolayı geleneksel arıtma tesisleriyle yeteri kadar arıtılamayan, aşırı karmaşık kimyasal yapı ve çeşitlilikte atık sular açığa çıkarmaktadır. Ayrıca tekstil atık suyunun kimyasal kompozisyonu tüketici eğilimlerine göre hızla değişim göstermektedir [3]. Tekstil endüstrisinde ürünlerin her kilogramı başına yaklaşık olarak 40-65 L atık su meydana gelmektedir [5]. Tekstil atık sularında önemli kirleticiler; biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler, renk, toksik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler (AOX), pH ve tuzlardır [5]. Bir tekstil endüstrisinden gelen atık sular, yüksek görünürlükte renk (3000-4500 ADMI Units), KOİ (800-1600 mg/L), alkalinite, pH (9-11) ve toplam katılar (6000-7000 mg/l) ile karakterize edilmektedir [5]. Sentetik boyar maddeler tekstil endüstrileri ve diğer birçok endüstriyel faaliyette yoğun bir biçimde kullanılmaktadır [6]. Tekstilin yıllık dünya çapında üretimi 30 milyon tondur ve bunun için yılda ortalama 7×10^5 tonun üzerinde yaklaşık 10.000 farklı boya üretilmekte olup, bu boyaların %10'u endüstriyel arıtma tesisi çıkış suları ile alıcı su ortamlarına verilmektedir [1]. Atık sularda renk ve organik maddelerin varlığı bir sorundur ve deşarj edilmeden önce giderilmesi gerekmektedir [3].

Boya, tekstil atık sularında arıtımı en zor olan parametredir [4]. Piyasada kullanılmakta olan boyaların % 70'ini oluşturan azo boyalar (-N=N-) çift bağı ile karakterize edilirler. Kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik köklerine bağlı olarak bu boyar maddelerin giderimi oldukça zor bir işlemdir. Pek çok fiziksel/ kimyasal proses (koagülasyon, flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, ters osmoz), biyolojik arıtma prosesleri ve ileri oksidasyon-biyolojik arıtma kombinasyonu azo boyar maddelerin atık sudan giderimi için

uygulanmıştır. Uygulanan bu yöntemler, avantajları yanında pek çok dezavantaj da içermektedir. Klasik biyolojik prosesler yüksek fotostabilitesi olan boyar maddelerin gideriminde çok etkili olmazken, fiziksel ve kimyasal prosesler ise çamur oluşumu ve adsorban rejenarasyonu ihtiyacı gibi dezavantajlarından dolayı boyar madde gideriminde yetersiz kalmaktadır [6]. Son yıllarda çok güçlü bir oksitleyici olan hidroksil radikalının (OH[•]) oluşmasına dayanan ileri oksidasyon teknikleri dirençli, toksik ve tehlikeli organik/inorganik atıkların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada da hidroksil radikali oluşumuna dayanan prosesler arasında olan subkritik su oksidasyonu metodu kullanılarak tekstil sektöründe kullanılan, Lanaset Black B (LBB) , Lanaset Red G (LRG) , boyalarının oksidasyonu üzerinde çalışılmıştır. Islak hava oksidasyonu (WAO) olarak da bilinen subkritik su oksidasyonu, 100-150-200 ° C sıcaklık ve 40 Bar basınç koşulları altında, katalizörsüz, ZnO katalizörlü ve nano ZnO katalizörlü ve 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.

1.1. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARI VE BOYAR MADDELER

1.1.1. Tekstil Atık Sularının Karakteristikleri

Boyar maddeler çok değişik alanlarda kullanılmakla birlikte en önemli kullanım alanlarından birisi tekstil endüstrisidir. Boyar maddeler miktar olarak bu sektörde kullanılan diğer kimyasallara oranla çok daha az kullanılmakla birlikte çok az bir miktarı bile tekstil endüstrisi atık sularının daima renkli olmasına neden olmaktadır [7]. Kullanılan boyar maddenin tipine bağlı olarak tekstil atık sularının rengi, baskılarına göre, kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyah olarak değişir. Tekstil atık suları günden güne renk değiştirir, hatta bazen, müşteri isteklerini karşılayabilmek üzere, boyama sürecinde kullanılan boyar madde günde birkaç kez değişir. Renk değişimleri aynı zamanda tekstil atıksularının KOİ'si üzerinde de dalgalanmalara neden olur. Boyar maddece zengin bu tür sular arıtılmadan deşarj edilirse alıcı

ortam ekosisteminde olumsuz etkiler oluşturacaktır [8]. Tekstil endüstrisinden alıcı ortama verilen boyama atıkları alıcı suyun renginin değişmesine, boyalı hale gelmesine neden olur. Kullanılan boyaya göre bitki ve hayvan yaşamı üzerinde toksik etki yaparlar, nehrin kendi kendini arıtma kapasitesini (özümleme kapasitesi) engellerler [9]. Boya banyoları atıkları alıcı suyun renklenmesine, suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına, akuatik floranın fotosentez hızının azalmasına neden olurlar. Bazı anilin boyaları düşük derişimlerde olsalar da balık organizmalarında birikirler ve balık dokuları üzerinde belirgin renk oluştururlar. Tekstil atık sularıyla renklenmiş alıcı sular, diğer endüstriler (kağıt, bira vb.) için su kaynağı olarak kullanılamazlar.

Tekstil atık sularındaki büyük pH dalgalanmaları diğer önemli dezavantajlarından birisidir. pH değişimi, öncelikle boyama sürecinde farklı tiplerde boyar madde kullanımından kaynaklanır. Atık suyun pH'ı 2'den 12'yi aşan değerlere kadar değişebilir. Böylesine büyük pH değişimi, özellikle aktif çamur ve kimyasal arıtım süreçlerinin oldukça kısıtlı pH değerleri nedeniyle önemli bir sorundur. Bu nedenle uygun pH ayarlaması tekstil atıksuları arıtım süreçlerinde gerekli bir parça haline gelmiştir [8]. Endüstriyel atık suların birçoğuna kıyasla tekstil atık sularının sıcaklığı yüksektir. Boyama sürecinde, değişik basamaklarda sıcaklığı 900 °C'ye kadar varan yıkama suları kullanılır. Tekstil atık sularının ~ 400 °C'ye kadar varan sıcaklığı, bu yıkama sularının bir sonucudur. Yüksek sıcaklık, direkt boyama sürecinden gelen tekstil atık sularının arıtımını gerçekleştirilemez hale getirir ve bu nedenle 300 °C veya daha düşük sıcaklıkta ön ısı giderimi gerekir. Tekstil atık sularının içerdiği diğer önemli kirleticiler az miktarlarda polivinil alkol (PVA), karboksimetil selüloz (CMC), kimyasal maddeleri parçalamak için nişasta ve sentetik liflerdir. Tekstil malzemelerinin üretiminde kullanılan bu lifler; doğal olanlar (Bitkisel-pamuk, Hayvansal-yün) ve sentetik olanlar (akrilik, naylon, vb.) şeklinde ikiye ayrılabilir [10].

Kaplama maddeleri derişimlerine bağlı olarak 10000 mg/L'nin üstünde yüksek KOİ değerlerine sahip olduklarından tekstil atık sularının KOİ içeriğine önemli ölçüde katkıda bulunurlar. pH, BOİ, toplam katılar ve üretilen atık su miktarı bir süreçten diğerine büyük farklılık göstermesine karşın, bu atık suların dengeleme tankında karıştırılması ile fiziksel ve kimyasal özellikler açısından daha kararlı atık su elde edilebilir. Genel olarak tekstil atık suları, KOİ içeriği ve renk yoğunluklarına göre 3 sınıfa ayrılabilir: yüksek, orta ve düşük şiddette atık sular. Yüksek şiddetli atık sular 1600 mg/L'nin üzerinde KOİ derişimi ve çok düşük ışık geçirgenliğine sahip, koyu renkli sulardır. Orta şiddetli atık sular 800-1600 mg/L KOİ

içerirken, düşük şiddetli atık suyun KOİ içeriği <800 mg/L'dir. Çizelge 1,1'de bu üç tekstil atık suyunun ortalama özellikleri gösterilmiştir. Atık suyun rengi, yoğunluk açısından, bu üç sınıflandırmayla doğru orantılı olarak değişir. Ancak, bazı durumlarda düşük ya da orta şiddetli kirli atık su çok koyu renge sahip olabilir. Bu atık suların arıtımındaki zorluk derecesi, bağıl kirlilik derecesiyle yakından ilgilidir. Genel olarak tekstil atık sularının pek çoğunun orta ve düşük şiddette kirli atık su sınıfına girdiği söylenebilir [8].

Çizelge 1.1. Tekstil atık sularının ortalama özellikleri [8]

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 oluşan sülfür bileşikleri özellikle beton borular üzerinde zararlı etki yapar. 300 mg/L'nin üzerindeki sülfat derişimleri, beton kanalizasyon borularında korozyona yol açarlar. Ayrıca, yünlü tekstil atıklarında bulunan yağların ve sabunların bozunmasından oluşan yağ asitlerinin de kanalizasyon kanallarında korozyon etkisi vardır [9].

1.1.2. Boyar Maddeler

Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal madde tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atık suların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atık sular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve foto sentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil

endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir.

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atık suların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur. Boyar maddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir; rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup. Literatürde kimyasal yapısına göre veya uygulandığı ipliğin tipine göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerinde adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorbsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır. Tek bir boyama işlemi için farklı kimyasal sınıftaki boyar maddelerin birlikte kullanılabilir olması çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmektedir. Üretilen ürünlerde ve üretim yöntemlerindeki bu çeşitlilik tekstil atık sularında kendini gösterir. Bu nedenle birçok kirletici ortaya çıkmakta ve farklı kategorilere ayrılmaktadır [10]. Boyama prosesi çıkış sularındaki kimyasal yük, prosesin kimyasının yanı sıra boyama işleminin kesikli ya da sürekli olmasına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir.

1.1.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkisi

Boyar maddelerde bulunan sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal yapılarından dolayı boyar maddeler mikrobiyolojik yıkılmaya dayanıklıdır ve uzun yıllar bozunmadan kalabilmektedirler [11]. 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 bulundurdukları için toksik ve kanserojenik etkilere neden olmaktadır. Boyar madde içeren atık sular doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımaya neden oldukları için ışığın suya girişini engellerler. Bu yüzden fotosentezi aksi yönde etkilerler. Toksikite değerlerinden dolayı toplu balık ölümleri gibi doğal ortamlarında yaşamakta olan canlılara etki ederler. Ortamın florasının değişimine yol açıp ekolojik dengenin bozulmasına neden olurlar.

Memeli hayvanlarda azo boyaların indirgenmesi bağırsaktaki bazı bakteriler ve karaciğerdeki hepatik enzimler tarafından gerçekleştirilmektedir. İndirgenme sonucu ortaya çıkan aromatik yapıdaki moleküller canlıya toksik etkide bulunmaktadır [11].

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 [1].

1.2. BOYAR MADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Boyar maddeler; genel olarak çözünürlük, kimyasal yapı ve boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak sınıflandırılırlar. Boyar maddelerin sınıflandırılması Tablo 2,1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Çözünürlüklerine göre Sınıflandırma	Kimyasal yapılarına göre Sınıflandırma	Boyama özelliklerine 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">· Azo boyar maddeler· Nitro ve Nitrozo boyar maddeler· Polimetin boyar maddeler· Arilmetin 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

Boyar maddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, stilben, difenil, metan, triaril, metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakınon, talosiyanın, kloro, dikloro-triazinilve remazol olmak

üzere türevleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmında esas kabul edilebilmektedir [12].

1.2.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

1.2.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek yoluyla da çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grup karakterine göre üçe ayrılır:

Anyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$) ve kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerir: ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve COONa). Renk anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asidik ve doğrudan boyar maddeler bu tipin örnekleridir.

Katyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır.

Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler

Bunların molekülünde hem asidik ve hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış gösterirler.

1.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür:

Substratta Çözünen Boyar Maddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girer.

Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler

Bu sınıfta olan boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılır.

Geçici Çözünürlüğü Olan Boyar Maddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu ilkeye göre uygulanır.

Polikondensasyon Boyar Maddeler

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan Inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

Elyaf İçinde Oluşturulan Boyar Maddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyanınlar bu sınıfa girer.

Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisi olmayan ve boyar maddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar. [13].

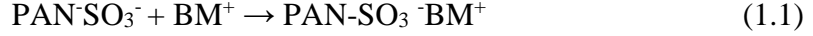
1.2.3. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar) boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyar maddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılır:

Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, çözelti içinde molekülünün renkli kısmı pozitif yüklü iyon haline geçtiği için bu boyar maddelere katyonik boyar maddeler de denilmektedir. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Elyaf–boyar madde ilişkisi iyoniktir; boyar madde kasyonu elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. İlk sentez edildiklerinde yün ve ipeği boyamak için kullanılmış, fakat düşük renk haslıkları nedeni ile terk edilmiştir. Akrilik liflerin ortaya çıkması ile bazik boyar maddeler de önem kazanmıştır. Bu lifler için boyama ve baskıda bugün yalnız bazik boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu boyar maddeler diğer tekstil boyar maddelerinden parlak renkleri ile farklıdır.

Bazik boyar maddeler, renkli kısmı pozitif yüklü olan tek boyar madde sınıfıdır. Bu boyar maddelerde anyon olarak klorür Cl^- bulunur. Bu anyon boyar maddenin suda çözünbilmesine yardım eder. Bazik boyar maddeler akrilik liflerine zayıf asidik ortamda uygulanırlar. Bunların akrilik liflere karşı substantiviteyi yüksektir ve dar bir sıcaklık sınırı içinde boya çekimi iyidir. Düzgün boyama özelliğinin zayıf oluşundan dolayı, abras boyamayı önlemek için boyama sırasında dikkatli olunmalıdır. Boyar madde kasyonu 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 elyafı 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.

Bazik boyar maddeler parlak ve şiddetli renk tonları ile karakterize edilirler. Bazik boyar madde ile boyanmış veya baskı yapılmış akrilik materyalde ışık haslığı mükemmeldir. Bunların renk haslıkları 6-7 arasındadır. Bu yüksek haslık değerleri akrilik liflerinin suyu az miktarda absorblayabilen hidrofob yapılarından ve güneş ışığına karşı dayanıklı olmasından ileri gelir. Bu iki faktör, boyarmadde molekülü üzerine güneş ışınlarının etkisini minimuma indirir. Bazik boyar maddelerin yıkama haslıkları 4-5 değerlerindedir. Bu yüksek değerler, akrilik liflerinin bazik boyar maddelere karşı substantivitesinin yüksek oluşu ve polimer sistemin hidrofobik yapısından ileri gelir [14].

Asidik (Anyonik) Boyar Maddeler

Genel formülleri $\text{Bm}^- \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri yapılarında bir veya birden fazla $\text{SO}_3^- \text{H}$ sülfonik asit grubu veya $-\text{COOH}$ karboksilik asit grubu içerirler. Suda iyi çözünebilen sodyum tuzlarıdır. Bu boyar maddelere asidik boyar maddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asidik boyar maddeler kimyasal bakış açısından anyonik boyar maddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren doğrudan, metal kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıdadırlar, fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asidik boyar maddeler sınıfına girmezler. Asidik boyar maddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

Direkt Boyar Maddeler (Substansif Boyar Maddeler)

Bunlar genellikle sülfonik ve bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyar maddeler sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yas haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

Mordan Boyar Maddeler

Mordan sözcüğü boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyar maddeleri bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyafa hem de boyar maddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir ve daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyar maddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyar madde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluştururlar. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

Reaktif Boyar Maddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyar maddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

Küpe Boyar Maddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ve oksidasyon için havanın oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyar madde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyar maddeler gibi elyaf ilgisi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyar maddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinden enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik görülür. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

İnkişaf Boyar Maddeler

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyar maddeler bu sınıfa girer. Azoik boyar maddeler de denilen Naftol-As boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri bu sınıftandırılır. Bunlarda elyaf ilgisi olan bileşen elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

Metal – Kompleks Boyar Maddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teskili ile oluşturdukları boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Krom kompleksleri daha çok yün ve poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılırlar. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

Dispersiyon Boyar Maddeleri

Suda eser miktarda çözünebilir bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Boyar madde boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyar maddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılırlar. Ayrıca, poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar.

Pigment Boyar Maddeleri

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf ilgisi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140–170 °C’ de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi gibi sakıncalı özellikleri vardır. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

1.2.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyar maddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

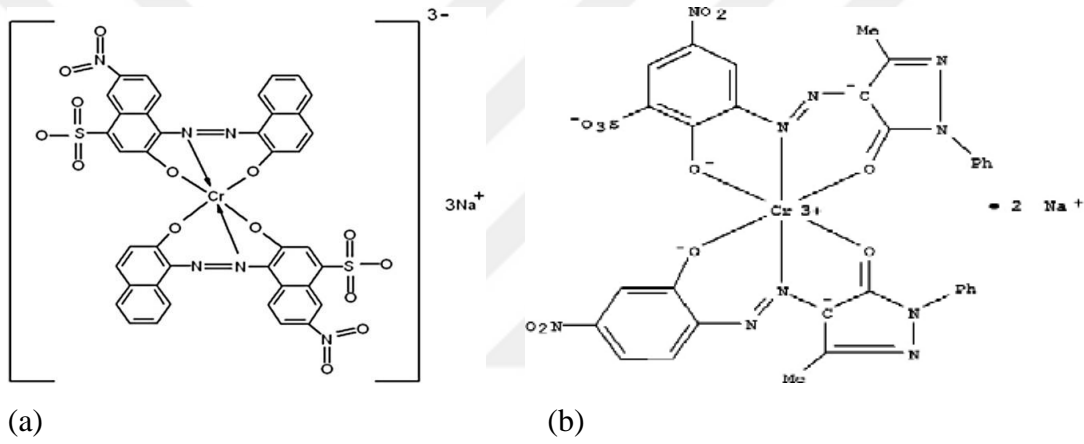
Buna göre boyar maddeler:

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 [15].

1.2.3.1. Azo Boyar Maddeler

Azo boyalar yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilmektedir. Bu gruptaki azot atomları karbon atomlarına bağlanmaktadır. Azo grubuna bağlı karbon atomlarına biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir tane aril

grubu bulunur [15]. Azo boyaların genel formülü; Ar-N=N-R şeklindedir. R: Aril, heteroaril veya etanolleşebilen alkildir. Azo boyalar bütün tekstil boya malzemeleri ürünlerinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır (% 60-70) ve tekstil, yiyecek, kâğıt yapımı, deri, kozmetik endüstrilerinde çok yaygın olarak kullanılan sentetik boyalardır [15]. Bu nedenle tekstil fabrikası atık suları genelde su kalitesini etkileyen boya kalıntıları içermektedirler. Bazı azo boyalar ve onların metabolitleri de (aromatik aminler v.b) yüksek düzeyde toksik ve potansiyel olarak kanserojenik ve sitotoksik olabilmektedir [16]. Bu çalışmada kullanılan Lanaset Black B , Lanaset Red G kimyasal yapısı Şekil 1.1.'de verilmiştir.



Şekil 1.1. (a) Lanaset Black B (LBB), (b) Lanaset Red G (LRG) kimyasal yapısı

1.3. Atık Sulardan Boyar Madde Giderme Teknikleri

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 [17].

1.3.1 Fizikokimyasal metotlar

1.3.1.1. Adsorpsiyon

Genel olarak, gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir. İyice öğütülerek toz haline getirilmiş bir katı seyreltik bir boya çözeltilisine katılıp iyice karıştırılırsa, çözeltinin renginin açıldığı görülür. Boya katı yüzeyine adsorbe olmuştur. Adsorpsiyon prosesine, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktör etki etmektedir [18].

Adsorbsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordan ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atık sulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metalleri adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderilmesindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır [19].

1.3.1.2. Koagülasyon

Koagülasyonla renk giderilmesinde özellikle $FeCl_3$ ve $CaCl_2$ kullanılmaktadır. Arıtma sonrasında, su içeriği yüksek bir çamurun yüksek miktarda oluşması bu yöntemin dezavantajıdır [20].

1.3.1.3. Filtrasyon

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan giderilmesi mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters ozmoz membranları çoğu iyonik türler için %90 'ın üzerinde giderme verimi gösterir ve yüksek kalitede arıtılmış su elde edilir. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters ozmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atık sularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir [20]. Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir [21]. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözülmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [19].

1.3.1.4. İyon Değiştirme

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atık su, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değiştirme metodu dispers boyalar için çok etkili değildir [19].

1.3.2. Kimyasal metotlar

1.3.2.1. Ozonlama

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderme sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderme boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Yapılan bir çalışmada [22], 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atık sularda başarılı bir renk giderme sağlanırken, vat boyar maddesi içeren atık su için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderme %50 ile sınırlı kalmıştır [19].

Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atık su arıtma tesisinin yükü azalmaktadır [22].

Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atık sularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atık suların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ila %87 oranında düşürebildiği ve atık suyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır [15]. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır.

Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atık suyun kanserojen ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtma metodu olarak da uygulanabilmektedir [19].

Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir [23]. Ozonlama ile renk

gidermede etkili olan başlıca faktörler; pH, sıcaklık, mekanik karıştırma, atık su bileşenleri ve ozon dozu olarak sayılabilir [19,24].

1.3.2.2. Hipoklorit ile yükseltgeme

Renkli atık suların kimyasal yükseltgenmesi klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl^+ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderme de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderme asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların giderilmesi için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderme gerçekleşmez [25]. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyarmadde giderme için klor kullanımı azalmıştır [19].

1.3.2.3. Mikrobiyal İşlemler

Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk gidermede yetersiz olarak bilinmektedir. Ancak boyarmaddeleri parçalayabilen aerobik-anaerobik bakteri ve “white-rot” mantar türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemlerle renk giderme tekrar önem kazanmıştır.

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma sistemi, aktif çamur ünitesidir. Aktif çamur ünitesine PAC ilavesi ile renk, fenol ve krezol gibi klasik aktif çamur sistemlerinde giderilmesi zor olan maddelerin arıtımında oldukça olumlu sonuçlar elde edilmektedir. PAC-aktif çamur olarak isimlendirilen bu sistemde, toz aktif karbon ilavesi ile toksik olan ve biyolojik parçalanabilirliği az olan organik maddeler aktif karbon üzerine adsorplanarak biyolojik sistemi etkilemeden giderilmekte ve sistem performansında artış meydana gelmektedir. Ayrıca, adsorplanan maddenin sistem içerisindeki kalış süresi artarak bakteri tarafından biyodegradasyonu da sağlanmaktadır. Ancak, PAC maliyetinin yüksek olmasından dolayı PAC-aktif çamur sisteminin uygulanabilirliği tartışma konusudur. Toz aktif karbon yerine daha ucuz adsorbanların bulunması bu sistemin gelişmesini sağlayacaktır [20].

Son yıllarda, anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin beraber 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 [26].

1.3.2.4. Enzimatik Ayrışma

Laktaz, mangan peroksidaz, lignin peroksidaz gibi enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül mantarların (*Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor* gibi) havalı ortamda tekstil boyarmaddelerini yüksek verimde biyolojik bozunmaya uğrattıkları bilinmektedir. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyar maddelerin ise anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalara literatürde rastlanılmaktadır. Ancak parçalanma ürünü olan aminlerin toksik etkilerinden dolayı arıtmanın tam olarak sağlanamaması söz konusudur [27].

1.3.2.5. Elektrokimyasal metotlar

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar. Boya giderilmesinde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk giderilmesinde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtılmasında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmaktayken, son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum) kaplanmış titanyum elektrotlarının kullanılması üzerinde yoğunlaşmıştır.

Tekstil boyar maddesi içeren atık suların elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtma süresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı belirlenmiştir [20]. Pelegrini vd. tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir [19]. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Yapılan bir çalışmada [19] tekstil atık sularının

elektrokimyasal artırılması sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gidermede doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir [19].

1.3.2.6. İleri oksidasyon metotları

Atık suların temizlenmesi için uygulanan ileri oksidasyon yöntemleri

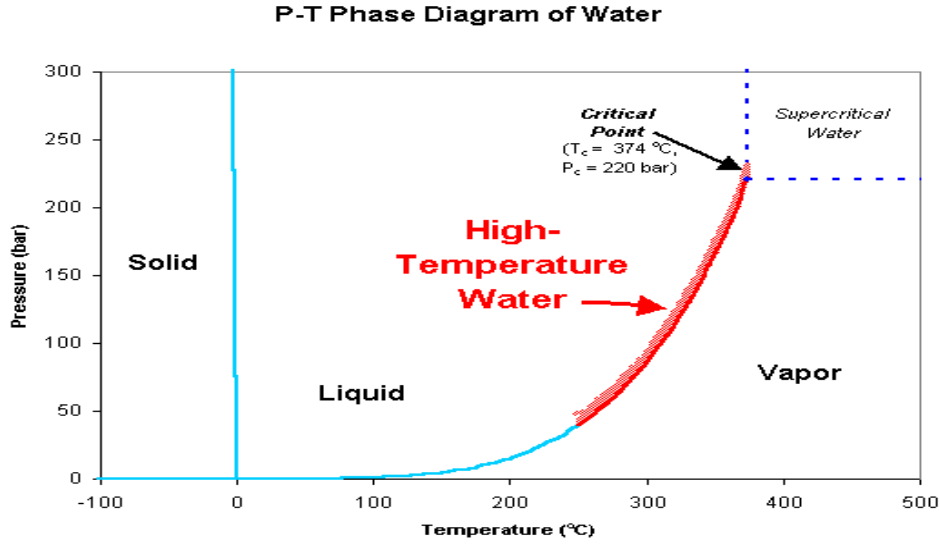
- a. Islak Hava Oksidasyonu (WAO)
- b. Islak Peroksit Oksidasyonu (WPO)
- c. Süperkritik Su oksidasyonu (SCWO)
- d. Elektrooksidasyon
- e. Fotooksidasyon (UV/H₂O₂, O₂, Fenton)

Yukarıda belirtilen ileri oksidasyon sistemlerinde farklı yöntemlerle sulu ortamda hidroksil radikali üretilmektedir. Farklı ileri oksidasyon teknikleri tarafından fenol model kirletici için karşılaştırılmıştır. Düşük maliyet bakımından ozon, ve yüksek oksidasyon hızı bakımından UV/ H₂O₂ etkili bulunmuştur. Bunun yanında bazı durumlarda su sistemlerinin temizlenmesinde ileri oksidasyon yöntemlerine fotokatalitik yöntemlerde dahil edilerek ikili arıtma yöntemleri oluşturmaktadır. Fotokatalitik etki sayesinde hidroksil radikali üretimi hızlandırılmaktadır. Bu tip yönteme örnek olarak foto Fenton yöntemi olarak adlandırılan hidrojen peroksit demir tuzları ve UV ışığının birlikte kullanımı verilebilir.

1.3.2.6.1. Islak Hava Oksidasyonu

Islak hava oksidasyonu bir sulu faz oksidasyon prosesi olup yüksek sıcaklık ve basınçta (105-320 °C, 5-20 MPa) organik maddelerle kirletilmiş halde bulunan çamur, sulu çözeltiler ve direkt olarak fabrika atık sularına uygulanabilir. Kullanılan oksitleyici maddelerden en yaygın olanı oksijendir. Bu şartlarda su subkritik durumda olduğu için bu yönteme subkritik su oksidasyonu da denilmektedir (Şekil1.1). Bu teknik Zimmerman tarafından 1954 yılında patentlenmiş ticari bir yöntem olarak da 1957 yılında kullanılmaya başlanılmıştır. İlk pilot fabrika günlük kapasitesi 2000 kg kanalizasyon çamurunu işlemek üzere 1957 yılında Chicago'da kurulmuştur. 1960'lara kadar devam eden ve kullanılan bu

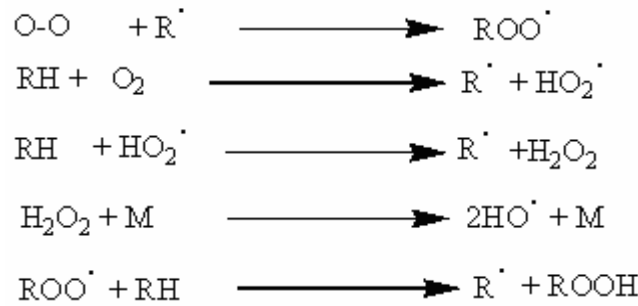
proses çevre bilincinin ortaya çıkması ve yürürlüğe giren kanunlar nedeniyle 1980'li yıllarda yeniden keşfedildi.



Şekil 1.2. Suyun faz diyagramı

Laboratuarlarda yapılan çalışmalarda oksidasyon reaksiyonunun doğasını anlamak ve mekanizmasının aydınlatılması için çaba gösterildi ve geçerli bir reaksiyon mekanizması türetildi [28]. Zayıf C-H bağından oluşan organik radikali oksijen arasındaki bağın kırılmasına sebep oluyor oluşan OH₂ radikali yine bir hidrokarbonla reaksiyon vererek hidrokarbon radikali ve hidrojen peroksit oluşturmaktadır. Oluşan hidrojen peroksit ortamda bulunan metal ile tekrar bozularak 2 mol hidroksil radikali oluşturup bu radikalde organik maddeyle reaksiyona girerek peroksiti oluşturup parçalanmayı gerçekleştirmesi şeklindedir [28].

Aşağıda reaksiyonlar gösterilmiştir.



Islak hava oksidasyonu yöntemi endüstrinin herhangi bir kolundan gelmiş herhangi bir organik atığa uygulanabilir, günümüzde bu işlemler biyolojik arıtma ile beraber uygulanabilmektedir. [28] Bu oksidasyon yönteminde oksidant olarak hava, oksijen ve diğer oksitleyici maddeler (hidrojen peroksit, potasyum permanganat) kullanılabilir.

1.3.2.6.2. Islak Peroksit Oksidasyonu

Islak hava oksidasyonu şartlarında oksijen yerine hidrojen peroksit kullanıldığı zaman yöntemin ismi Islak Peroksit Oksidasyonu adını almaktadır. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksitin bozunması sonucu ortaya çıkan serbest radikallerin hızlı oksidasyonlarda önemli rol oynadığı ortaya çıkmıştır. Hidrojen peroksit çözeltisi yüksek sıcaklıkta öncelikle tersinmez bir şekilde su ve oksijene dönüşür, sıcaklığın artmasıyla oksijen reaktif duruma gelir ve su içerisinde bulunan organik maddeler ile reaksiyona girer. Islak hava oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyon sistemlerinde hidrojen peroksit kullanımının avantajı, oksidant olarak sisteme oksijenden daha kolay bir şekilde verilmesi ve yine sulu fazdaki reaksiyonlar için iyice karışabilmesidir. Islak Peroksit yöntemi ile organik maddelerin parçalanması 3 aşamadan oluşmaktadır:

1. *OH radikal oluşumu:* Hidrojen peroksit bozunduğu zaman hidroksil radikali oluşur. Hidrojen peroksitin bozunması genelde metal rektörün yüzeyinde veya kullanılıyorsa ortamdaki homojen-heterojen katalizör yüzeyinde meydana gelmektedir.



2. *Zincir reaksiyonları ve organik bileşiğin oksidasyonu:* Bu aşamada hidroksil radikali yardımıyla organik madde daha az küçük moleküllere zincir reaksiyonu ile okside olur.

3. *Final Reaksiyon:* Zincir reaksiyonu ortamda hidroperoksit oluştuğunda sonlanır ve oluşan hidroperoksit organik madde ile reaksiyona girerek alkol oluşturur veya hidroperoksit ketona dönüşerek daha sonra aside parçalanır.



Bu nedenle hidrojen peroksit oksijene alternatif bir oksidant olarak atık suların temizlenmesi amacıyla bazı çalışmalarda kullanılmıştır. Hidrojen peroksit, klor, potasyum permanganat ve klordioksitten güçlü olduğu bilinen bir oksidanttır ve ortamda bir katalizör varlığında reaktivitesi flordan sonra gelen hidroksil radikaline dönüşür. [29]

Çizelge 1.3. 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

1.3.2.6.3. Süperkritik Su Oksidasyonu

Süperkritik su oksidasyonu yöntemi su içerisinde bulunan organik maddelerin suyun kritik sıcaklık ve basınç üzerindeki değerlerde (374 °C ve 22 bar), ortama ilave edilen bir oksidant yardımıyla oksidasyon işlemidir. 1975 yılında Model M tarafından patentlenen metot, ticari olarak 1994 yılının yaz ayında kullanılmaya başlanmıştır. Teksas'ta inşa edilen bir fabrikada dakikada 19 L atık su işlemektedir [30]. Bu yöntemin bilimsel olarak ispatından sonra birçok grup tarafından birçok araştırma yapılmıştır. Özellikle saf maddeler model kirletici olarak seçilmiş ve bu maddeler üzerinde laboratuvar skalasında çalışmalar yapılmıştır. Çalışmaların çoğu, biyodegradasyonu zor olan ve endüstriyel atık suların içerisinde bulunan fenol maddesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Fenol oksidasyonu ile ilgili ilk kinetik çalışmayı yapmışlardır, fenol oksidasyon kinetiğinde kinetik eşitliğin fenol için 1,5 ile 1. dereceler arasında oksijen içinde sıfırıncı dereceden büyük olduğunu göstermişlerdir. Bunların yanında 16 farklı ara ürün tespitinde bulunmuşlardır.

1.3.2.6.4. Elektrooksidasyon

Çözeltide bulunan birçok organik madde elektrot yüzeyinde oksidasyonla parçalanır. Bu olay elektrooksidasyon olarak bilinir. Organik maddeler bu yöntemle parçalanarak ortamdaki uzaklaştırılabilir ya da başka organik maddeye dönüştürülebilir. 1834 yılında Faraday asetat anyonunun CO₂'de oksidasyonunun yapılabileceğini açıklamıştır. Birçok organik maddenin elektrooksidasyonu değişik şekillerde gerçekleşebilir.

1. Organik molekülün metal yüzeyde absorpsiyonu ve doğrudan elektron transferinin gerçekleşmesi ile maddenin başka ürünlere dönüşmesidir. Elektrooksidasyon son ürünleri su ve karbondioksit veya kararsız radikal ürünler olabilir.
2. Organik molekülün dışında bazı iyon ya da moleküllerin elektrokimyasal tepkimeye katılması ve bu tepkime sonucu oluşan radikallerin oksidasyonu sürdürmesidir. Suyun anodik oksidasyonu ile hidroksil radikali oluşabilir:



Aynı zamanda hidroksil radikali çözülmüş oksijenin kattotta indirgenmesi sırasında da oluşabilir:



Bu tepkime sonucu meydana gelen oksidasyonda olay önce metal yüzeyinde hidroksil oluşumu daha sonra oluşan bu hidroksit ile maddenin oksidasyonu şeklinde olduğundan direkt elektrooksidasyon diye adlandırmak tam anlamıyla doğru değildir. Elektrooksidasyonda oksidasyon, basamaklar halinde olduğundan şartlar iyi ayarlandığında tam mineralizasyon yapmadan reaksiyon ürünleri elde edilebilir. Bu prosese elektroorganik sentez adı verilmektedir. Örneğin glukozun elektrokimyasal oksidasyonu ile glukonik asit endüstriyel olarak elde edilmiştir. Bunun yanında aşağıdaki organik sentezde örnek olarak verilebilir. Anodik oksidasyon toksik ve parçalanması bir hayli güç olan organik kirleticileri içeren atık suların temizlenmesi için kullanılan bir elektrokimyasal metottür. Burada yaygın olarak platin veya yüksek aşırı gerilime sahip anot elektrotlar (PbO₂ veya SnO₂) bölünmüş hücrelerde kullanılır. Günümüzde elektrooksidasyon yöntemi ile su arıtma sistemleri ticari olarak da bulunmaktadır.

1.3.2.6.5. Fotooksidasyon

Fotooksidasyon, ışık veya başka tür radyant enerji kaynağı kullanılarak kimyasal maddeleri okside etme yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Fotooksidasyonda da diğer ileri oksidasyon tekniklerinde olduğu gibi amaç hidroksil radikali oluşturarak organik maddeyi parçalamaktır. Hidroksil radikali, eğer bileşik halkalı bir yapıya sahipse halkanın açılmasını sağlayarak organik maddenin parçalanmasına sebep olmaktadır. Ilımlı koşullarda gerçekleştirilmeleri nedeniyle fotooksidasyon yöntemleri diğer yöntemlere göre maliyet yönünden avantajlı duruma geçmesine rağmen, reaksiyon süresi olarak bakıldığında ıslak hava oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyon yöntemlerine nazaran daha uzun sürede gerçekleşmektedir.

Fotooksidasyon, homojen ve heterojen fotoliz olarak ikiye ayrılmaktadır. Homojen fotolizde 200-290 nm dalga boyunda UV ışığı ve direk olarak hidrojen peroksit ya da ozon kullanılarak hidroksil radikali üretilir. Heterojen fotokatalizde ise hidroksil radikali titanyum dioksit yarı iletkeninin üzerinde ve 320-400 nm dalga boyları arasında UV ışınları kullanılarak üretilmektedir.

UV/H₂O₂, ilk defa Berlind vd. (1972) tarafından oksidant olarak kullanılmıştır. Sulu çözeltide hümik yapıların oksidasyonu hakkında yapılan bu çalışmanın temel prensibi, hidrojen peroksiti UV fotolizine tutarak hidroksil radikallerinin üretilmesidir. Bu yöntemlerde suni ışık kaynağı olarak yüksek basınçlı ksenon ve ark lambaları veya doğal güneş ışınları kullanılmaktadır. UV/H₂O₂ ye alternatif olarak atık sulardaki organik kirleticilerin yok edilmesinde UV/O₃ kombinasyonu da kullanılmaktadır. Buradaki prensip ozonu UV ışını ile parçalayıp hidroksil radikallerini oluşturmaktır. Hidrojen peroksit kolay elde edilebilen ve ozona göre nispeten pahalı olmayan bir madde olduğundan ozona göre daha fazla tercih edilir. Ayrıca hidrojen peroksitin hidroksil radikallerine fotoliz hızı 210-230 nm arasında maksimumdur.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

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, okzalit katalizörlüğünde Fenton ve Foto-Fenton yöntemleri karşılaştırılmıştır. 2010 yılında yapılan bu çalışmada Fenton/okzalit 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 [31]. Yapılan başka bir çalışmada, antrakinon boyalarından olan Reaktif Blue 4 (RB4) boyasının parçalanmasında, ıslak hava oksidasyonu (WAO), ıslak peroksit oksidasyonu (WPO), fotokatalitik oksidasyon ve elektrofenton yöntemleri kullanılmıştır. RB4' ün oksidasyonunu, toplam organik karbon içeriğindeki ve konsantrasyondaki azalışla değerlendirilmiştir. Mineralizasyonda en etkili yöntemin ise WPO olduğunu bulunmuştur [32].

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 [33].

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 μM BR2, 1.67 μM 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 [34].

BR46 ve BY28'nin UV/ TiO_2 / IO_4^- tekli ve ikili sistemlerinde fotokatalitik parçalanma verimi ise bir çalışma grubu tarafından araştırılmıştır. Her iki boya çözeltisi için hazırlanan 1 g/L TiO_2 ' lik çözelti içerisine 5 μM IO_4^- eklenerek pH=3'de en yüksek TOC verimine ulaşmışlardır. (100mg/L BY28, 100mg BR46 ve 50+50 mg/L karışım çözeltileri 3 saat UV

ışığı altında aydınlatıldıktan sonra mineralizasyon verimi sırasıyla % 68 - % 76 - % 75 olarak elde edilmiştir.) [32].

Reaktive Red 45 boyasını ağartmak ve parçalamak amacıyla, ileri oksidasyon yöntemlerinden olan UV/ H₂O₂, UV/O₃ ve UV/ H₂O₂ /O₃ sistemleri üzerinde 2006 yılında bir yapılmıştır. Bu sistemlerde hidrojen peroksitin miktarı ve pH etkisi araştırılmıştır. Renk giderim hızını karakteristik dalga boyundaki absorpsiyon ölçümleriyle, mineralizasyon hızını da toplam organik karbon içeriğinin ölçümü ile çalışılmıştır. Bütün uygulanan sistemlerde 60 dk sonra ağartma gerçekleşmiştir. 1 saat sonraki deneysel sonuçlara göre UV/ H₂O₂ /O₃ sisteminin % 61,1 TOK ile en etkili sistem olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer sistemler için ise daha fazla süre gerektirdiği sonucuna varılmıştır [35].

Reaktive Blue 19 tekstil boyasının elektrokimyasal degradasyonu bir çalışma grubu tarafından incelenmiştir. pH 4-5 aralığında 25 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Akım yoğunluğunun artması başlangıç boya derişiminin düşmesiyle renk gideriminin arttığı gözlenmiştir [36].

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. Deneysel sonuçlarına göre parçalanma için 1. dereceden hız sabiti, uygulanan ozondaki artışla ve sıcaklıkla arttığını ve boyanın başlangıç konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir [37].

H₂O₂ varlığında ve UV ışığı altında çeşitli azo reaktif boyar maddelerinin parçalanması incelenmiştir. İlk 20-30 dakikalık ışınlamadan sonra boya çözeltisinin 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 [38].

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 çözeltisinin absorbanı ölçülmüştür. Çalışma sonucunda, ultrason verimi peroksit varlığında anlamlı derecede artmıştır [39].

Reactive Black 5 ve Bazik Yellow 28'i, elmas, bakır, alüminyum ve demir-çinko alaşım elektrotları kullanarak elektrokimyasal işleme maruz bırakılmışlardır. Renk değişikliği ve parçalanma ürünleri diod array dedektörlü HPLC'de takip edilmiştir. 4 farklı potansiyel uygulanmıştır. Bakır ile demir elektrotlarla RB5 boya çözeltisine yapılan çalışmada renk giderimi % 95, KOİ giderimi % 65-67'dir [40].

Organik boyaların titanyumdioksit (TiO₂) 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 [41].

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 TOC verimi % 25 kadar düşük bir değer olmuştur. Foto-Fenton reaksiyonları fentonun sonuçlarında ilerleme sağlayıp renk giderimini hızlandırmıştır. TOK giderimi pH=3.0-5.2 aralığında % 90 verimle gerçekleşmiştir) [42].

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 m⁻² 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⁻¹ 'den yüksek olmadığı çözeltilerde verimin yüksek olduğu görülmüş ve ideal iletkenliğin 8 m S cm⁻¹ olduğu tespit edilmiştir) [43].

Antrakinin boyar maddesi ozon, enzimatik proses ve fotokatalitik prosesle parçalanması incelenmiştir. Bu üç yöntemden ozonla etkili bir mineralizasyon elde edilememiş, enzimatik prosesle maksimum %30 mineralizasyon ve fotokatalitik prosesde

katalizör olarak ZnO ve TiO₂ nin kullanılmasıyla 60 dakikada parçalanmanın tamamlandığı sonucuna varılmıştır [44].

Fotooksidasyon ve demir tozu indirgenmesi sürecince sucul çözeltideki C.I. Reaktive Red 2, Orange 2 ve C.I. Reactive Black 8 boyalarının UV-Vis. spektrumları karşılaştırılmıştır. C.I. Reactive Red 2 'nin parçalanma ürünlerinin GC/MS analizleri hidrojenli azo yapısı, süstitüe benzen ve süstitüe naftalin yapılarını kanıtlamıştır [45].

Değişik boyutlarda ZnO toz parçacıkları kullanılarak bozunma etkileri karşılaştırılmıştır. 10, 50, 200, 1000 nm çaplarındaki ZnO parçacıkları, iki farklı method ile (kimyasal çökeltme ve termal buharlaşma) sulu çözelti içerisinde metil oranjin bozunması fotokatalitik olarak tespit edildi. Termal buharlaştırma metodu ile 50 nm çapındaki partiküller yüksek fotokatalitik aktivite gösterdi. Tetrapod ZnO nanotozların, düzensiz ZnO tozlarından daha yüksek etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Termal buharlaştırma metodu ile hazırlanan 200 nm ZnO partikülleri, kimyasal çökeltme metodu ile hazırlanan 10 nm ZnO partiküllerinden daha fazla etkiye sahiptir. Sonuçların hazırlanma yöntemi değil, büyüklüğü ve şekli belirleyici olmuştur. Sonuçlar gösterdi ki; katalizör yükleme, pH değerleri ve başlangıç boya konsantrasyonu ZnO partiküllerinin degradasyon verimliliğini etkilemektedir. Metil oranjin fotokatalitik bozunması pH 10 daki çözücüde en yüksek çıkmıştır. [46].

Çinko okzalit termal parçalanması ile nano yapıları ZnO sentezlendi ve XRD, TGA, BET, FE-SEM ve HR-TEM teknikleri ile karakterize edildi. XRD analizi gösterdi ki; Sentezlenen katalitik hekzagonal wurtzite-type polikristal yapılıdır. Güneş ışığı altında Reactive Red 120'nin mineralizasyonu için nano ZnO 'ın ticari ZnO 'den daha etkili olduğu gözlemlendi. Güneş ışığı altında RR 120 'nin bozunması için pH 5 te nano ZnO in stabil olduğu saptanmıştır [47].

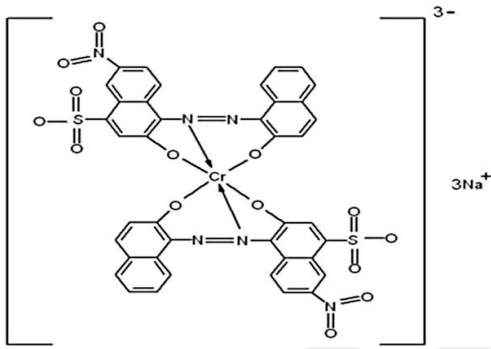
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

3.1.1.1 Lanaset Black B

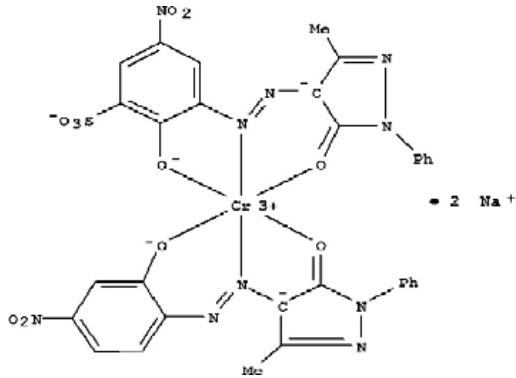
Ticari adı: Lanaset Black B, Molekül formülü: $C_{40}H_{20}CrN_6Na_3O_{14}S_2$, Molekül ağırlığı: 993,71 g/mol Dalga boyu (λ): 573 nm, Renk: siyah, Fiziksel durumu: Toz (Suda çözünür).



Şekil 3.1. Lanaset Black B yapısal formulu ve etkin maddesi

3.1.1.2 Lanaset Red G

Ticari adı: Lanaset Red G, Molekül formülü: $C_{32}H_{21}CrN_{10}O_{11}S \cdot 2 Na$, Molekül ağırlığı: 851,549 g/mol, Dalga boyu (λ): 475 nm, Renk: kırmızı, Fiziksel durumu: Toz (Suda çözünür)



Şekil 3.2. Lanaset Red G yapısal formulu ve etkin maddesi

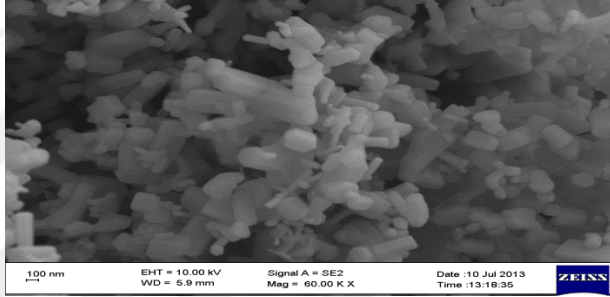
3.1.1.3 Oksijen Gazı

Kapalı formülü: O₂, Molekül ağırlığı: 32 g/mol. Islak hava oksidasyonu deneylerinde sıcaklığın etkisiyle reaktörün basıncını 50 bar' a çıkartacak şekilde 30 bar oksijen gazı kullanıldı.

3.1.1.4 Ticari Çinko Oksit ve Nano Çinko Oksit

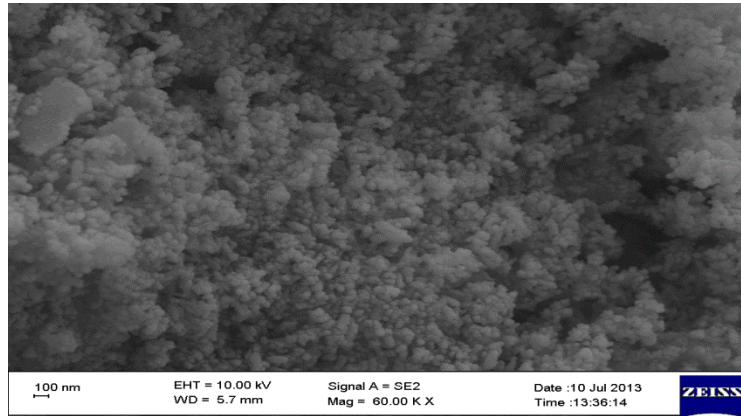
Çinko oksit kimyasal formülü ZnO olan toz halinde kokusuz, asit ve alkalilerde çözünen, su ve alkolde çözünmeyen inorganik bir maddedir.

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri :	
Görünüm	Beyaz toz
Safılık	99,9
Cas no	13-14-2
Molekül ağırlığı	81,39



Şekil 3.3. Ticari çinko oksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri, Ticari ZnO 'nun SEM görüntüsü

Bu çalışmada kullanılacak olan nano çinko oksit Mersin Üniversitesi İleri teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM)' da üretildi. Deneylerde 0,1 gr çinko oksit ve 0,1 gr nano çinko oksit kullanılmıştır.



Şekil 3.4. MEİTAM' da üretilen nano yapılı çinko oksitin SEM görüntüsü

3.1.1.5 Hidrojen Peroksit (H₂O₂)

Hidrojen peroksit, renksiz ve kokusuz bir sıvı olup, suda bol miktarda çözünür. Alkolde de çözünür. Kolaylıkla su ve oksijen vermek üzere bozunur. Saf hidrojen peroksit 1 atmosfer basınçta -0,43 °C'de donar ve 150,2 °C'de kaynar. Sıvı halde ve 255 °C'de yoğunluğu 1,44 g/cm³ tür.

3.1.1.6 Ultra Saf Su

Çözünürlük ve degradasyon deneylerinde seyreltme çözeltilisi olarak 18 MΩ'luk ultra saf su kullanılmıştır. 18 MΩ'luk ultra saf su MERCK marka Millipore model cihazdan temin edilmiştir.

3.1.1.7 Kullanılan Diğer Kimyasallar

Bu çalışmada Islak Hava Oksidasyon (IHO) sistemi için kullanılan çelik reaktörün iç basıncını arttırmak için azot gazı (N₂) kullanılmıştır. . H₂SO₄ analiz sonunda numunelerin TOC ölçümünde pH'ı ayarlamak için kullanılan bir diğer kimyasaldır.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1 UV-Visible Spektrofotometre

Çalışmada kullanılan cihaz Shimadzu marka UV-1700 Pharmaspec modeldir. Lanaset Black B ve Lanaset Red G boyalarının maksimum absorbans yaptığı dalga boylarının belirlenmesi için 300-800 nm arasında tarama yapılmıştır. Bu dalga boyları kullanılarak boyaların renk giderimi incelenmiştir. Yapılan analizler sonucu alınan örneklerin ppm cinsinden konsantrasyonları elde edilmiştir.

3.1.2.2 TOK Analizörü

İleri oksidasyonu teknikleri sayesinde organik moleküllerin yıkımı sonucu zararlı kimyasal bileşiklerin parçalanması amaçlanmıştır fakat bu parçalanma sonucun ulaşılmak istenen ana ürün bir başka organik molekül değildir. Bu nedenle yapılan oksidasyonların ardından alınan TOK örneklerinde ne kadar organik karbon kaldığının tespiti amacıyla bu analiz yapılmaktadır. Öncelikle elde edilen örneklerdeki inorganik karbon uzaklaştırılması işlemi yapılır ardından örnek çözeltilisindeki tüm organik karbon miktarı TOK cihazı

yardımla ölçülür ve ppm cinsinden değerler elde edilir Böylece yapılan ileri oksidasyonu çalışmaları sonucunda tekniklerin ve oksidantların birbirine karşı ne kadar üstünlük sağladıkları kıyaslanabilmektedir. Çalışmada kullanılan TOK kitleri MERCK TOK cell test markasıdır.

3.1.2.3. İyon Kromatografisi Cihazı (IC)

Anyonlar ve katyonlar iyon kromatografi cihazıyla belirlenmektedir. Bu amaçla direkt iletkenlik detektörlü (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. Asidik boyar maddelerin parçalanması sırasında açığa çıkan iyonların belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.1.3 Islak Hava Oksidasyon (IHO) Sisteminde Kullanılan Cihazlar

IHO (Islak hava oksidasyonu) düzeneğinde yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı, paslanmaz çelik gövdeli reaktör, ısıtıcı ve termometre kullanılmaktadır. Islak hava oksidasyonunda kullanılan cihazlar ve sistem Şekil 3.5’de gösterilmektedir [48].



Şekil 3.5. IHO Sistemi (Yüksek Basınç Reaktörü, Isıtıcı ve Termometre) [48].

3.1.3.1 Yüksek Basınç Reaktörü

Yüksek basınç reaktörü kapak ve gövde olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı olan reaktör paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Yüksek basınçlarda oluşabilecek gaz kaçaklarının önlenmesi açısından kapak ile gövde arasında sıcaklığa karşı dayanıklı teflon conta yerleştirilmiştir. Reaktörün kapak kısmında reaktörün iç basıncını öğrenebilmesi amacıyla bir adet manometre bulunmaktadır ayrıca reaktörün basıncını artırabilmek için reaktöre gaz gönderebileceğimiz ve belirli zaman periyotlarıyla örnek alabileceğimiz bir adet valf bulunmaktadır [48].

3.1.3.2 Dijital Termometre

Yüksek basınç reaktöründe yapılan deneylerde, sıcaklık sistemine bağlanan Elimko Marka E-2111 Model dijital termometre yardımıyla reaktörün iç sıcaklığı ölçülmüştür [48].

3.2. YÖNTEM

3.2.1 Islak Hava Oksidasyonu (IHO)

Islak Hava Oksidasyonu yöntemiyle Lanaset Black B (LBB) ve Lanaset Red G (LRG) boyaalarının parçalanması üzerine yapılan bu çalışma Şekil 3.6 da yüksek basınç reaktör içerisinde katalizörsüz ve katalizörlü (ticari ZnO ve nano ZnO) ortamda gerçekleştirildi. LBB boyasının derişimi $1,006 \times 10^{-4}$ M, LRG boyasının derişimi ise $1,18 \times 10^{-4}$ M olarak belirlenmiştir. Çalışma sıcaklığı 100, 150, 200 °C olarak belirlenmiştir.

3.2.2. Oksijenle Yapılan Deneyler

80 mg LBB ve LRG boyaaları ayrı ayrı alınarak 1000 mL ultra saf suda çözüldü. Her deneyde stok boya çözeltilisinden 120 mL alınarak reaktöre konulmuştur. Boyaların derişimi 80 ppm seçilerek suda çözünen oksijen miktarının oksidasyon için yeterli konsantrasyonun üzerinde olması sağlanmıştır. 25 °C' de ve 1 atmosfer basınç altında oksijenin sudaki çözünürlüğü $1,2 \times 10^{-4}$ mol'dür [49]. IHO reaksiyonlarında ilk yöntem katalizörsüz gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde ticari çinko oksit ve diğer yöntemde ise nano çinko oksit ilave edilmiştir. Her deney 3'er defa tekrarlanmıştır.

Reaktör içine 120 ml çözelti eklendikten sonra kapağı sıkıca kapatılmış ve deney sıcaklığına gelinceye kadar beklenilmiştir. Hedeflenen sıcaklığa gelen reaktörden valf

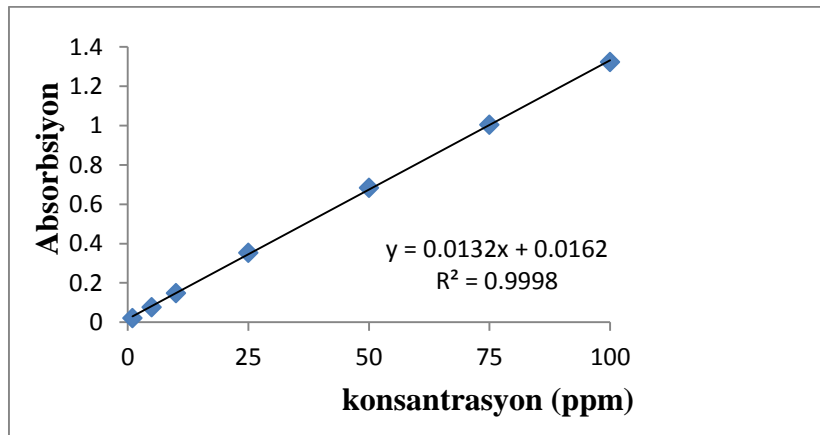
yardımla 5, 10, 30 ve 60'ncü dakikalarda örnek alınmıştır. Bu yöntemde 100, 150 ve 200 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Tek basınç parametresinde deneyler yapılmıştır. Reaktör hedef sıcaklığa (100,150 ve 200 °C) ulaşana kadar reaktörde 40 bar basınç oluşturacak kadar oksijen gazı verilmiştir.

3.2.3 Hidrojen Peroksit ile Yapılan Deneyler

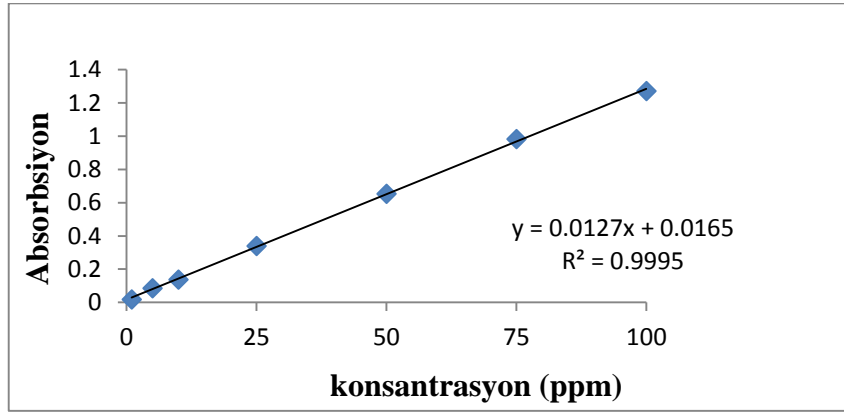
Hazırlanan stok boya çözeltilisinden reaktöre 120 ml alındıktan sonra oksidant olarak H₂O₂, (5 mM, 7,5 mM ve 10 mM derişimlerde) eklendikten sonra homojenizasyonu sağlamak için manyetik karıştırıcı konularak reaktörün kapağı sıkıca kapatılır. Daha sonra hedef sıcaklığa (100, 150, 200 °C) geldikten sonra iç basıncı arttırmak için reaktöre 40 bar olacak şekilde N₂ gazı verilir. Hedeflenen sıcaklığa gelen reaktörden valf yardımıyla 5, 10, 30 ve 60'ncü dakikalarda örnek alınmıştır.

3.2.4. Analitik Yöntemler

Analiz için boyaların kalibrasyon eğrilerinin çizilebilmesi amacıyla 100, 75, 50, 25, 10, 5 ve 1 ppm 7 farklı konsantrasyonda standartlar hazırlanmıştır. Hazırlanan standartlardan Lanaset Black B ve Lanaset Red G boyalarının maksimum absorbans yaptığı dalga boylarının belirlendi. Lanaset Black B boyasının absorbans yaptığı dalga boyu 573 nm, Lanaset Red G boyasının absorbans yaptığı dalga boyu 494 nm olarak belirlendi. Ölçümler belirlenen dalga boylarında yapılarak numunelerin dalga boyları belirlenerek derişimleri hesaplanır. Her deney üçer defa tekrar edilir. Şekilde boyaların kalibrasyon eğrileri verilmiştir:



Şekil 3.6. Lanaset Black B boyasının kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.7. Lanaset Red G boyasının kalibrasyon eğrisi

3.2.4.2 Toplam Organik Karbon Analizörü (TOK)

LBB ve LRG boyaalarının degradasyonu sonucunda oluşan toplam organik karbon azalışı incelenmiştir. Toplam organik karbon tayininde Merck TOK cell test kitleri kullanılmıştır. Kullanılan cihaz ise TOK Merck Spectroquant Nova 30 marka ve modeldir. 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. Elde edilen örnek numuneler 120 dakikalık TOK analizi sonunda % mineralizasyon değerleri hesaplanarak bulunmuştur Böylece ıslak hava oksidasyonu sonucunda çözeltinin toplam organik karbon azalışı tayin edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 TEZİN AMACI

Bu çalışmadaki asidik boyar maddelerin sabit basınç altında, farklı sıcaklık parametreleri seçilerek katalizörsüz ve katalizörlü (ticari ve nano çinko oksit katalizörlü) ortamda oksijen ve hidrojen peroksit gibi oksidantlar kullanılarak 5, 10, 30 ve 60' ıncı dakikalarda oksidasyonu incelenmiştir.

4.1.1 Islak Hava Oksidasyon Yönteminde Boyaların Katalizörsüz Ortamda Farklı Sıcaklıklarda Oksidasyonu

4.1.1.1 Oksijenin etkisi

Bu çalışmada ıslak hava oksidasyon yöntemi ile boyar maddeler üzerinde sabit basınçta farklı sıcaklık parametreleri kullanılarak katalizörsüz ortamda oksijen oksidantı kullanılarak 5, 10, 30 ve 60' ıncı dakikalarda oksidasyon verimleri karşılaştırılmış ve en uygun parametreler araştırılmıştır.

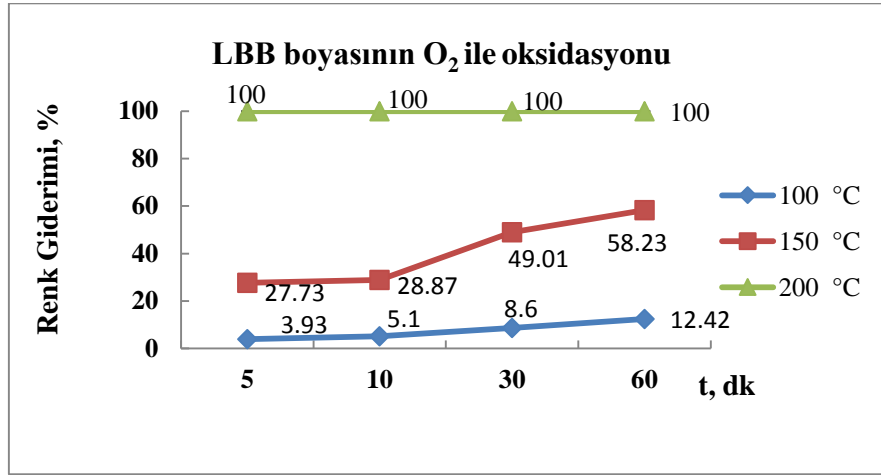
Oksijen:

- $RH + O_2 \rightarrow R^\bullet + HO_2^\bullet$
- $R^\bullet + O_2 \rightarrow RO_2^\bullet$
- $RO_2^\bullet + RH \rightarrow ROOH + R^\bullet$
- $ROOH \rightarrow RO^\bullet + OH^\bullet$
- $RO^\bullet + RH \rightarrow ROH + R^\bullet$
- $OH^\bullet + RH \rightarrow R^\bullet + H_2O$

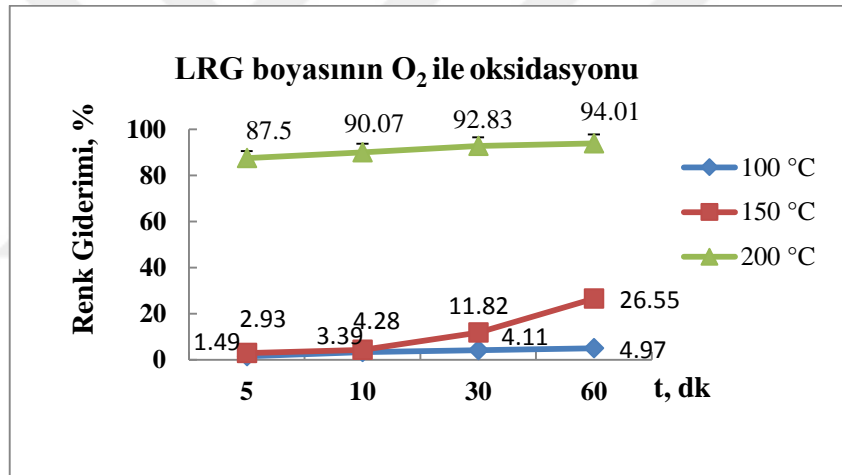
Boyaların (LBB derişimi $1,006 \times 10^{-4}$ M, LRG boyasının derişimi ise $2,18 \times 10^{-4}$) oksidasyonu için 100, 150, 200 °C sıcaklık parametreleri ile çalışıldı. Hedef sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 5, 10, 30 ve 60. dakikada örnekler alındı. UV'de oksidasyon oranları incelendi. % renk giderimi değerleri hesaplanırken aşağıdaki formül kullanıldı:

$$\% \text{ renk giderimi} = \frac{Abs_0 - Abs_t}{Abs_0} \times 100$$

Burada Abs_0 , boyaya ait dalga boyunda ölçülen başlangıçtaki absorbans, Abs_t ise 5, 10 30 ve 60. dakikada ölçülen absorbansdır. Elde edilen bulgular Şekil 4.1 ve 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. LBB boyasının değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O₂) basınçta UV’de elde edilen % renk giderimi



Şekil 4.2. LRG boyasının değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O₂) basınçta UV’de elde edilen % renk giderimi

Şekil 4,1 ve 4,2’ de görüldüğü gibi sabit basınç (40 bar O₂) altında sıcaklığın artırılmasıyla suda çözünen oksijen miktarı arttığı için oksidasyona uğrayan madde miktarı da artmaktadır. Her iki boyada da sürenin artmasıyla degradasyon artmaktadır [49]. Sıcaklık 200 °C’ ye ulaştığında UV sonuçlarına göre LBB boyasının oksidasyon veriminin % 100’e ulaştığı ve LRG boyasının % 100’e yaklaştığı görülmektedir. Ayrıca LRG boyasında bozunma daha yavaş olduğu görülmektedir bunun nedeni diğer boyadan farklı olarak bir komfor grup olan iki adet karbonil grubu içermesidir. Çünkü her iki boyada azo grubu içermektedir fakat LBB boyası renk verici başka kromofor gruba sahip değildir.

4.1.1.2 Hidrojen peroksitin etkisi

Boya oksidasyonunda kullanılan bir başka oksidant H_2O_2 'dir. Sabit basınçta (40 bar N_2) 100, 150, 200 °C sıcaklıklarıyla çalışılmıştır. Boyaların derişimleri LBB $1,006 \times 10^{-4}$ M, LRG $2,18 \times 10^{-4}$ M'dır. Hidrojen peroksit için 5, 7,5, 10 mM derişimleri seçildi.

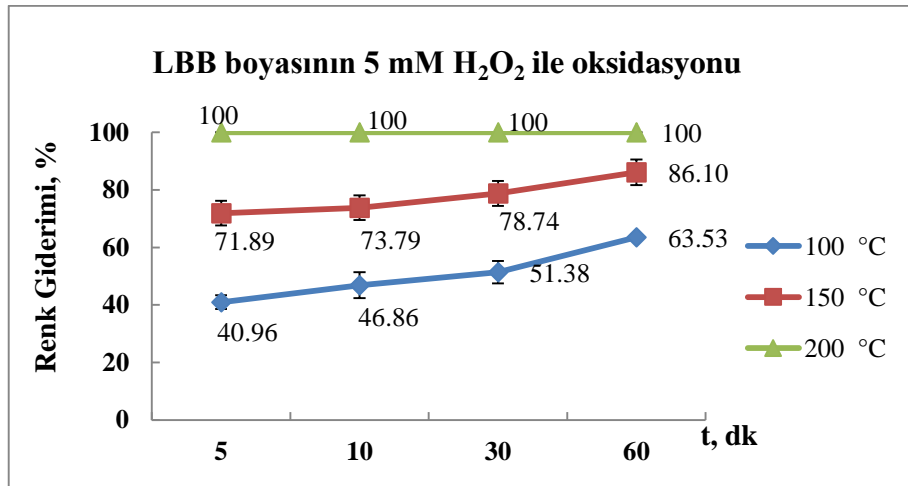
Peroksit ;

- $H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$
- $HO_2^- + OH^\bullet \rightarrow OH^- + O_2^- + H^+$
- $RH + OH^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$

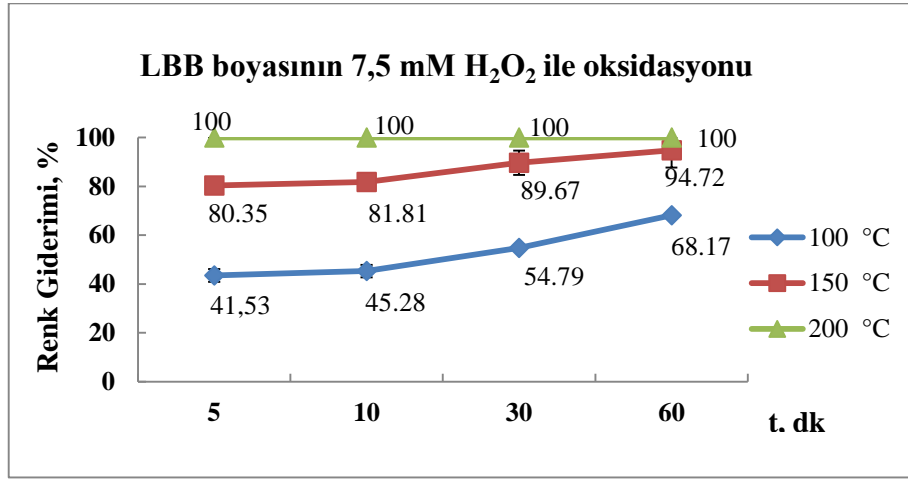
Çizelge 4.1. LBB boyasının farklı sıcaklık ve sürelerde katalizörsüz ortamda IHO deney sonuçları aşağıda verilmiştir. Oksidant: H_2O_2

IHO DENEY SONUÇLARI (% renk giderimi ^a ± sd)									
süre(dk)	5 mM			7,5 mM			10 mM		
	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
5	40,96±2,40	77,89±4,26	100±0	41,53±2,62	80,35±2,72	100±0	43,55±6,59	99,26±0,08	100±0
10	46,86±4,54	73,79±4,26	100±0	45,28±2,58	81,81±2,47	100±0	46,05±7,52	99,61±0,35	100±0
30	51,38±3,87	78,74±4,31	100±0	54,79±0,12	89,67±4,97	100±0	60,32±7,93	99,99±0,29	100±0
60	63,53±0,84	86,10±4,46	100±0	68,17±0,31	94,72±6,96	100±0	77,19±3,36	100±0	100±0

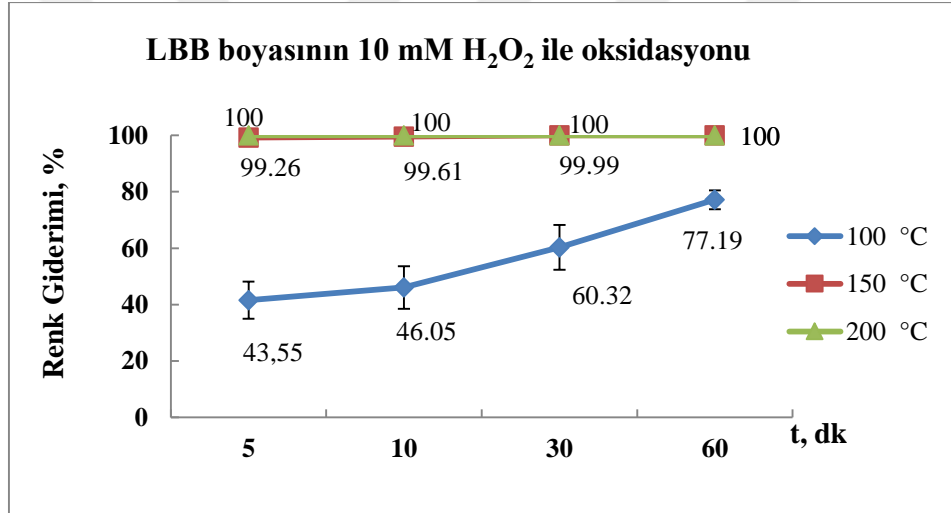
(^a ;3 kez tekrarlanan ölçümler)



Şekil 4.3. LBB boyasının UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 5 mM H_2O_2



Şekil 4.4. LBB boyasının UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 7, 5 mM H₂O₂



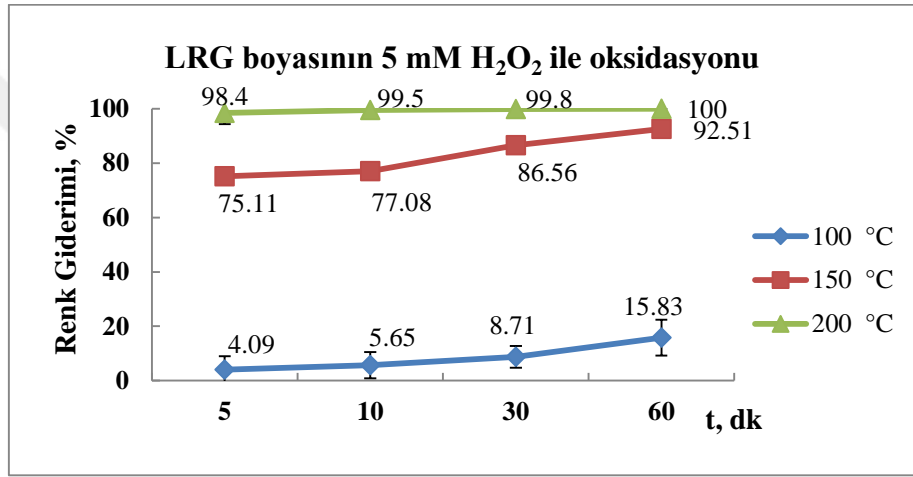
Şekil 4.5. LBB boyasının UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 10 mM H₂O₂

Şekil 4.3, şekil 4.4 ve şekil 4.5' te görüldüğü gibi hidrojen peroksit derişiminin artırılması ve sıcaklığın artması oksidasyon verimini arttırmaktadır. LBB boyasının 100 °C'de oksidasyon derişiminin her üç parametrede de çok değişmediği gözlemlenmektedir. Buradaki söz konusu durum; düşük sıcaklıkta peroksit fazlasının ortamda OH• yakalayıcısı gibi davranıp oksidasyon verimini çok değiştirmemesidir. Fakat sıcaklık artırıldığı zaman oksidasyonu hızlanmaktadır. 7,5 mM H₂O₂ ve 10 mM H₂O₂ oksidantla çalışıldığında 200 °C sıcaklıkta verimin %100 olduğu görülmektedir.

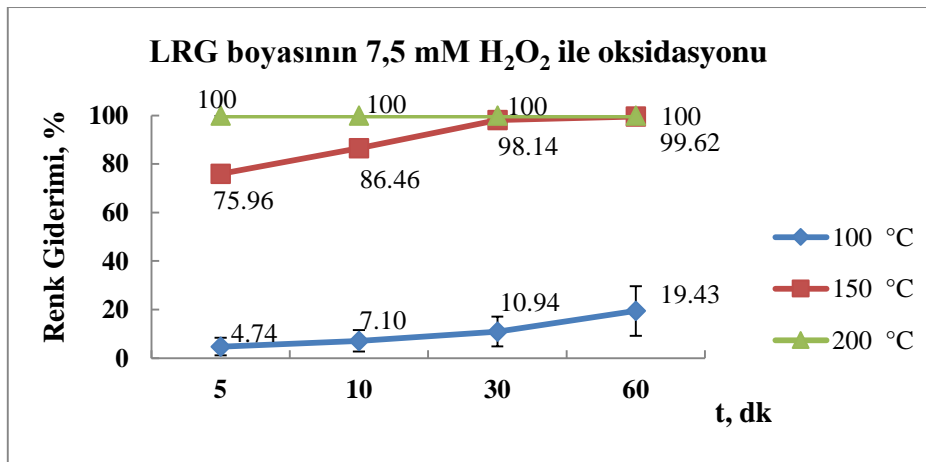
Çizelge 4.2. LRG boyasının farklı sıcaklık ve sürelerde katalizörsüz ortamda IHO deney sonuçları aşağıda verilmiştir. Oksidant: H₂O₂

süre(dk)	IHO DENEY SONUÇLARI (% renk giderimi ^a ± sd)								
	5 mM			7,5 mM			10 mM		
	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
5	4,09±4,86	75,11±1,32	98,4±0,32	4,74±3,61	75,96±0,46	100±0	5,02±4,21	81,59±0,52	100±0
10	5,65±4,84	77,08±1,03	99,5±0,15	7,10±4,43	86,46±0,56	100±0	8,03±5,44	82,91±0,53	100±0
30	8,71±4,01	86,56±0,77	99,8±0,07	10,94±6,13	98,14±0,55	100±0	15,72±8,85	91,46±0,17	100±0
60	15,83±6,56	96,51±0,24	100±0	19,43±10,19	99,62±0,39	100±0	35,51±17,55	94,32±0,39	100±0

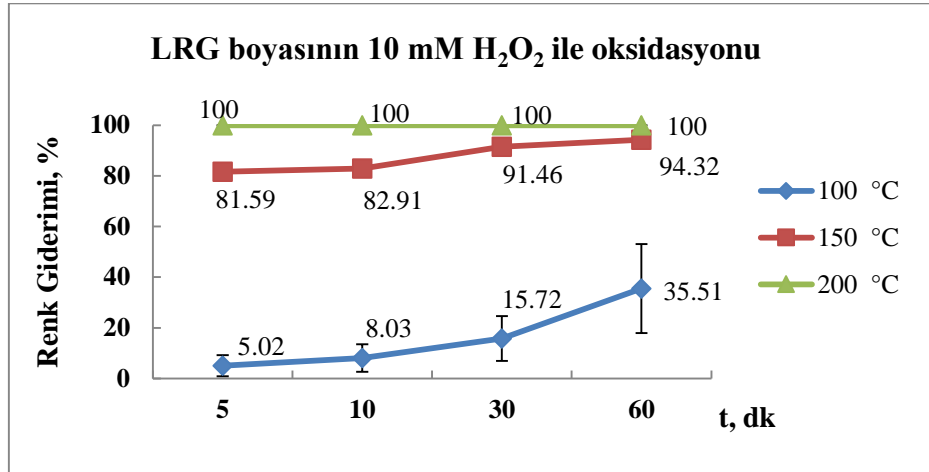
(^a ;3 kez tekrarlanan ölçümler)



Şekil 4.6. LRG boyasının UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 5 mM H₂O₂



Şekil 4.7. LRG boyasının UV'ye göre % renk giderimi. Oksidant: 7, 5 mM H₂O₂



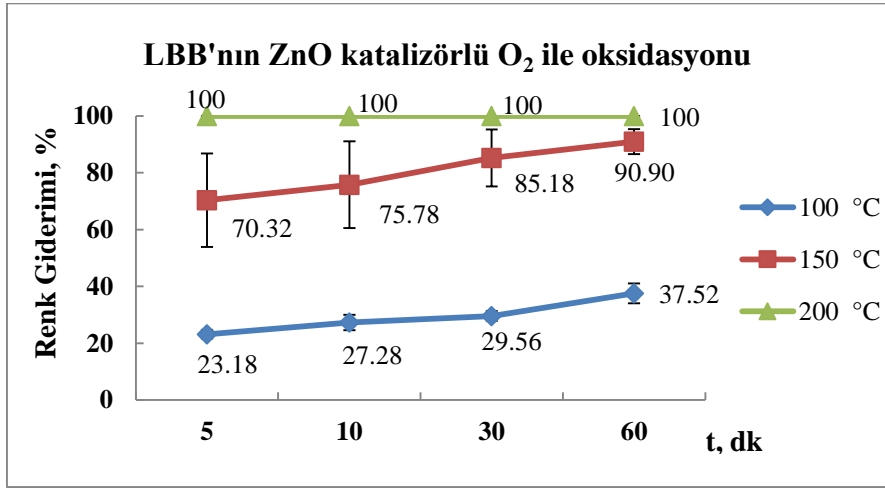
Şekil 4.8. LRG boyasının UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 10 mM H₂O₂

Şekil 4.6, şekil 4.7 ve şekil 4.8' de görüldüğü gibi hidrojen peroksit derişiminin arttırılması ve sıcaklığın artması oksidasyon verimini arttırmaktadır. LRG boyasının 100 °C'de % renk gideriminin her üç parametrede de çok değişmediği gözlemlenmektedir. Buradaki söz konusu durum; düşük sıcaklıkta peroksit fazlasının ortamda OH• yakalayıcısı gibi davranıp oksidasyon verimini çok değiştirmemesidir. Fakat sıcaklık arttırıldığı zaman oksidasyonu hızlanmaktadır. 10mM H₂O₂ oksidantla çalışıldığında 200 °C sıcaklıkta verimin % 100 olduğu görülmektedir. Katalizörsüz ortamda çalışılan her iki boyadan LRG asidik boyar maddesinde bozulma daha yavaş gerçekleşmektedir.

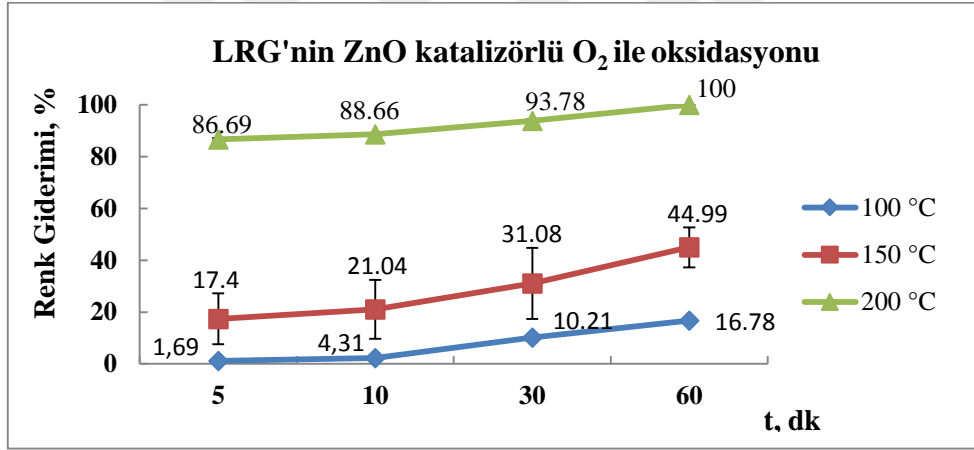
4.1.2 Islak Hava Oksidasyon Yönteminde Boyaların ZnO Katalizörlü Ortamda Farklı Sıcaklıklarda Oksidasyonu

4.1.2.1 Oksijenin etkisi

Bu çalışmada ıslak hava oksidasyon yöntemi ile boyar maddeler üzerinde sabit basınçta ZnO katalizörlü ortamda oksijen oksidantı kullanılarak oksidasyon verimleri karşılaştırıldı. Boyaların (LBB derişimi $1,006 \times 10^{-4}$ M, LRG boyasının derişimi ise $2,18 \times 10^{-4}$) oksidasyonu için 100, 150, 200 °C sıcaklık parametreleri ile çalışıldı. Hedef sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 5, 10, 30 ve 60. dakikada örnekler alındı. UV'de oksidasyon oranları incelendi. Aşağıdaki grafiklerde sonuçlar gösterilmiştir.



Şekil 4.9. LBB boyasının ZnO katalizörlü ortamda, değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O₂) basınçta UV’de elde edilen % renk giderimi



Şekil 4.10. LRG boyasının ZnO katalizörlü ortamda, değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O₂) basınçta UV’de elde edilen % renk giderimi

Şekil 4.9 ve 4.10’ da görüldüğü gibi sabit basınç (40 bar O₂) altında çinko oksit katalizörlü ortamda sıcaklığın artırılmasıyla suda çözünen oksijen miktarı arttığı ve katalizörün etkisiyle oksidasyona uğrayan madde miktarı da artmaktadır. Katalizör varlığında 100 °C de LBB boyasının degradesyonunun katalizörsüz ortamdakine göre arttığı gözlemlenmiştir. Fakat LRG boyasında 100 °C aynı etki görülmemektedir. Bu da LRG boyasının yapısında birden fazla renk verici kromofor grup içermesinden kaynaklanmaktadır. Her iki boyada 200 °C de sıcaklıkta renk giderimi % 100 olmuştur.

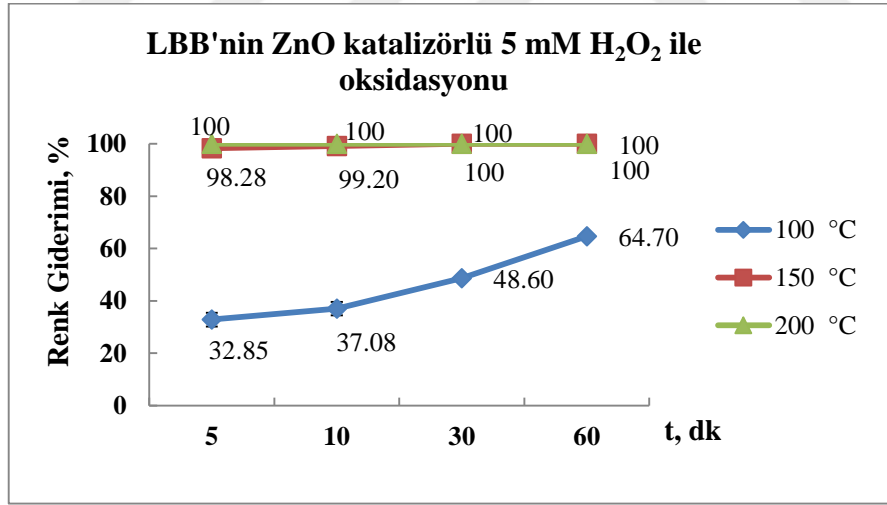
4.1.2.2 Hidrojen peroksitinin etkisi

Hidrojen peroksit varlığında çinko oksit katalizörünün etkisiyle sabit basınçta (40 bar N₂) 100, 150, 200 °C sıcaklıklarıyla çalışılmıştır. Boyaların derişimleri LBB 1,006x10⁻⁴ M, LRG 2,18x10⁻⁴ M dir. Hesaplamalar sonucunda hidrojen peroksit için 5, 7,5, 10 mM derişimleri uygun görülmüştür.

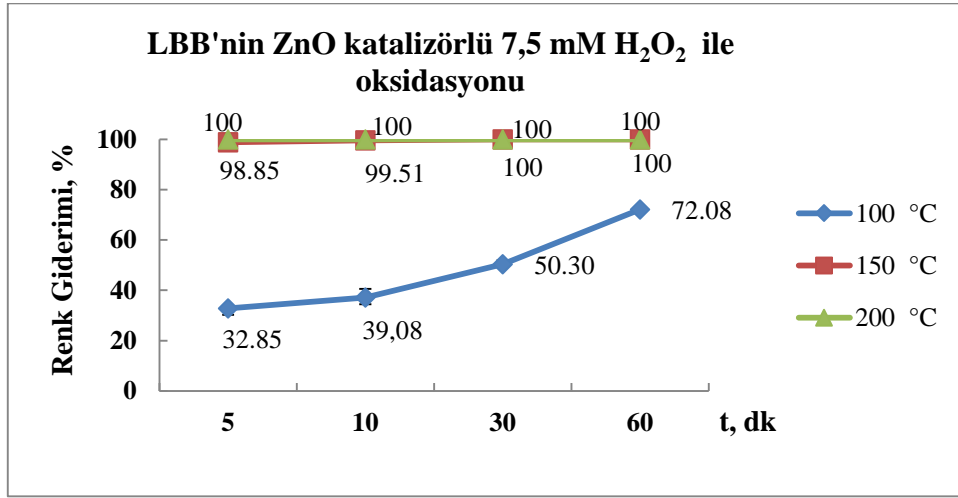
Çizelge 4.3. LBB boyasının farklı sıcaklık ve sürelerde ZnO katalizörlü ortamda IHO deney sonuçları aşağıda verilmiştir. Oksidant: H₂O₂

IHO DENEY SONUÇLARI (% renk giderimi ^a ± sd)									
	5 mM			7,5 mM			10 mM		
süre(dk)	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
5	32,85±1,02	98,28±0,18	100±0	32,85±1,02	98,85±0,88	100±0	71,70±2,52	100±0	100±0
10	37,08±3,46	99,20±0,05	100±0	39,08±3,46	99,51±2,47	100±0	75,08±4,70	100±0	100±0
30	48,60±2,31	100±0	100±0	50,30±1,59	100±0	100±0	79,56±2,11	100±0	100±0
60	64,70±5,01	100±0	100±0	72,08±0,76	100±0	100±0	90,39±1,73	100±0	100±0

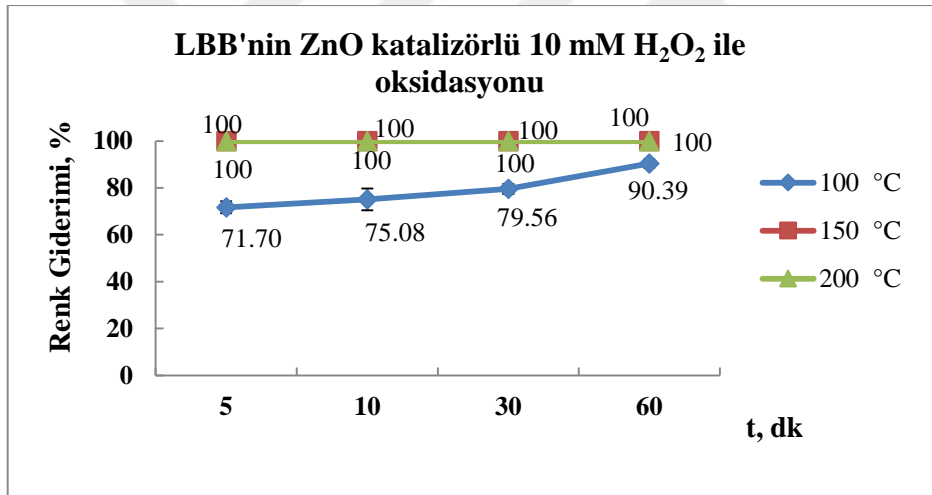
(^a ;3 kez tekrarlanan ölçümler)



Şekil 4.11. LBB boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 5 mM H₂O₂



Şekil 4.12. LBB boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonunun UV'ye göre % renk giderimi. Oksidant: 7.5 mM H₂O₂



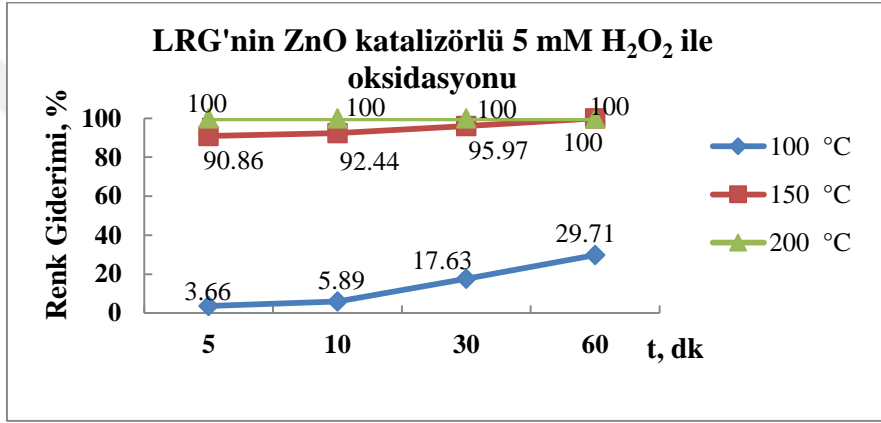
Şekil 4.13. LBB boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonunun UV'ye göre % renk giderimi. Oksidant: 10 mM H₂O₂

Şekil 4.11, şekil 4.12 ve şekil 4.13' de görüldüğü gibi çinko oksit katalizörünün etkisiyle azo boyar maddelerde renk giderimi artmaktadır. LBB boyasının 100 °C'de oksidasyon derişiminin 10mM H₂O₂ parametresinde ilk 5 dk degradasyon artmaktadır. Buradaki söz konusu durum; düşük sıcaklıkta olmasına rağmen katalizörün ve oksidant miktarının artmasına bağlı olarak boyadaki renk giderimi fazla olmuştur. Aynı şekilde her üç oksidant değerinde 150 °C de renk giderimi %100 olduğu görülmektedir. Katalizörsüz ortamda gerçekleşen degradasyona göre verimin daha yüksek olduğu saptanmıştır.

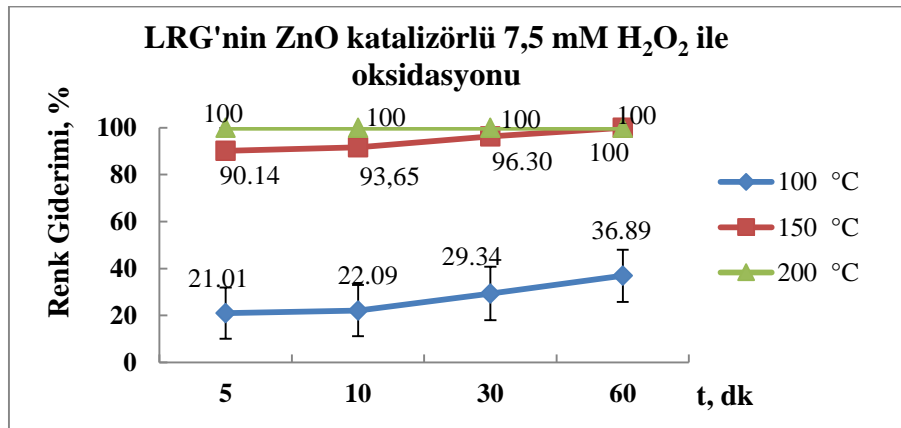
Çizelge 4.4. LRG boyasının farklı sıcaklık ve sürelerde katalizörlü ortamda IHO deney sonuçları aşağıda verilmiştir. Oksidant: H₂O₂

IHO DENEY SONUÇLARI (% renk giderimi ^a ± sd)									
süre(dk)	5 mM			7,5 mM			10 mM		
	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
5	3,66±0,24	90,86±0,18	100±0	21,01±10,91	90,14±0,56	100±0	23,37±0,86	92,26±4,74	100±0
10	5,89±0,37	92,44±0,05	100±0	22,09±10,91	93,65±0,38	100±0	25,11±0,63	96,53±4,43	100±0
30	17,63±0,51	95,97±0,68	100±0	29,34±11,36	96,30±0,55	100±0	33,57±0,37	99,85±0,48	100±0
60	29,71±0,12	100±0	100±0	36,89±11,14	98,40±0,55	100±0	41,22±0,32	100±0	100±0

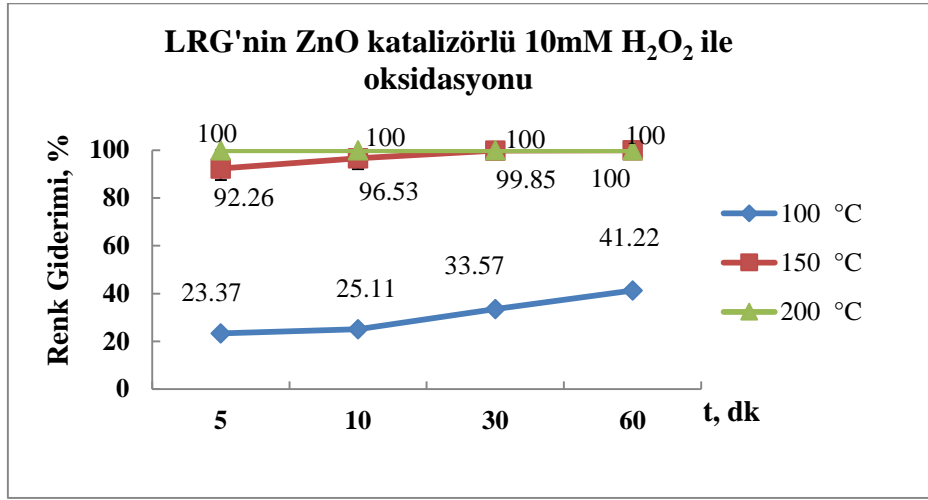
(^a ;3 kez tekrarlanan ölçümler)



Şekil 4.14. LRG boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonunun UV'ye göre % renk giderimi. Oksidant: 5 mM H₂O₂



Şekil 4.15. LRG boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonunun UV'ye göre % renk giderimi. Oksidant: 7,5 mM H₂O₂



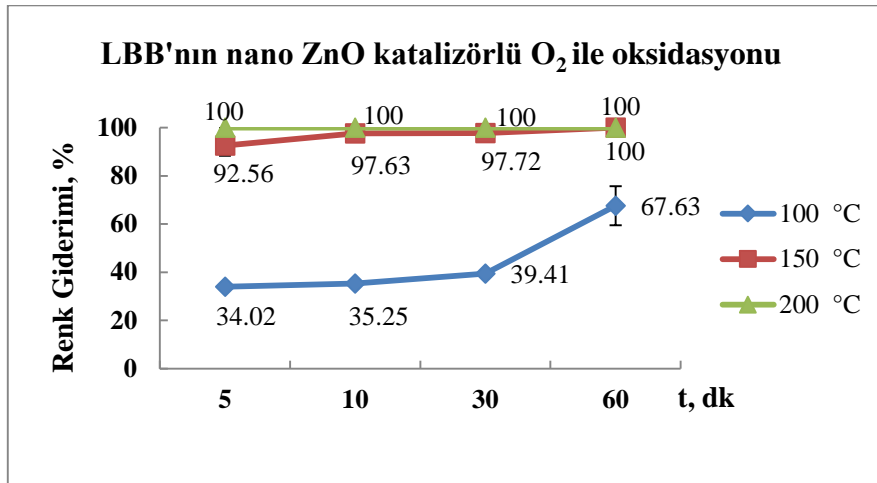
Şekil 4.16. LRG boyasının ZnO katalizörlü oksidasyonunun UV'ye göre % renk giderimi
Oksidant: 10 mM H₂O₂

Şekil 4.14, şekil 4.15 ve şekil 4.16' de görüldüğü gibi katalizörün varlığında oksidasyon verimi yüksektir. LRG boyasında 100 °C'de % renk giderimi en çok 10 mM H₂O₂ de gerçekleşmiştir. Fakat sıcaklık arttırıldığı zaman oksidasyonu hızlanmaktadır. Ortamdaki katalizörün varlığından dolayı her üç parametrede de 200 °C degradasyonun %100 olduğu görülmektedir.

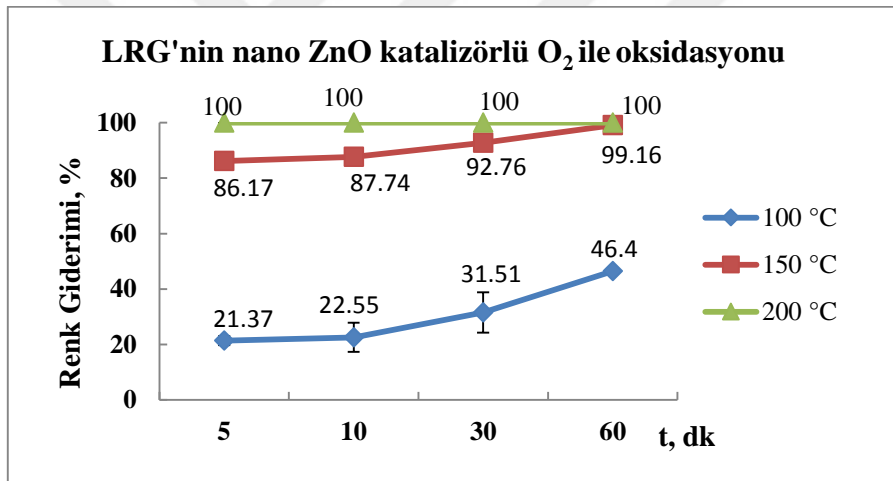
4.1.3 Islak Hava Oksidasyon Yönteminde Boyaların Nano ZnO Katalizörlü Ortamda Farklı Sıcaklıklarda Oksidasyonu

4.1.3.1 Oksijenin etkisi

Bu kısımda ıslak hava oksidasyon yöntemi ile boyar maddeler üzerinde sabit basınçta farklı sıcaklık parametreleri kullanılarak Nano ZnO katalizörlü ortamda oksijen oksidantı kullanılarak boyaların UV'de renk giderim yüzdelereine bakıldı. Boyaların (LBB derişimi $1,006 \times 10^{-4}$ M, LRG boyasının derişimi ise $2,18 \times 10^{-4}$) oksidasyonu için 100, 150, 200 °C sıcaklık parametreleri ile çalışıldı. Hedef sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 5, 10, 30 ve 60. dakikada örnekler alındı. Aşağıdaki grafiklerde sonuçlar gösterilmiştir.



Şekil 4.17. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü ortamda, değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O₂) basınçta UV'de elde edilen % renk giderimi



Şekil 4.18. LRG boyasının Nano ZnO katalizörlü ortamda, değişen sıcaklıklarda ve sabit (40 bar O₂) basınçta UV'de elde edilen % renk giderimi

Şekil 4.17 ve 4.18'de görüldüğü gibi sabit basınç (40 bar O₂) altında nano çinko oksit katalizörlü ortamda sıcaklığın artırılmasıyla geçen sürelerde boyaların % renk giderimleri artmaktadır. Nano katalizörün ticari katalizöre göre oksidasyonun daha fazla olduğu görülmektedir. Nano katalizör ortamında LRG boyasında 100 °C de renk giderimi % 46,4 iken, ticari katalizör de bu oran % 16,78 dir. LBB boyasında 100 °C de renk giderimi % 67,3 iken, ticari katalizör de bu oran % 37,52 olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.5. LBB boyasının katalizörsüz, katalizörlü ve nano katalizörlü ortamda farklı sıcaklık ve sürelerde IHO deney sonuçları aşağıda verilmiştir. Oksidant: O₂

IHO DENEY SONUÇLARI (% renk giderimi ^a ± sd)									
süre(dk)	Katalizörsüz			ZnO			Nano ZnO		
	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
5	3,93±0,26	27,73±0,87	100±0	23,18±1,57	70,32±16,41	100±0	34,02±0,40	92,56±4,21	100±0
10	5,1±0,40	28,87±0,32	100±0	27,28±2,71	75,78±15,23	100±0	35,25±0,15	97,63±2,42	100±0
30	8,6±0,70	49,01±0,56	100±0	29,56±1,74	85,18±10,04	100±0	39,41±1,00	97,72±2,94	100±0
60	12,42±0,76	58,23±0,23	100±0	37,52±3,48	90,9±4,39	100±0	67,63±8,14	100±0	100±0

(^a ;3 kez tekrarlanan ölçümler)

Çizelge 4.6. LRG boyasının katalizörsüz, katalizörlü ve nano katalizörlü ortamda farklı sıcaklık ve sürelerde IHO deney sonuçları aşağıda verilmiştir. Oksidant: O₂

IHO DENEY SONUÇLARI (% renk giderimi ^a ± sd)									
süre(dk)	Katalizörsüz			ZnO			Nano ZnO		
	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
5	1,49±0,52	2,93±0,08	87,5±3,13	1,69±0,51	17,4±9,86	86,69±0,51	21,37±1,64	86,17±0,36	100±0
10	3,39±0,4	4,28±0,09	90,7±3,72	4,31±0,21	21,04±11,4	88,66±0,27	22,55±5,25	87,74±0,51	100±0
30	4,11±0,52	11,82±0,23	92,83±3,72	10,21±0,24	31,08±13,96	93,78±0,61	31,51±7,27	97,76±0,43	100±0
60	4,97±0,95	26,55±0,36	94,01±3,87	16,78±0,78	44,99±7,74	100±0	46,4±0,77	99,16±0,39	100±0

(^a ;3 kez tekrarlanan ölçümler)

Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6 'da boyaların katalizörsüz, katalizörlü ve nano katalizörlü ortamda oksijen oksidantı kullanılarak 100 °C – 200 °C sıcaklık aralığında 5,10,15 ve 60, dk'larda deney sonuçları verilmiştir. Deney sonuçlarında da görüldüğü gibi en iyi sonuçlar nano katalizör kullanıldığında elde edilmiştir. Katalizörsüz ortamda LRG boyası için 100 °C de 60. dakikada % renk giderimi 4,97 iken nano katalizörlü ortamda 46,42 olmuştur. Bu durum katalizörsüz ortamda LBB boyası için % renk giderimi 12,42 iken nano katalizörlü ortamda 67,63 olmuştur.

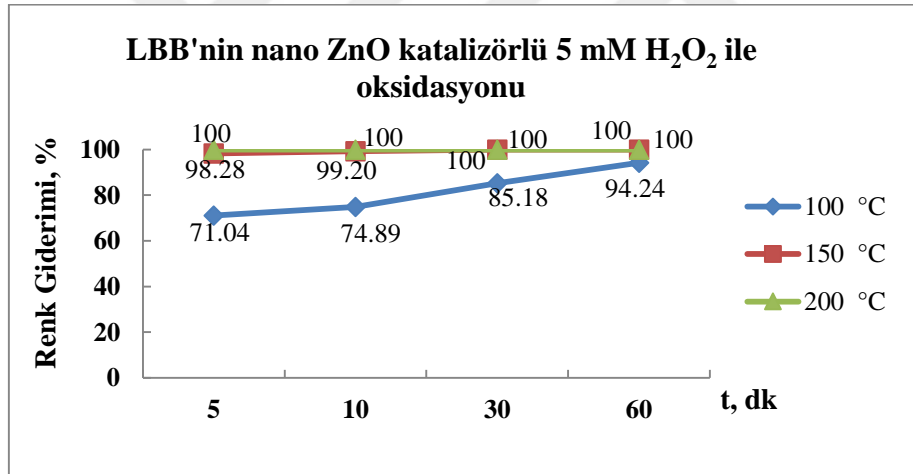
4.1.3.2 Hidrojen peroksidin etkisi

Hidrojen peroksit varlığında nano çinko oksit katalizörünün etkisiyle sabit basınçta (40 bar N₂) 100, 150, 200 °C sıcaklıklarıyla çalışılmıştır. Boyaların derişimleri LBB 1,006x10⁻⁴ M, LRG 2,18x10⁻⁴ M dir. Hesaplamalar sonucunda hidrojen peroksit için 5, 7.5, 10 mM derişimleri uygun görülmüştür. Aşağıdaki grafiklerde sonuçlar gösterilmiştir.

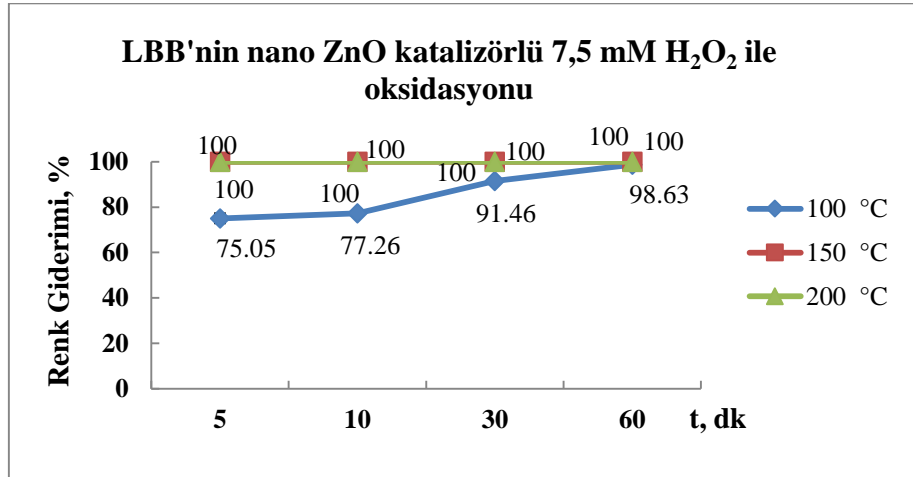
Çizelge 4.7. LBB boyasının nano katalizörlü ortamda farklı sıcaklık ve sürelerde IHO deney sonuçları aşağıda verilmiştir. Oksidant: H₂O₂

IHO DENEY SONUÇLARI (% renk giderimi ^a ± sd)									
süre(dk)	5 mM			7,5 mM			10 mM		
	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
5	71,04±0,27	96,99±0,35	100±0	75,05±2,19	100±0	100±0	84,84±0,19	100±0	100±0
10	74,89±0,19	99,26±0,20	100±0	77,26±0,37	100±0	100±0	86,73±0,12	100±0	100±0
30	85,18±0,27	100±0	100±0	91,46±0,97	100±0	100±0	93,74±0,19	100±0	100±0
60	94,24±0,08	100±0	100±0	98,63±0,96	100±0	100±0	99,83±0,08	100±0	100±0

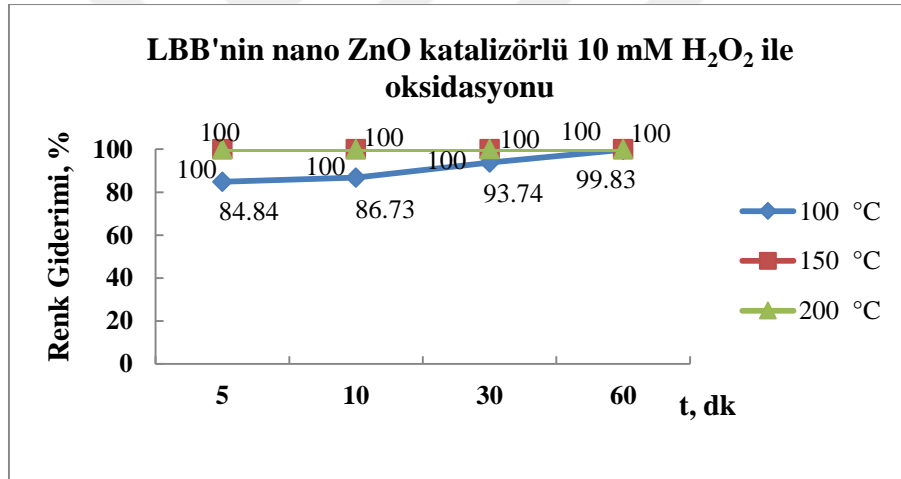
(^a ;3 kez tekrarlanan ölçümler)



Şekil 4.19. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 5 mM H₂O₂



Şekil 4.20. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi
Oksidant: 7.5 mM H₂O₂



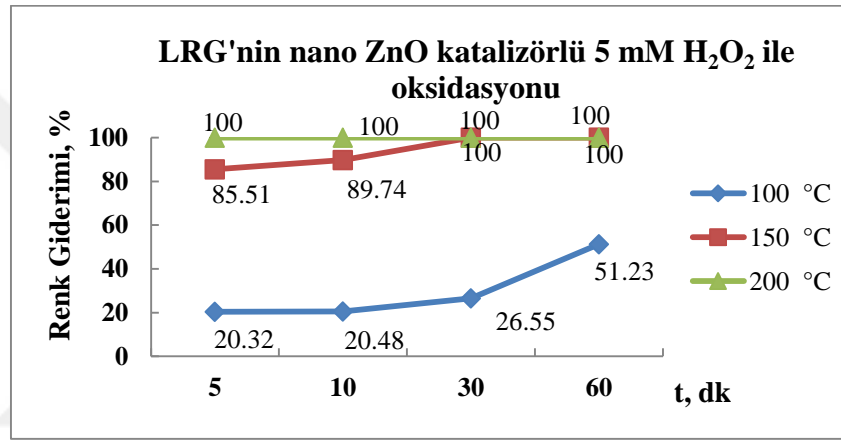
Şekil 4.21. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi
Oksidant: 10 mM H₂O₂

Şekil 4.19, şekil 4.20 ve şekil 4.21' de görüldüğü gibi nano çinko oksit katalizörünün etkisi, eklenen oksidant miktarı, sıcaklık parametreleri ve geçen süre oksidasyon üzerinde etkili olmuştur. Nano çinko oksit (10 mM H₂O₂ oksidantla) katalizörüyle LBB boyasında en düşük sıcaklıkta % 99,63 renk giderimi sağlanmıştır. Ticari çinko oksit (10 mM H₂O₂ oksidantla) katalizörüyle en düşük sıcaklıkta % 90,39 renk giderimi sağlanmıştır. Nano çinko oksit katalizör kullanılarak boyaların degradasyonunda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

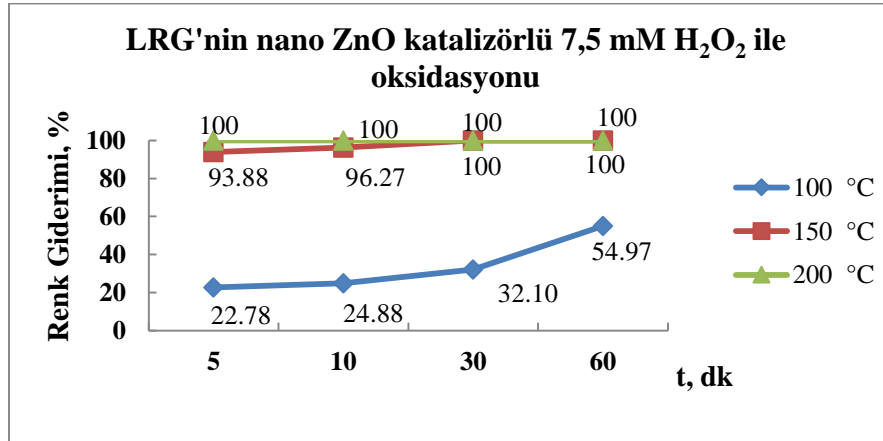
Çizelge 4.8. LRG boyasının nano katalizörlü ortamda farklı sıcaklık ve sürelerde IHO deney sonuçları aşağıda verilmiştir. Oksidant: H₂O₂

IHO DENEY SONUÇLARI (% renk giderimi ^a ± sd)									
süre(dk)	5 mM			7,5 mM			10 mM		
	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
5	20,32±0,78	85,51±0,38	100±0	22,78±0,15	3,88±0,59	100±0	25,70±1,31	91,91±0,39	100±0
10	20,48±0,67	89,74±0,86	100±0	24,88±0,53	96,27±0,37	100±0	27,19±1,50	94,86±0,37	100±0
30	26,55±1,41	100±0	100±0	32,10±0,43	100±0	100±0	47,40±0,47	100±0	100±0
60	51,23±0,49	100±0	100±0	54,97±0,49	100±0	100±0	61,17±0,75	100±0	100±0

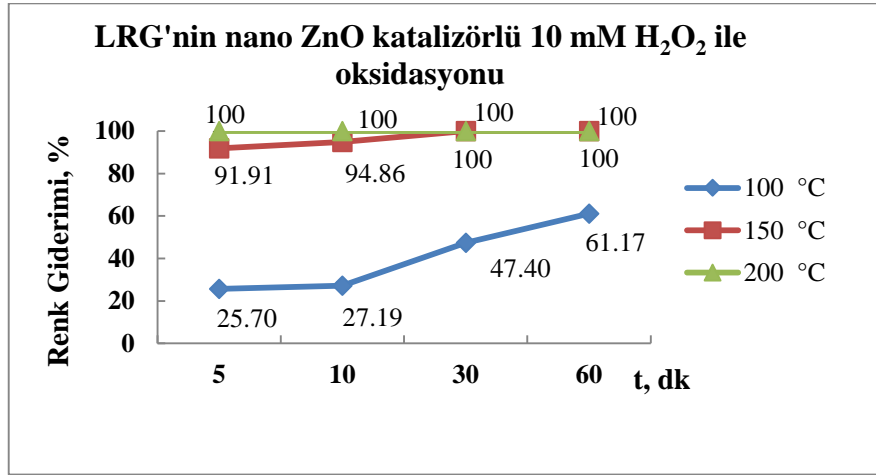
(^a ;3 kez tekrarlanan ölçümler)



Şekil 4.22. LRG boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 5 mM H₂O₂



Şekil 4.23. LRG boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi Oksidant: 7,5 mM H₂O₂



Şekil 4.24. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü oksidasyonun UV'ye göre % renk giderimi
Oksidant: 10 mM H₂O₂

Şekil 4.22, şekil 4.23 ve şekil 4.24' de görüldüğü gibi nano çinko oksit katalizörünün etkisi, eklenen oksidant miktarı, sıcaklık parametreleri ve geçen süre oksidasyon üzerinde etkili olmuştur. Nano çinko oksit (10 mM H₂O₂ oksidantla) katalizörüyle LRG boyasında en düşük sıcaklıkta % 61,17 renk giderimi sağlanmıştır. Ticari çinko oksit (10 mM H₂O₂ oksidantla) katalizörüyle en düşük sıcaklıkta % 41,22 renk giderimi sağlanmıştır. Nano çinko oksit katalizör kullanılarak boyaların degradasyonunda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

4.2 Lanaset Black B ve Lanaset Red G Boyalarının Toplam Organik Karbon Tayini

LBB ve LRG boyalarının oksijen ve hidrojen peroksit oksidantlarıyla katalizörsüz, çinko oksit katalizörlü ve nano çinko oksit katalizörlü ortamda mineralizasyonu verimini incelemek için TOK analizi yapılmıştır. Elde edilen örnek numuneler 120 dakikalık TOK analizi sonunda % mineralizasyon değerleri hesaplanarak bulunmuştur. Sabit basınç (40 bar O₂) ve 100-200 °C sıcaklık aralığında yüzde mineralizasyon değerleri aşağıdaki eşitliğe göre verilmiştir:

$$\% \text{ mineralizasyon} = \frac{Tok_0 - Tok_t}{Tok_0}$$

Burada TOK₀, boyanın başlangıçtaki toplam organik karbon içeriği, t ise 60. dakikada ölçülen TOK içeriğidir Aşağıdaki çizelgelerde boyaların oksijen ve hidrojen peroksit oksidantıyla % mineralizasyon değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.9. LBB boyasının TOK'ye göre % mineralizasyon değerleri Oksidant: O₂

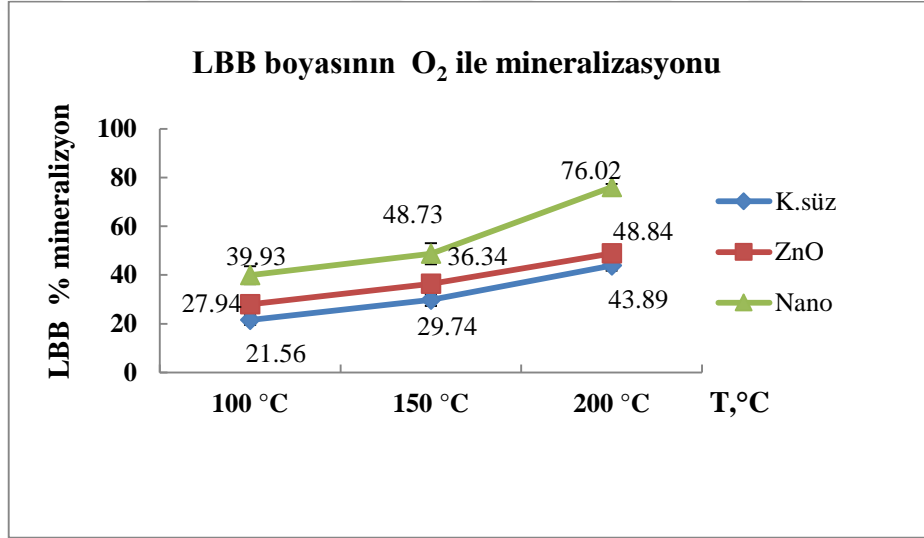
LBB\ O ₂ TOK' na göre % mineralizasyon (% min ^a ± sd)								
Katalizörsüz			ZnO			Nano ZnO		
100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
21,56±1,98	36,74±2,44	43,89±2,07	27,94±2,27	32,34±1,23	48,84±2,09	39,93±3,66	48,73±4,3	76,02±1,42

(^a ;3 kez tekrarlanan ölçümler)

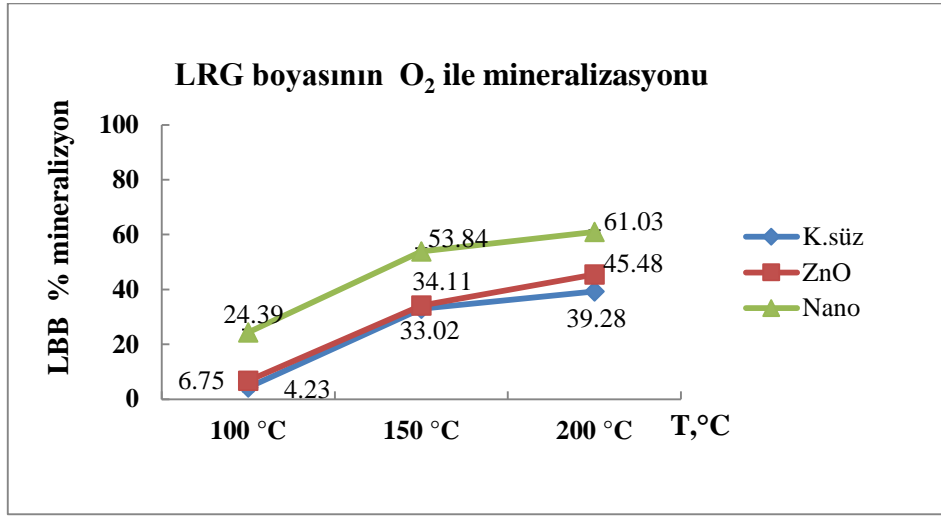
Çizelge 4.10. LRG boyasının TOK'ye göre % mineralizasyon değerleri Oksidant: O₂

LRG\ O ₂ TOK' na göre % mineralizasyon (% min ^a ± sd)								
Katalizörsüz			ZnO			Nano ZnO		
100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
4,23±1,40	34,02±0,95	39,28±0,5	6,75±0,67	33,11±0,93	45,48±0,59	24,39±0,95	53,84±1,17	61,03±0,59

(a ;3 kez tekrarlanan ölçümler)



Şekil 4.25. LBB boyasının TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant: O₂



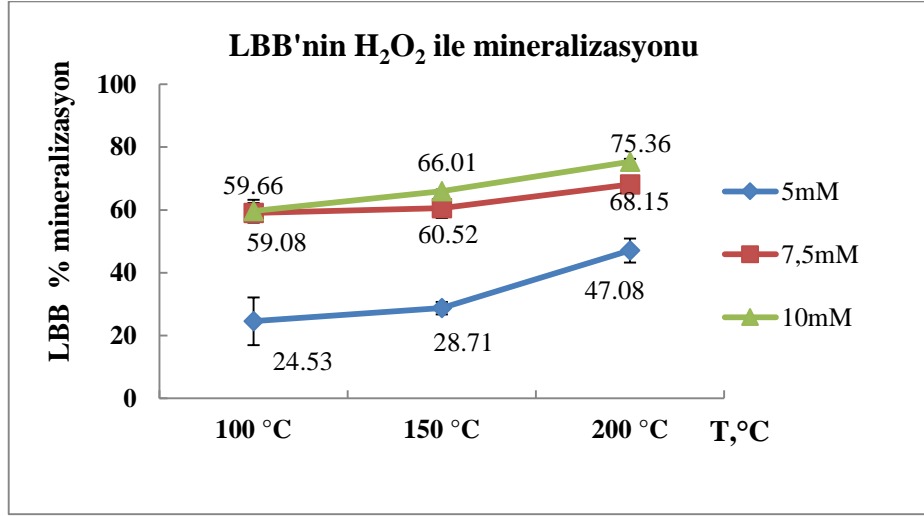
Şekil 4.26. LRG boyasının TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant: O₂

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26' da boyaların katalizörsüz, çinko oksit katalizörü ve nano çinko oksit katalizörü kullanılması durumunda elde edilen TOK'na göre % mineralizasyon değerleri verilmiştir. LBB boyasında Şekil 4.25' te görüldüğü gibi nano katalizörlü ortamda % mineralizasyon değeri 76,02 ve LRG boyasının Şekil 4.26' te görüldüğü gibi nano katalizörlü ortamda % mineralizasyon değeri 61,03 tür. Her iki boyada da nano çinko oksit katalizörlü ortamda artan sıcaklıkla beraber mineralizasyon veriminin arttığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın ve katalizörün etkisinin önemi anlaşılmıştır. Ticari çinko oksit katalizörü nano çinko oksit kadar etkili değildir.

Çizelge 4.11. LBB boyasının TOK'na göre % mineralizasyon değerleri Oksidant: H₂O₂

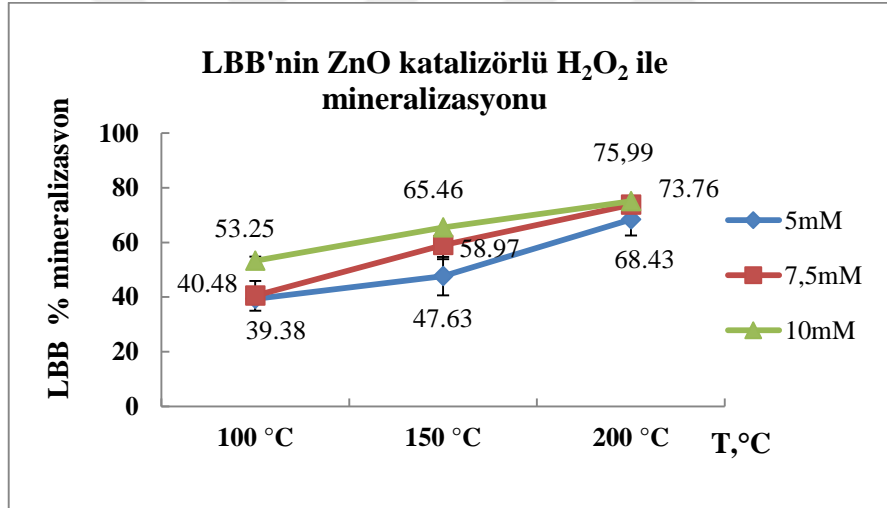
	LBB\ H ₂ O ₂ TOK' na göre % mineralizasyon (% min ^a ± sd)								
	Katalizörsüz			ZnO			Nano		
	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
5 mM	24,53±7,59	28,71±1,97	47,08±3,82	39,38±1,12	47,63±7,01	68,43±5,86	42,46±0,49	61,83±1,31	78,58±0,21
7,5 mM	59,08±3,10	60,52±3,16	68,15±0,76	40,48±5,44	58,97±5,05	73,76±2,76	53,36±1,05	74,7±0,32	79,99±0,04
10 mM	59,66±3,58	66,01±0,44	75,36±0,86	53,25±1,55	65,46±0,1	75,99±0,32	63,7±0,44	79,76±1,15	83,44±0,02

(^a ;3 kez tekrarlanan ölçümler)



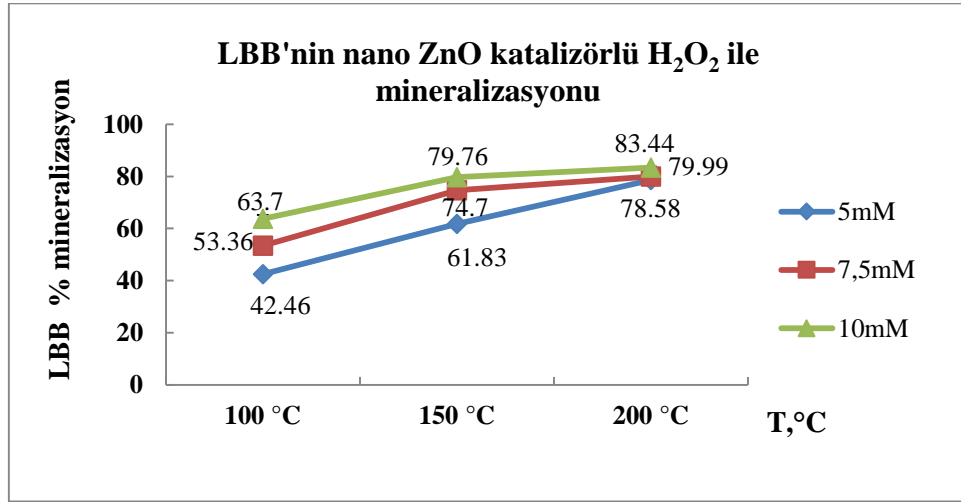
Şekil 4.27. LBB boyasının katalizörsüz TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant:

H₂O₂



Şekil 4.28. LBB boyasının ZnO katalizörlü TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant:

H₂O₂



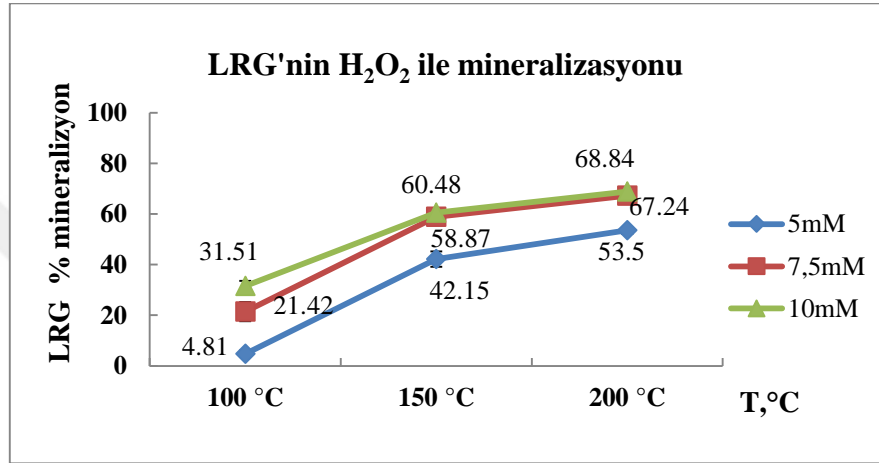
Şekil 4.29. LBB boyasının Nano ZnO katalizörlü TOK'na göre % mineralizasyon grafiği
Oksidant : H₂O₂

Hidrojen peroksit kullanılması durumunda LBB boyasının katalizörsüz, katalizörlü ve nano katalizörlü ortamlarda TOK' na göre % mineralizasyon değerleri grafiklerdeki gibidir. Hidrojen peroksit kullanıldığında suda çözünen oksijen miktarının artmasından dolayı boya için mineralizasyon veriminin arttığı görülmüştür. Hidrojen peroksit derişiminin 5 mM' dan 7,5 mM' a ve 10 mM'a arttırılması, sıcaklığında yükseltilmesi ortamda çözünen oksijen miktarını, dolayısıyla oluşan hidroksil radikalini arttırmaktadır. En iyi mineralizasyon değeri nano katalizörlü ortamda elde edilmiştir.

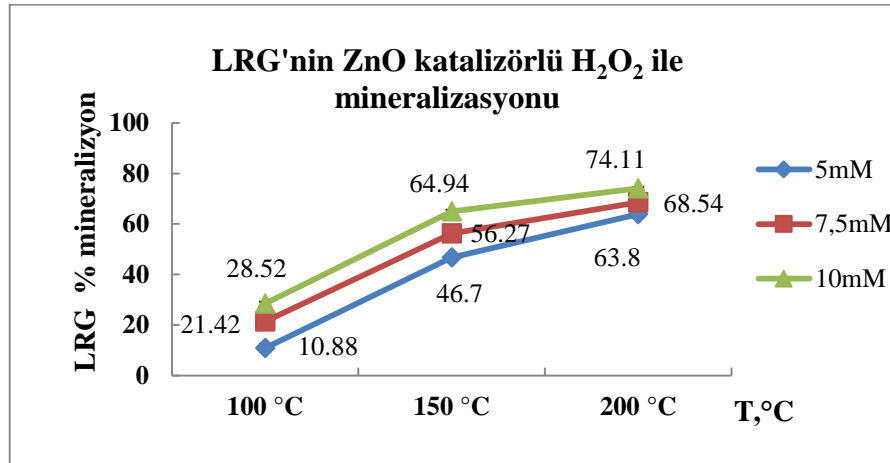
Çizelge 4.12. LRG boyasının TOK'na göre % mineralizasyon değerleri Oksidant: H₂O₂

	LRG\ H ₂ O ₂ TOK'na göre % mineralizasyon (% min ^a ± sd)								
	Katalizörsüz			ZnO			Nano		
	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
5 mM	4,81±1,30	42,15±3,01	53,5±1,28	10,88±1,6	56,7±0,4	63,8±0,5	25,3±0,85	58,02±0,45	71,02±0,41
7,5 mM	21,42±3,8	58,87±1,56	67,24±0,43	21,42±1,8	46,27±0,87	68,54±0,9	32,41±1,3	60,07±0,7	75,2±0,08
10 mM	31,51±2,07	60,48±0,31	68,84±0,81	28,52±0,7	64,94±0,7	74,11±0,49	43,3±1,05	74,34±1,32	81,11±0,54

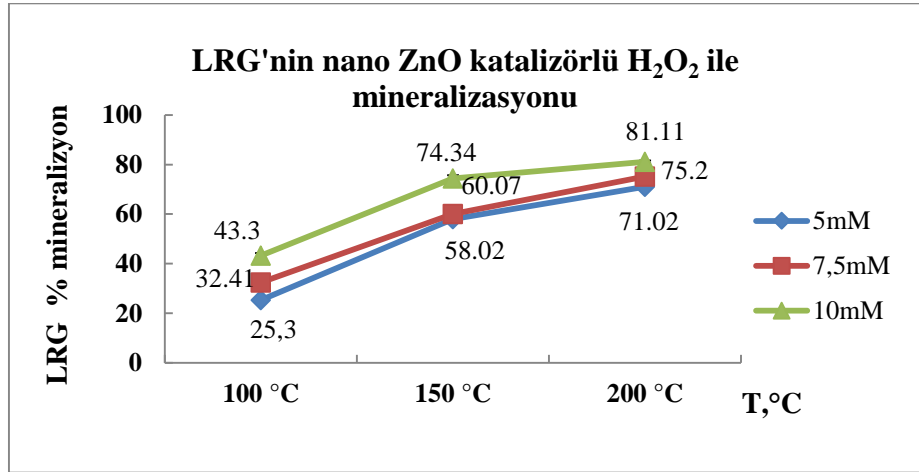
(^a :3 kez tekrarlanan ölçümler)



Şekil 4.30. LRG boyasının katalizörsüz TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant: H₂O₂



Şekil 4.31. LRG boyasının ZnO katalizörlü TOK'na göre % mineralizasyon grafiği Oksidant: H₂O₂



Şekil 4.32. LRG boyasının Nano ZnO katalizörlü TOK'na göre % mineralizasyon grafiği
Oksidant: H₂O₂

Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32' de LRG boyasının hidrojen peroksit kullanılması durumunda boyanın katalizörsüz, çinko oksit katalizörü ve nano çinko oksit katalizörü kullanılmasıyla elde edilen TOK'na göre % mineralizasyon değerleri verilmiştir. LRG boyasının 200 °C katalizörsüz TOK'na göre % mineralizasyon değeri 68,84, ZnO katalizörlü TOK'na göre % mineralizasyon değeri 74,11, Nano ZnO katalizörlü TOK'na göre % mineralizasyon değeri 81,11' dir. Hidrojen peroksit kullanıldığında suda çözünen oksijen miktarının artmasından, sıcaklığın yükseltilmesi ve nano katalizör kullanılmasından dolayı boya için mineralizasyon veriminin arttığı görülmüştür.

4.3 Lanaset Black B ve Lanaset Red G Boyalarının İyon Kromatografisi (IC) Analizleri

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

Çizelge 4.33 LBB ve LRG boyalarının IC analizi sonucu okunan anyon değerleri

LBB			LRG		
Oksidant	İyon(ppm)	150 °C	Oksidant	İyon(ppm)	150 °C
10mM H ₂ O ₂	NO ₂ ⁻	0,678	10mM H ₂ O ₂	NO ₂ ⁻	0,324
	NO ₃ ⁻	4,266		NO ₃ ⁻	2,821
	SO ₄ ²⁻	37,180		SO ₄ ²⁻	32,743
40 bar O ₂	NO ₂ ⁻	0,518	40 bar O ₂	NO ₂ ⁻	0,326
	NO ₃ ⁻	0,918		NO ₃ ⁻	2,630
	SO ₄ ²⁻	31,109		SO ₄ ²⁻	42,951
H ₂ O	NO ₂ ⁻	0,000	H ₂ O	NO ₂ ⁻	0,000
	NO ₃ ⁻	0,029		NO ₃ ⁻	0,029
	SO ₄ ²⁻	0,098		SO ₄ ²⁻	0,098

Azo boyalarının parçalanması sonucu oluşan iyonlar nitrit, nitrat ve sülfattır. Bu iyonların miktarı oksidasyon süresinin artması ile artmaktadır. İyonların miktarlarını karşılaştırmak gerekirse sülfat iyonunun miktarı, nitrat ve nitrit iyonlarının miktarından yüksektir. Bunun nedeni, naftalin ve benzen halkasına bağlı sülfonat gruplarının, azot dan daha kolay mineralizasyona uğraması olarak açıklanabilir [50]. Nitrit de kararsız olduğu için daha sonra nitrata dönüşecektir.

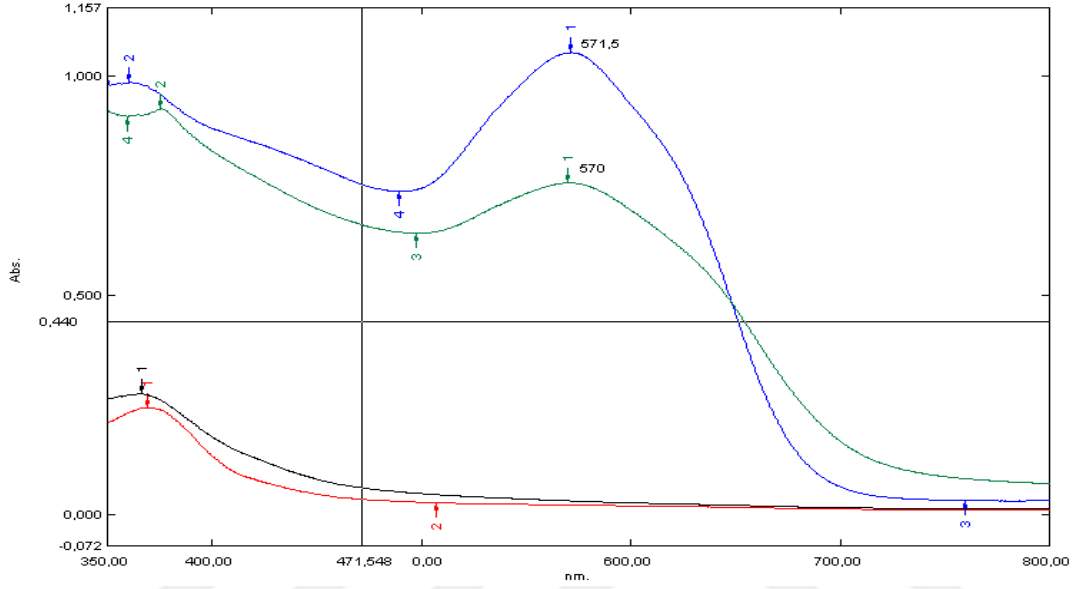
5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İleri oksidasyon metodları zararlı organik kirleticilerin parçalanması için yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemlerdir. Bu çalışmada ise ileri oksidasyon yöntemlerinden olan ıslak hava oksidasyon yöntemi kullanılmıştır. Islak hava oksidasyon yöntemi kullanılarak tekstil boyar maddesi olan ve tekstil atık sularında bulunma potansiyeline sahip, Lanaset Black B ve Lanaset Red G, katalizörsüz, katalizörlü ve nano katalizörlü ortamlarda renk giderimi ve mineralizasyonu üzerindeki etkisi araştırılmış olup dikkate alınabilecek derecede iyi sonuçlar elde edilmiştir.

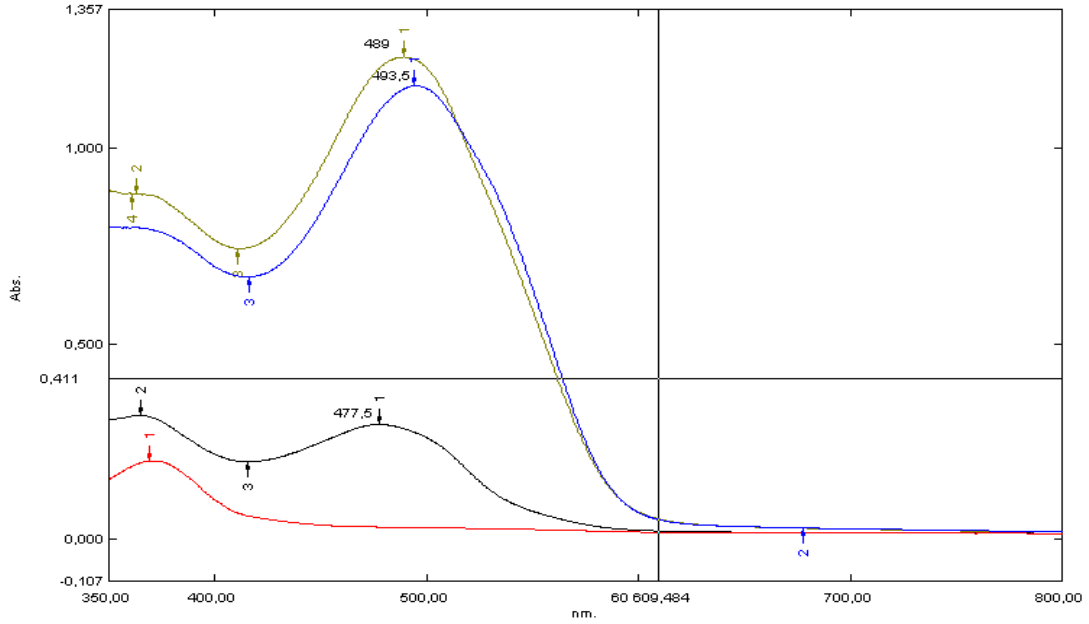
Bu çalışmada O_2 ve H_2O_2 olmak üzere iki ayrı oksidant kullanılmış olup, 100- 200 °C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Basınç ise 40 bar olmak üzere sabit tutulmuştur. Çinko oksit ve nano çinko oksit katalizörü kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonunda oksidasyon ve mineralizasyon verimini elde etmek için UV ve TOK analizleri yapılmıştır. Veriler doğrultusunda elde edilen grafiklere bakıldığında oksidasyon verimlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Lanaset Black B ve Lanaset Red G boyar maddelerinin oksidasyonunda kullanılan oksidantlardan hidrojen peroksitin etkisi oksijene göre daha fazladır. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak boyar maddelerin renk giderimi 200 °C de % 100 ulaşmıştır. Grafikler de görüldüğü gibi 100 °C boyar maddelerin katalizörsüz ortamda oksidasyon verimi düşüktür. Nano çinko oksit katalizörü kullanıldığında oksidasyon verimi yükselmiştir. LBB boyası için 60. dakikada 100 °C de katalizörsüz ortamda 10 mM H_2O_2 de % renk giderimi 77,19'e, çinko oksit katalizörlü ortamda 10 mM H_2O_2 de % renk giderimi 90,39'a, nano katalizörlü ortamda 10 mM H_2O_2 de % renk giderimi 99,83'e, LRG boyası için 60. dakikada 100 °C de katalizörsüz ortamda 10 mM H_2O_2 de % renk giderimi 35,51'e, çinko oksit katalizörlü ortamda 10 mM H_2O_2 de % renk giderimi 41,22'e 100 °C nano katalizörlü ortamda 10 mM H_2O_2 de % renk giderimi 61,17 'e yükselmiştir. LRG boyası için bozunma daha yavaş gerçekleşmiştir. Bunun sebebi LRG boyar maddesinin molekül yapısında birden fazla kromofor grubu olmasıdır.

Boyar madde çözeltilerinin Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 de 60. dakikada 100 °C, 150 °C ve 200 °C de (oksidant: oksijen) gerçekleşen oksidasyon sonucu alınan UV-Vis.spektrumları görülmektedir. Spektrumlardan da görüldüğü gibi sıcaklıkla birlikte degradasyon artmaktadır ve renk gideriminde artırıcı yönde etki etmiştir.



Şekil 5.1. LBB boyasının 60.dk oksidasyon sonucu UV-Vis.spektrum



Şekil 5.2. LRG boyasının 60.dk oksidasyon sonucu UV-Vis.spektrum

Çalışılan boyaların metot sonunda mineralizasyon verimini tayin etmek için TOK analizi yapıldı. Alınan veriler doğrultusunda boya üzerinde oksidant, sıcaklık ve katalizör etkisi araştırıldı. O₂, H₂O₂ oksidantlarının renk giderimi üzerinde düşük sıcaklıkta bile oldukça yüksek verim elde edilmiş olmasına karşın mineralizasyon üzerinde benzer yüksek sonuçlar elde edilememiştir. Katalizör etkisi incelendiğinde en iyi sonuçlar nano çinko oksit katalizörünün kullanılmasıyla elde edilmiştir. Nano çinko oksit katalizörü kullanıldığında , 10 mM hidrojen peroksit derişimi ve 200 ° C' ta LRG boyası yaklaşık % 81,11 verim ve LBB boyası için % 83,44 verim elde edilmiştir. Oksijene baktığımızda ise renk gideriminde %100'e yakın bir verim elde edilmiş olmasına rağmen mineralizasyonda aynı sonuç elde edilememiştir.

Daha önceki çalışmalarda ve bu çalışmada da görüldüğü gibi bu yöntemin en önemli avantajı diğer termal proseslerde oluşan NO_x, SO_x, dioksinler, furanlar ve kül oluşmamasıdır. Zararlı organik bileşiklerin ve mikro kirleticilerin CO₂ ve H₂O gibi zararsız anorganik bileşiklere dönüşümü ıslak hava oksidasyonu ile mümkündür.

KAYNAKLAR

- [1] Talarpostei, 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.
- [2] EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: "Profile of the textile industry",EAA/310-R-97-009, September 1997.
- [3] 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.
- [4] Şen S.,Demirer G.N., "Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bedreactor", Water Research, 37 , 1868–1878, 2003.
- [5] Manu B.,Chaudhari S., "Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes", Bioresource Technology, 82, 225-231, 2002.
- [6] 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.
- [7] Basıbuyuk, 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
- [8] Lin, S.H. ve Peng, C.F., Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method, Water Research, 28, No:2, 277-282, (1994).
- [9] Şengül, F., Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtımı, Dokuz Eylül Üniv., Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Yayınları No. 172, İkinci Baskı, İzmir, (1991).
- [10] Singleton, R.W.,Textiles, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons, 22,USA, (1983).
- [11] Rafı, 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
- [12] Gezegergen, S., Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Araştırma, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D. Gebze, 1998.

- [13] Baser, İ. ve İnanıcı, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üni. Yayın No: 482, İstanbul, 214
- [14] Baser, İ., Tekstil Teknolojisi, Marmara Üniv. Matbaası, İstanbul, 1998
- [15] Wu, J., Wang, T., Ozonation of aqueous azo dye in a Semi-Batch reactor, Water Research, 35(4), 1093-1099, 2001
- [16] 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
- [17] Martı'Nez-Huitle, C. A., Brillas, E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A General review, Applied Catalysis B: Environmental, APCATB-10481, 2008.
- [18] Yıldız, S., Fizikokimya I, Öncü Basımevi., Konya, 2000.
- [19] Kocaer, F. O., Alkan, U., Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 2002.
- [20] Kapdan, I., Kargı, F., Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, Turk J. Engin Environ Sci., 24, 161-169, Tübitak, 2000
- [21] 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
- [22] 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.
- [23] 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
- [24] Eren, H. A., Anis, P., Tekstil Boyama Atıksularının Ozonlama İle Renk Giderimi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 11, Sayı 1, 2006.
- [25] Slokar, Y. M., Marechal, A. M. L., Methods of decoloration of textile wastewaters, Dyes and Pigments, 37(4), 335-356, 1998.
- [26] Gür, N. B., Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtılabilirliği, Yük. Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Ens., 2008.

- [27] Bakır, M., Kalsiyum Alginatta İmmobilize Edilen Termofil Phormidium sp. İle Boya Giderimi, Yük. Lisans Tezi, AÜ Fen Bilimleri Ens., 2006.
- [28] Debellefontaine H., Foussard J.N, 2000, Wet Air Oxidation For The Treatment Of Industrial Wastes. Chemical Aspects, Reactor Design And Industrial Applications İn Europe Waste Management, 20,15-25
- [29] 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
- [30] Brennecke, J, 1996, New Applications of Supercritical Fluids, Chemistry and Industry, 21, 831-834
- [31] 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)
- [32] Gözmen, B. ,Turabik, M. and Hesenov, A. "Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/ TiO₂/periodate system" , Journal of Hazardous Materials, 164: 1487-1495, (2009).
- [33] Karim, A. Bennani, Mounir, B. , Hachkar, M. , Bakasse, M. and Yaacoubi, A. "Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay" , Journal of Hazardous Materials, 168:304–309, (2009).
- [34] 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).
- [35] Peternel, I., Koprivanac, N., Kusić H., 2006. UV-Based Processes for Reactive Azo Dye Mineralization Water Research , 40 :525 – 532.
- [36] Rajkumar, D., Song, B. J, Kim J. G., 2007, Electrochemical Degradation Of Reactive Blue 19 İn Chloride Medium For The Treatment Of Textile Dyeing Wastewater With Identification Of Intermediate Compounds, Dyes and Pigments 72 1-7.
- [37] Wu, J., Wang, T., Ozonation of aqueous azo dye in a Semi-Batch reactor, Water Research, 35(4), 1093-1099, 2001.

- [38] 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.
- [39] Voncina, D.B., Marechal, A.M., 2003. Reactive Dye Decolorization Using Combined Ultrasound/H₂O₂. *Dyes and Pigment* , 59:173-179.
- [40] Ceron-Rivera, M., Davila-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.
- [41] 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).
- [42] 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).
- [43] 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).
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] Huihu Wang, Changseng Xie, Wei Zhang . “ Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales “, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 645-652
- [47] R.Velmurugan, M. Swanminathan “ An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light “ *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 942-950

- [48] Muhammet Demirel, “Klorlu Fenol Bileşiklerinin İleri Oksidasyon Teknikleri İle Oksidasyonu” Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi, (2010).
- [49] Nakahara M., Yamaguchi, T., Ohtaki, H., “Structure of water and aqueous electrolyte solutions under extreme conditions”, Recent Research Developments in Physical Chemistry, 1:17–49, (1997).
- [50] Ayşe Özlem YILDIRIM, “Bazı reaktif boyar maddelerin ileri oksidasyon yöntemleriyle parçalanmanın incelenmesi” Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2009).



ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: FUNDA TEZCAN

Doğum Tarihi: 09/08/1987

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2005-2010
Yüksek Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2011-2015

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. By: Yabalak, Erdal; Gunay, Funda; Kasumov, Veli T.; Arslan, Hakan. In: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. June 2013, Vol. 110, p291, 13 p.; Elsevier B.V. Language: English, Veritabanı: Academic OneFile