

**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SENTETİK TEKSTİL ATIKSULARINDA BOYAR MADDELERİN FENTON  
PROSESİ İLE ARITIMI**

**Muhammed Kamil ÖDEN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Konya, 2010**


T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


SENTETİK TEKSTİL ATIKSULARINDA BOYAR MADDELERİN FENTON  
PROSESİ İLE ARITIMI


Muhammed Kamil ÖDEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 09/07/2010 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN  
( Üye )

  
Yrd. Doç. Dr. Hasan KOÇYİĞİT  
( Üye )

  
Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR  
( Danışman )

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### SENTETİK TEKSTİL ATIKSULARINDA BOYAR MADDELERİN FENTON PROSESİ İLE ARITIMI

Muhammed Kamil ÖDEN

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman; Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR

2010, 77 sayfa

Çalışma kapsamında fenton ve modifiye fenton prosesleri kullanılan Rifafix Orange 2RN (C.1. Reactive Orange 127, RO 127) ve Rifafix Yellow 3RN (C.1. Reactive 145, RY 145) isimli boyalar kullanılan tekstil atıksuyundan renk giderimini incelemek için yapılmıştır. Tüm deneyler laboratuvar ölçekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Her iki boya içinde ilk olarak pH, karıştırma hızı,  $Fe^{+2} / Fe^0$  ve  $H_2O_2$  gibi farklı reaksiyon parametrelerinin etkileri ve boyalı atıksuyunun oksidasyonu üzerinde  $Fe^{+2} / Fe^0$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının etkisi tayin edilmiştir. Optimizasyon çalışmasından sonra, aynı boya türleri ile Klasik Fenton, Modifiye Fenton ve Ultrases + Fenton prosesleri ile çalışmalar yapılmıştır.

Birinci çalışmada RO 127 ve RY 145 boya türlerinin Klasik Fenton ile yapılan arıtımındaki optimum şartlar [ pH ] = 3, [hız] = 90 rpm, [  $Fe^{+2}$  ] = 25 mg/L , [  $H_2O_2$  ] = 15 mg/L ve [ pH ] = 3, [hız] = 90 rpm, [  $Fe^{+2}$  ] = 20 mg/L , [  $H_2O_2$  ] = 20 mg/L bulunmuştur. Sırası ile giderim verimi ise % 90 ve % 89'dur.

RO 127 ve RY 145 boya türlerinin Modifiye Fenton Prosesi ile arıtımındaki optimum şartlar [ pH ] = 3.5, [hız] = 200 rpm, [  $Fe^0$  ] = 80 mg/L , [  $H_2O_2$  ] = 20 mg/L ve [ pH ] = 4,

[hız] = 200 rpm, [ Fe<sup>0</sup> ] = 60 mg/L , [ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ] = 20 mg/L bulunmuştur. Sırası ile giderim verimi ise % 92 ve % 80'dır.

Ultrases + Fenton Prosesi ile yapılan RO 127 ve RY 145 renk giderimi için optimum şartlar [ pH ] = 3, [hız] = 1, [ Fe<sup>+2</sup> ] = 25 mg/L , [ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ] = 5 mg/L ve [ pH ] = 3, [hız] = 1 rpm, [ Fe<sup>+2</sup> ] = 25 mg/L , [ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ] = 25 g/L bulunmuştur. Sırası ile giderim verimi ise % 92 ve % 93'dür.

**Anahtar kelimeler:** Fenton prosesi; demir tozu; ultrases; renk giderimi; Tekstil endüstrisi atıksuyu.

## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **COLOR REMOVAL FROM SYTHETIC TEXTILE WASTEWATERS BY USING FENTON PROCESS**

**Muhammed Kamil ÖDEN**

**Selçuk Universty**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Department of Environmental Engineering**

**Supervisor : Ass. Prof. Dr. Celalettin ÖZDEMİR**

**2010, Page; 77**

In this study with fenton oxidation process, modified-fenton process and sono-fenton process; the treatment of parameter of color in wastewater relating to azo dyes textile industries is investigated. The wastewater used in this study is provided from PVA and RO 127 and RY 145, sentetic wastewater generated by them in laboratory conditions and studies were performed. The following results were obtained;

In the first experimental study, the decolorization of RO 127 and RY 145 by classic fenton process was investifated. The optimal conditions experimentally determined was found to be initial [pH] = 3, [speed] = 90 rpm, [Fe<sup>2+</sup>] = 25 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 15 mg/L for RO 127 and [pH] = 3, [speed] = 90 rpm, [Fe<sup>+2</sup>] = 20 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 20 mg/L for RY 145. Under the optimal conitions, 90 % and 89 % by fenton process.

The second study, the decolorization of RO 127 and RY 145 by modified – fenton process (Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) was investigated. The optimal conditions experimentally determined was found to be initial [pH] = 3.5, [speed] = 200 rpm, [Fe<sup>0</sup>] = 80 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 20 mg/L for RO 127 and [pH] = 4, [Speed] = 200 rpm, [Fe<sup>0</sup>] = 60 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 20 mg/L for

RY 145. Under the optimal conditions, 92 % and 80 % decolorization was achieved after 60 min of reaction for RO 127 and RY 145.

The third study, the decolorization of RO 127 and RY 145 by sono-fenton process was investigated. Sono-fenton process which is the combination of fenton process with ultrasound was performed indirectly in ultrasonic water bath 35 kHz frequency and 120 watt ultrasonic power. The optimal conditions for fenton process were determined as [pH] = 3, [Fe<sup>+2</sup>] = 25 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5 mg/L for RO 127 and [pH] = 3, [Fe<sup>+2</sup>] = 25 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mg/L for RY 145. The color removal efficiency was obtained as 92 % and 93 % by sono-fenton process.

**Keywords:** Fenton process; iron; Rifafix; sonofenton; color removal; textile industry wastewater.

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada öncelikle bana üstün tecrübe ve bilgisiyle ışık tutan çalışmalarım sırasında bilgi ve hoşgörüsü ile yanımda olan, benden her konuda desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR'e saygılarımı sunarım.

Laboratuar ve literatür çalışmaları sırasında bana her konuda yardımcı olan ve destek veren değerli hocam Arş. Gör. Serkan ŞAHİNKAYA'ya ve ayrıca literatür taramalarım yardımcı olan sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. Dünyamin GÜÇLÜ ve Uzm. Erkan KALIPÇI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve ilgilerini benden hiç esirgemeyen; bütün öğrenim hayatım boyunca özellikle yüksek lisans eğitimimde tez yazımım sırasında desteklerini daima hissettiğim çok kıymetli ve saygıdeğer aileme de çok teşekkür ediyorum.

Muhammed Kamil ÖDEN

Çevre Mühendisi

Konya, 2010

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	I
<b>ABSTRACT</b> .....	II
<b>ÖNSÖZ</b> .....	V
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	VI
<b>SİMGELER</b> .....	VIII
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	IX
<b>ÇİZELGELER LİSTESİ</b> .....	XII
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	2
2.1 Tekstil ve Tekstil Boyar Maddeleri.....	2
2.2 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Özellikleri.....	6
2.3 Tekstil Endüstrisi Çevresel Etkileri.....	8
2.4 Boyar Madde İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri.....	14
2.4.1 Fiziksel Arıtma.....	14
2.4.2 Biyolojik Arıtma.....	15
2.4.3 Kimyasal Arıtma.....	16
2.4.4 Adsorpsiyon.....	17
2.4.5 Kimyasal Oksidasyon ve Redüksiyon.....	18
2.4.6 Membran Sistemleri.....	18
2.4.7 İleri Oksidasyon Sistemleri .....	19
2.4.8 Fenton Prosesi.....	24
2.4.9 Ozonlama.....	26
2.5 Literatürde Fenton Prosesi ile Yapılmış Çalışma Örnekleri.....	27
<b>3. MATERYAL METOD</b> .....	30



3.1 Numune ve Kullanılan Malzeme .....	30
3.2 Numune ve Çözeltilerin Hazırlanması.....	32
3.3 Analiz Metodları.....	33
<b>4. DENEY SONUÇLARI.....</b>	<b>36</b>
4.1 Sentetik Atıksu.....	38
4.2 Optimizasyon süreci.....	38
4.2.1 pH Optimizasyonu için Yapılan Çalışmalar.....	39
4.2.2 Hız Optimizasyonu İçin Yapılan Çalışmalar.....	42
4.2.3 Fe <sup>+2</sup> / Fe <sup>0</sup> Optimizasyonu İçin Yapılan Çalışmalar.....	45
4.2.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Optimizasyonu İçin Yapılan Çalışmalar.....	47
<b>5. KİNETİK ÇALIŞMA.....</b>	<b>51</b>
<b>6. TARTIŞMA SONUÇ.....</b>	<b>56</b>
<b>7. KAYNAKLAR .....</b>	<b>59</b>

## SİMGELER

AKM	: Askıda Katı Madde
AKR	: Ardışık Kesikli Reaktör
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
°C	: Santigrat derece
cm	: Santimetre
DAS	: Demir amonyum sülfat
dk	: Dakika
EF	: Elektro fenton
Fe <sup>0</sup>	: Demir Tozu
Fe <sup>+2</sup>	: Demir +2 değerlikli
Fe <sup>+3</sup>	: Demir +3 değerlikli
FeSO <sub>4</sub>	: Demir sülfat
FSR	: Fenton çamuru yeniden işleme
g	: Gram
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sülfürikasit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen peroksit
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub>	: Potasyum dikromat
Kg	: Kilogram
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
kWh	: Kilowatt saat
L	: Litre
mg	: Miligram
MnO <sub>4</sub>	: Manganat
NaCl	: Sodyum Klorür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
OH-	: Hidroksil
Ti-P t	: Titanyum-Platin
TKM	: Toplam katı madde
TOK	: Toplam organik karbon
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü ve Yönetmeliği
RO 127	: Rifafix Orange 2RN (C.1. Reactive Orange 127)
RY 145	: Rifafix Yellow 3RN (C.1. Reactive 145)

## ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Küpe Boyarmaddelerinin Kimyasal Yapısı.....	5
Şekil 2.2. Çözünür Küpe Boyarmaddelerinin Kimyasal Yapısı.....	5
Şekil 2.3 Fenton Prosesinin Şematize edilmiş hali.....	22
Şekil 4.1 RO 127 için Kullanılan Kalibrasyon Eğrisi.....	36
Şekil 4.2 RY 145 için Kullanılan Kalibrasyon Eğrisi.....	37
Şekil 4.3 Laboratuvar çalışmaları sonrası numunelerin görüntüsü.....	37
Şekil 4.4 pH Miktarına Bağlı RO 127 için Renk Giderim Verimleri.....	41
Şekil 4.5 pH Miktarına Bağlı RY 145 için Renk Giderim Verimleri.....	41
Şekil 4.6 Hız Miktarına Bağlı RO 127 için Renk Giderim Verimleri.....	43
Şekil 4.7 Hız Miktarına Bağlı RY 145 için Renk Giderim Verimleri.....	44
Şekil 4.8 Fe <sup>+2</sup> Miktarına Bağlı RO 127 için Renk Giderim Verimleri.....	46
Şekil 4.9 Fe <sup>+2</sup> Miktarına Bağlı RO 127 için Renk Giderim Verimleri.....	46
Şekil 4.10 Fe <sup>+2</sup> Miktarına Bağlı RY 145 için Renk Giderim Verimleri.....	47
Şekil 4.11 Fe <sup>0</sup> Miktarına Bağlı RY 145 için Renk Giderim Verimleri.....	48
Şekil 4.12 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Miktarına Bağlı RO 127 için Renk Giderim Verimleri.....	49
Şekil 4.13 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Miktarına Bağlı RY 145 için Renk Giderim Verimleri.....	50
Şekil 5.1 RO 127 Boyasına Ait Kinetik Grafiği.....	52
Şekil 5.2 RY 145 Boyasına Ait Kinetik Grafiği.....	54

## ÇİZELGELER

Çizelge 2.1 Boyama atıksularının karakteristikleri.....	6
Çizelge 2.2 Tekstil Liflerinin Boyanmasında Kullanılan Boyarmaddeler.....	7
Çizelge 2.3 Tekstil Üretim Prosesinde çevresel etkileri .....	13
Çizelge 2.4 Tekstil Sektörü Proseslerinin Atıksu Miktarları .....	14
Çizelge 2.5 Fenton Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları.....	22
Çizelge 4.1 Klasik Fenton – Modifiye Fenton ve Ultrases/Fenton Prosesleri ile pH Optimizasyonu.....	40
Çizelge 4.2 Klasik Fenton – Modifiye Fenton ve Ultrases/Fenton Prosesleri ile Hız Optimizasyonu.....	43
Çizelge 4.3 Klasik Fenton – Modifiye Fenton ve Ultrases/Fenton Prosesleri ile $Fe^{+2} / Fe^0$ Optimizasyonu.....	45
Çizelge 4.4 Klasik Fenton – Modifiye Fenton ve Ultrases/Fenton Prosesleri ile $H_2O_2$ Optimizasyonu.....	49
Çizelge 5.1 Reaksiyon Dereceleri ve Reaksiyon Eşitlikleri.....	51
Çizelge 5.2 RO 127’te Ait Proseslere Göre b, m ve $r^2$ Değerleri.....	53
Çizelge 5.3 RY 145’te Ait Proseslere Göre b, m ve $r^2$ Değerleri.....	55

## 1. GİRİŞ

Tekstil, hayvansal veya bitkisel ürünler olan lifli yapıların kullanılması neticesinde oluşan ürünler bütünüdür. Giydiğimiz ve dekorasyon amaçlı kullandığımız birçok ürünü de kapsayan, imalatı mümkün olan bir sektördür. Kullanılması tasarlanan ham olarak elde edilen pamuk, keten, jut, sisal vb. bitkilerden, ipek, yün veya kıl ise hayvandan elde edilen materyallerin belirlenmiş olan proseslerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilen ürünün ve bunu gerçekleştiren sektörün ismi olarak tanımlanabilmektedir.

Tekstil endüstrisi çok çeşitli ve önemli katı, sıvı ve gaz atıkları oluşturmasının yanı sıra dünyadaki çok sayıdaki ülkenin ekonomisine katkı sağlamaktadır (Fongsatitkul ve ark., 2004 ).

Sentetik boyalar tekstil, boya, kâğıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde dünyada 100.000 'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Tekstil atıksuları yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atıksular olarak tanımlanmaktadır. Renkli atıksuların doğrudan alıcı ortalama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda zehirli ve kanser yapıcı aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır (Demirci 2007). Tekstil endüstrisi atıksuları, proseste kullanılan çok değişik yapıdaki boyalar, yüzey aktif maddeler ve tekstil yardımcı maddelerine bağlı olarak başta yüksek organik madde (KOİ) ile renk parametreleri olmak üzere çok değişik kirleticileri içermektedirler (Grau, 1992 ).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1 Tekstil ve Tekstil Boyarmaddeleri

İnsanoğlunun ihtiyaçlarını ve seçimlerini dikkate alan, tekstil sektörü ürün üreticileri bunu gerçekleştirebilmek için de sektörde üretilen mamullerin farklı kesimler tarafından kabul görmesi için, ürünler içerisinde de farklı renk, ton ve şekiller kullanmaktadır. Bu çeşitliliği sağlayabilmek için ise çeşitli boyar maddeler kullanmaktadır. Azo boya içeren tekstil atıksuları alıcı ortamda toksik etkiye neden olabilmektedir (Chung ve Stevens, 1993). Bu nedenle tekstil endüstri atıksuları hem tehlikeli görülmekte hemde tahmin edildiği üzere tekstil ürünlerindeki farklılıktan dolayı aşağıdaki bahsedilmiş olan boyar madde farklılığı ile doğru orantılıdır.

*Direct Boyarmaddeler* : Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapıları bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler, önceden bir işlem yapılmadan boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide hem anyonik hem de katyonik iyon şeklinde bulunurlar (Şenel, 2006)

*Reaktif Boyarmaddeler* :Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılır. Kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerinde kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülünün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli

grup yanında, bir reaktif bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir (Şenel, 2006).

*Kükürt boyarmaddeleri:* Kükürt boyarmaddeleri, pamuğu özellikle siyah, kahverengi, zeytin yeşili, haki, lacivert gibi koyu renklere boyayabilen çok ucuz boyarmaddelerdir. Bunlar, fiyatlarının aynı renk şiddetini veren diğer boyarmadde sınıflarına oranla %70–90 daha düşük ve renk tonlarının çoğunlukla cansız olması nedeniyle ucuz materyalin boyanmasında kullanılırlar. Bu sınıf boyarmaddelerin karakteristik özellikleri, moleküllerinde kükürt bağları içermeleridir. Kükürdün moleküldeki durumuna göre; kükürt boyarmaddeleri, leuko kükürt boyarmaddeleri ve çözünür kükürt boyarmaddeleri olarak üçe ayrılırlar (Demirci, 2007). Kükürt boyarmaddeleri suda çözünmezler (Tutak, 2006).

*Naftol as boyarmaddeleri:* Azoik boyarmaddeler adı da verilen bu sınıf, başlıca pamuk kısmen de ipek, asetat ipeği, naylon ve polyester elyafın boyanmasına yarar. Sulu ortamda boyama yapılabilmesi için moleküle  $-SO_3H$ ,  $-COOH$  gibi çözünürlüştürücü gruplar süstitüve (benzen molekül sınıfı) edilmiştir. Molekülde bu gibi hidrofil grupların bulunması, yıkama haslıklarının düşmesine neden olur (Demirci, 2007).

*Ingrain boyarmaddeleri:* Ingrain boyarmaddeleri, doğru bir tanımlama gerekirse, boyarmadde karakterinde olmayan komponentlerden elyaf üzerine oluşturulan boyarmaddelerdir. Bu tanıma göre azoik, oksidasyon ve ftalosiyanın boyarmaddeleri bu gruba girer. Ftalosiyanın boyarmaddeleri renklerinin parlak, haslıklarının yüksek olmasıyla dikkati çekerler. Yaş haslıkları, en iyi küpe boyarmaddelerinkine aynı, ışık ve sürtünme haslıkları çok iyidir. Bunların yalnız mavi ve yeşil renkli üyeleri vardır. Başlangıç maddelerine göre alcian boyarmaddeleri (ICI) ve fitalojen boyarmaddeleri (FBy) olmak üzere iki gruba ayrılırlar (Özcan, 1978).

*Oksidasyon Boyarmaddeleri:* Oksidasyon boyarmaddeleri, aromatik aminlerin oksidasyonu ile elyaf üzerinde oluşturulan boyarmaddelerdir. Bu sınıfın ilk ve en önemli üyesi anilin siyahıdır. Anilin siyahının oluşturulması için materyal, suda çözünebilir bir anilin tuzu ile emprenye (vakum, emdirme) edildikten sonra, bu tuz oksitlenir. Anilin tuzu yükseltgen madde ve katalizör karışımı ile birlikte uygulanabilir. Kullanılan anilin tuzları hidroklorür, sülfid, nitrat, ferrosiyaniür,

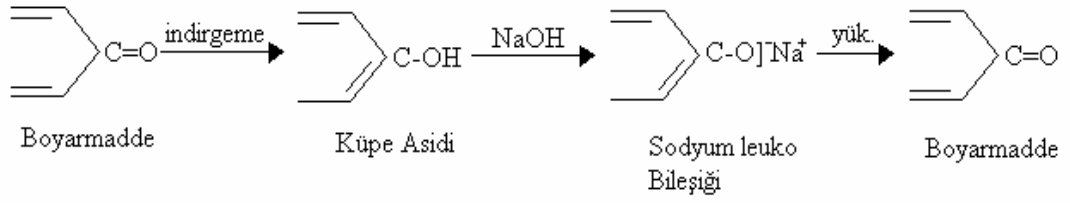
tartarat, laktat veya glikolat; yükseltgen maddeler ise sodyum klorat ve dikromattır (Demirci, 2007).

*Pigment Boyarmaddeleri:* Tekstil materyalinin renklendirilmesinde organik ve anorganik pigmentler de kullanılır. Bunlar suda çözünmediklerinden elyaf ile aralarında afinite söz konusu değildir. Kimyasal bağ ve koloidal adsorpsiyon yapamazlar. Bu nedenle klasik anlamda bir boyama meydana getiremezler. Pigment boyarmadde olarak suda çözünmeyen azoik boyarmaddeler, küpe boyarmaddeleri, anilin siyahı, fetalosiyanınlar kullanılır. Azoik pigmentlerin çoğu, elyaf üzerinde oluşturulanlarla aynıdır (Demirci, 2007).

*Bazik Boyarmaddeler:* Bazik boyarmaddeler çözünürleştirici grubu bulunmayan organik bazlardır. Ancak tuzları şeklinde iken suda çözünebilirler. Baz halinde gıda maddelerinin, mumların ve ayakkabı cilalarının renklendirilmesinde kullanılırlar. Tekstil boyacılığında kullanılanlar klorür veya asetat tuzu şeklindedir. Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerindeki ışık ve yıkama haslıkları çok düşüktür. Bugün reaktif boyarmaddelerle pamuk üzerinde fevkalade parlak renkler elde edilebildiğinden, bazik boyarmaddeler pamuk boyacılığında önemini kaybetmiştir ( Özcan, 1978).

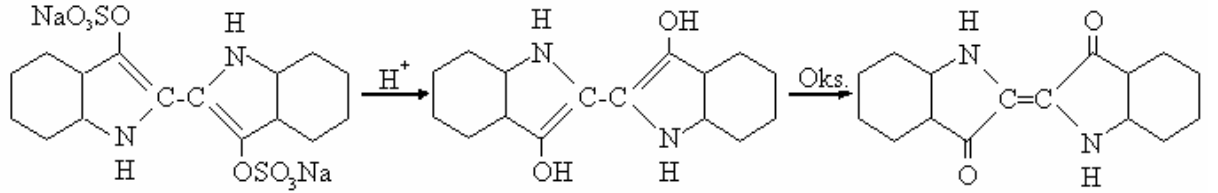
*Küpe boyarmaddeleri:* Küpe boyarmaddeleri başlıca selülozik ve kısmen de protein elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan boyarmaddeler olup, bazı doğal kökenli üyeleri çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Örneğin doğal indigo, sentetik indigonun kullanılmasından 5000 yıl önce Hindistan' da yetişen bir bitki olan *indigofera*'dan elde edilmekte ve boyacılıkta kullanılmaktaydı. Küpe boyarmaddeleri moleküllerinde halkaya bağlı ve halka elektronlarıyla konjuge durumunda olan en az iki oksijen atomu içeren suda çözünmeyen ve renkli bileşiklerdir. Alkali ortamda bir indirgenle muamele edildiklerinde bu oksijenler, kolaylıkla fenolat şekline dönüşerek molekülün suda çözünmesini sağlarlar. Bu işleme küpeleme, meydana gelen ürüne de küpe veya sodyum leuko bileşiği denir. Leuko bileşiklerinin de direkt boyarmaddeler gibi selülozik elyafa karşı substantivitesi yüksektir (Özcan, 1978)





**Şekil 2.1.** Küpe Boyarmaddelerinin Kimyasal Yapısı.

*Çözünür küpe boyarmaddeleri:* 1921 yılında Bader ve Sünder tarafından keşfedilen çözünür küpe boyarmaddeler, indigo ve antrakinon boyarmaddelerin leuko bileşiklerinin sülfürik asitle meydana getirdikleri mono esterlerin mono sodyum tuzlarıdır. Sudaki çözünürlüklerinin yüksek oluşuyla küpe boyarmaddelerinden ayrılırlar. Elyaf içlerine diffüze edildikten sonra boyarmadde pigmentine dönüştürülürler (Özcan, 1978).



**Şekil 2.2.** Çözünür Küpe Boyarmaddelerinin Kimyasal Yapısı.

## 2.2. Tekstil Endüstrisi Atık sularının Özellikleri

Tekstil endüstrisi, insanların gıda temininden sonra en önemli ihtiyaçlarından biri olan giyeceklerin üretildiği sektördür. Tekstil, Türkiye'nin en önemli sektörlerinden biridir ve atık üretiminin en fazla olduğu sektörlerden önde gelenidir (Gönüllü 2004). Bu endüstri dalında çok çeşitli üretim prosesleri vardır. Bu nedenle birim atıksu miktarı, atıksuda bulunan kirletici tür ve konsantrasyonları farklılık göstermektedir (Ölmez ve ark.,200). Tablo 2.1. boyama atıksularının karakteristiklerini göstermektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

**Çizelge 2.1** Boyama atıksularının karakteristikleri( Başbuğ, 2008,)

BOYA TÜRÜ	ELYAF ÇEŞİDİ	RENK ADMI	BOİ, mg/l	TOK mg/l	AKM mg/l	ÇKM, mg/l	PH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers, yüksek sic.' ta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

Tekstil atıksularının ortak özellikleri; yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (yüksek KOI), yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (yüksek BOI), yüksek sıcaklık,

yüksek pH (2-12), askıda katı maddeler ve çeşitli boyaların neden olduğu renktir (Demir ve ark., 2000). Mesela Fenton prosesi uygulamasında optimum sıcaklık 30<sup>0</sup> C olması beklenir (Gogate ve Pandit, 2003). Tekstil atıksularındaki önemli kirleticiler, temel olarak organikler, renk, toksik maddeler, inhibitör bileşikler, yüzey aktif maddeler, klorlu bileşikler (AOX), pH ve tuzların yanı sıra boyarmaddelerdir (Sandhya ve Swaminathan, 2006).

Tekstil endüstrisinde ürünlerin her kg'ı başına yaklaşık olarak 40–65 l atıksu meydana gelmektedir (Manu ve Chaudhari, 2002). Tekstil endüstrisinde gerek oluşum miktarı gerekse içerdiği kirleticiler bakımından önem taşıyan atıksuların büyük bir çoğunluğu, boyama işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Boyama işlemleri sonucu oluşan atıksuların en karakteristik kirletici parametrelerinden biri renk olup, bu tür atıksularda çözünmüş ve koloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı söz konusu işlemlerde kullanılan boyar maddelerdir (Ölmez ve ark., 2006).

Dünya çapında yılda 7\*10<sup>5</sup> ton, yaklaşık 100.000 farklı ticari boya ve pigment üretilir (Sponza ve Atalay, 2000; Kaykıoğlu ve Debik, 2006; Gomez ve ark., 2007). Boyalar, anyonik (direkt, asit ve reaktif boyalar), katyonik (bazik boyalar) ve non-iyonik (dispers boyalar) olarak sınıflandırılabilir (Hameed ve ark., 2007). Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler Çizelge 2.2.' de görülmektedir (Kurtoğlu ve Şenol, 2004).

**Çizelge 2.2** Tekstil Liflerinin Boyanmasında Kullanılan Boyarmaddeler

<b>LİF TÜRÜ</b>	<b>KULLANILAN BOYARMADDE</b>
Yün, İpek	Asidik BM, Bazik BM, Reaktif BM, Metal-Kompleks BM
Pamuk, Keten, Viskoz	Direkt BM, Reaktif BM, Küpe BM, Kükürt BM
Poliamid	Dispers BM, Asidik BM
Poliakrilonitril	Dispers BM, Asidik BM
Polyester	Dispers BM

Boyalar kimyasal yapılarına veya tekstil elyafa uygulanmalarına göre, yani boyama özelliklerine ve diğer renklendirme amaçlarına göre sınıflandırılabilir. Boyarmaddeler boyayabildikleri elyaf türüne göre de son yıllarda sınıflandırılabilirler. Kimyasal yapılarına göre en önemli boyarmaddeler içerdikleri nitrozo, nitro, monoazo, disazo, kinolin, azin, oksazin, antrakinin ve ftalosiyanın gibi gruplara göre değerlendirilmektedirler. Boyama özelliklerine göre ise Direkt, Küpe, Reaktif ve Dispers gibi başlıklar altında toplanabilmektedir.

Boyalar boyayabildikleri elyaf türüne göre de sınıflandırılabilirler. Bu tür sınıflamaya göre boyalar 3 başlık altında toplanabilir. Selüloz esaslı, protein esaslı ve sentetik esaslı elyaf boyamada kullanılan boyalar olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilirler (Akkurt ve ark., 2005).

### **2.3. Tekstil Endüstrisinin Çevresel Etkileri**

Tekstil endüstrisi, doğal ve sentetik iplikleri eğirme, örme ve dokuma; tekstil ürünleri son işlemleri ve dikim gibi prosesleri içermektedir. Bu endüstrinin kullandığı materyaller, evsel, endüstriyel ve ticari pazarlar için iplik, kumaş ve son kullanıcılar için yapılan ürünlerden oluşmaktadır. Tekstil üretiminde kullanılan 3 ana tip iplik bulunmaktadır.

- Hayvansal bazlı iplikler, yün ve ipek gibi.
- Bitkisel bazlı iplikler, pamuk ve keten gibi.
- Sentetik iplikler, naylon ve akrilik gibi

Bu iplikler dayanıklılık, büzülme ve renk tutmayı içeren fiziksel özellikler aralığına sahiptir ve çeşitli ürünler üretmek için gerekli performansın sağlanmasında bu ipliklerden her biri tek olarak ya da iplik karışımları çeşitli aşamalardan geçerek, kullanılmaktadır. İplik hazırlamadan dokumaya, dokumadan giysilik eşya üretimine kadar çeşitli prosesleri içeren tekstil sektöründe yaygın olan çevresel etkiler bulunmaktadır. Genelde düşük maliyetli önlemlerle bu etkiler azaltılabilir ve maliyetten tasarruf sağlanabilir. Atıksularda çok çeşitli bileşikler bulunabildiğinden

alıcı sulardaki etkileri farklı olabilmektedir. Alkoller ve doymuş karboksilik asitler biyolojik olarak yükseltgenebildiklerinden alıcı sulardaki çözülmüş oksijenin tükenmesine yol açarlar. Alkoller de dahil olmak üzere çeşitli organik bileşikler biyokimyasal ayrışma süreçlerine etki ederler. Bazı bileşikler 2,5 mg/L derişimde mikroorganizmalara karşı toksik olmadıkları halde, ikisi ya da üçü bir arada bulunduğunda biyolojik ayrışmayı tamamen engelleyebilmektedir (Hararcı, 2005)

*Su kullanımı ve çıktı oluşumu:* Tekstil endüstrisinde, yapağı ve ipliklerin yıkanması, ağartma, boyama ve son ürünlerin yıkanması gibi işlemlerin başından sonuna kadar yüksek hacimlerde su kullanılmaktadır. Ayrıca, tekstil fabrikalarında daha düşük maliyetli olan nehir, göl ve kuyu sularının da ek kaynak olarak kullanımı yaygındır. Başlangıçta kullanılan büyük miktarlardaki suyun az bir kısmı üründe yer almakta ve sonuçta üründe kullanılmayan kısım çıktı olarak büyük hacimde oluşmaktadır. Materyallerin proseslerin başlangıcında ve proses adımlarında içerik ve etkileşimlerine bağlı olarak, çıktıların çeşitleri de kirlenmektedir. Tekstil endüstrisinde suyun kullanıldığı başlıca ıslak prosesleri inceleyecek olursak;

*Yıkama:* Ham elyaflar yıkanır ve böylece daha fazla işlenmenin ve boyama sırasında boyarmaddenin lifler tarafından flotteden çekilip alınmasının geliştirilmesi için kumaşın ıslanma kabiliyeti gelişir. Yıkama, banyolarda uygulanabilir ve pamuğun yıkanmasında kaynama noktasına yakın, kahverengi ve kostik bir çıkış oluşturmak için çoğunlukla yüksek sıcaklıktaki (genelde 90°C'nin üstünde) çözeltilerde sodyum hidroksit kullanılır. Pestisit gibi, atıksu çıkışlarında problem yaratan maddelerin giderilebilmesi için, yün yapağılarında kirlilik gidermenin sağlanmasında yıkama yapılır. Permetrin (permethrin) güveye karşı yaygın olarak kullanılan maddelerden birisidir. Belediye atıksu arıtma tesisleri için inhibe edici özelliğe sahip bu madde atıksu deşarj noktasında kirletici madde olarak yer alabilir. Çürüme, güve ve neme karşı olan maddeler ayrıca gri kumaşlardan yıkanabilir. PCP içeren bu maddeler, suda kirlilik yaratır ve biyoakümülyasyona sebep olur. Biyosit olarak adlandırılabilir olan bu maddeler biyolojik atıksu arıtma sistemleri tarafından kolaylıkla giderilemez (Hararcı, 2005)

*Haşıl sökme:* Dokumanın ardından kumaştan haşılların giderilmesidir. Haşıl dokuma tezgahlarında dokuma esnasında aşınmaya karşı korunma ve iplikten kılların

azaltılması için ipliğe eklenen kimyasallara verilen addır. Genelde haşılama maddeleri, nişasta, nişasta eter, polivinil alkol ve poliakrilik içermektedir. Haşıl giderme prosesinin özelliği kullanılan haşıla bağlıdır, ama genelde bu prosesin çıkış suları yüksek sıcaklıktadır ve organik madde konsantrasyonu yüksektir.

*Ağartma:* Ağartma işleminin birinci derecede amacı pamuğa arzu edilmeyen esmerliği veren renkli safsızlıkları (boyar maddeleri) gidermektedir. Pamuğun ağartılmasında oksidatif ağartma maddeleri kullanılır. Bu tür maddelerle çalışıldığında, ağartma olayı atomik oksijen açığa çıkması ile başlar. Oksidatif ağartma maddelerinin en önemlileri hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit ve sodyumklorittir.

*Merserizasyon:* Malzeme özelliklerinin geliştirilmesi için pamuklu iplik veya kumaşların işlenmesidir. Pamuklu iplik düşük sıcaklıklarda (15°C) sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve daha sonra alkalinitesinin giderilmesi için çalkalanır. Kumaş ise bu proste yıkanır ve sülfirik veya hidroklorik asit kullanımıyla nötralize edilir. Böylece çıkış suyunda aşırı deşarj önlenir.

Merserizasyonun amaçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- Kumaş yüzeyinde bir parlaklık elde etme
- Boyutsal stabilite
- Daha yüksek mukavemet
- Selüloz liflerinin muntazam şekilde şişmesi
- İç yüzeydeki artış nedeniyle daha iyi boya alma
- Olgunlaşmamış ve " Ölü " pamukta boya absorblama kabiliyetini artırma

*Boyama:* Kumaş veya ipliğe gerekli renklerin verilmesi için bu proses uygulanır. Boyama genellikle sıcak boya çözeltilerinde uygulanır. Boyamayı izleyen proseslerde daima bazı boyar maddeler erimiş halde kalacak ve bunlar çıkış suyunda yer alacaktır. Bu proste kullanılan ve ürüne karışmamış boyanın oranı % 40 seviyelerinde olacak kadar yüksek olabilir. Fakat bu oran proste gerçekleştirilecek denemeler ve dikkatli uygulamalarla % 5 seviyelerine çekilebilir. Böylece hem maliyetten tasarruf sağlanır hem de çevresel etki azaltılabilir. Daha kolay olan boyaların bir kısmı arıtma çıkışları tarafından giderilebilir, ama diğerlerinin özellikle modern reaktif boya içerenlerin giderilmesi oldukça zor olabilir ve bunlar biyolojik arıtmadan sonra bile devam edip, alıcı su ortamına deşarjda renkli bir su çıkışıyla

sonuçlanabilir. Ayrıca kükürt bazlı bileşen içeren boyalar, biyolojik arıtma prosesleri için problemlere sebep olabilirler ve çıkış suyunda koku oluştururlar. Yünler için kullanılan boyalar, özellikle krom gibi ağır metaller içerebilir. Çıkışlarda yüksek seviyelerde krom yeni kimyasal proses aracılığıyla azaltılabilir, ama birçok yün için kullanılan boyalarda hala problem bulunmaktadır ve bunların çıkış değerleri sorun yaratmaktadır (Hararcı, 2005).

*Ramözde kurutma:* Boyama prosesi sırasında tezgâhtaki bazı büzülme veya deformasyonları germek ve düzeltmek için boyanmış kumaşlarda bazen yerine getirilir. Bu, kumaşın çözgüsü boyunca gerilimin uygulandığı ve sıcaklığın ramöz tarafından korunduğu sırada kumaşın atkı boyunca gerilmesiyle ramözde gerçekleşir.

*Enerji tüketimi:* Tekstil endüstrisinde hem miktar hem de enerji kaynaklarına bakıldığında prosten prosese bir çeşitlilik vardır. Motor ve pompalarda için elektrik, gaz ve benzin kullanılır ve sıvılar proses pişirme kazanlarını ısıtmak için buhar üretimi amacıyla kullanılır. Buhar ve gaz ısıtma sistemleri ve bazı durumlarda yüksek frekanslı ısıtma sistemleri, iplik ve kumaşların kurutulması amacıyla kullanılır. Tekrar kullanım için (ama bu ısı büyük miktarlarda ısı içermelidir) kirli olan çıkışlardan ısının geri kazanılmasıyla enerji tasarrufu sağlanabilir. Basit ısıtma sistemi değişiklikleriyle bu yapılabilir. Yatırım maliyetlerinin geri ödeme süresi kısadır, bu süre genelde 2 yıldan daha azdır.

*Solvent emisyonları:* Bazı tekstil finisaj işlemleri suya karşı dayanıklı kaplama yapılması işlemlerini içerir. Bu işlemde genelde tekstil materyalinin üzerine plastik veya poliüretan konur. Bu kaplama geleneksel olarak solvent bazlı olarak yapılmaktadır ve solventler sürekli kurutma fırınlarında buhar olarak ortaya çıkmaktadır. Kullanılan birçok solvent genelde uçucu organik bileşikler (VOC'ler) olarak sınıflandırılmaktadır. Atmosferde kirlilik problemlerine neden olabilen VOC'ler örneğin güneşli günlerde smog olarak adlandırılan yapay sis oluşumuna katkıda bulunabilirler. Smog insan sağlığını, tarım ürünlerini ve bina malzemelerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu etkilerin ve yönetmeliklerin kabulünde, apre işlemlerinde bazı işletmeler gerek solventle yüklü hava akımlarının yakılarak temizlenmesinde kullanılan yakma sistemleri ve/veya tesisleri gibi ekipmanların kullanımının azaltılmasıyla gerekse alternatif olarak daha az solvent içeren ve/veya

su bazlı kaplama maddelerinin kullanımıyla çevreye daha az olumsuz etkiye sahip olan maddelerin kullanımına başlamışlardır.

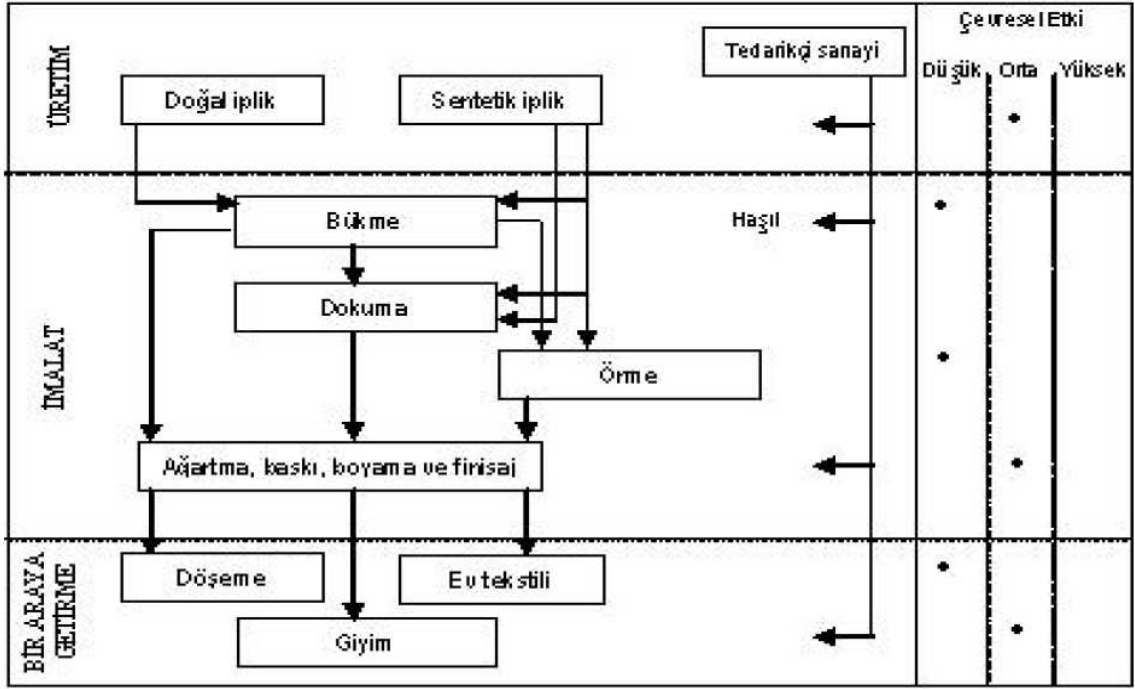
*Tehlikeli malzemeler:* Tekstil endüstrisinde kullanılan potansiyel tehlikeli malzemeler krom içeren boyalar, güve, nem ve çürümeye karşı dayanıklı olan maddeler ve pestisidlerdir. Ayrıca bunlara ek olarak yanmayı güçleştiren malzemeler de bulunmaktadır. Genelde organofosfor bileşikler veya antimuan vb. metal içeren organometalik kimyasallar hava emisyonları oluşturabilir. Çekme işlemlerine karşı dayanıklı malzemeler ile reçine bazlı malzemeler de hava ve su için potansiyel kirlilik yaratan maddelerdir.

*Katı atıklar:* Boyama veya işleme sırasında oluşan zararlardan dolayı kesme, kalıplama veya diğer özel malzemelerden meydana gelen çok sayıda katı atık meydana gelmektedir. Ayrıca kullanım ve depolama esnasında da çeşitli ambalaj ve kullanım malzemelerinden de kâğıt, plastik, bobin, kimyasal ambalaj kutuları gibi atıklar oluşmaktadır. Aşağıda verilen üretim ve kontrol uygulamalarıyla emisyon oluşumları azaltılabilir ya da önlenabilir.

- Daha az çözülebilir sürfektanlar (yıkama işlemlerinde) ve büküm yağı kullanımının önlenmesi.
- Sentetikler için transfer baskı kullanımının dikkate alınması. Mümkün olan yerlerde su bazlı baskı pastasının kullanımı.
- Dolgu boya kullanımının dikkate alınması.
- Makul yerlerde, boya teknesinde boyama yerine püskürtme yöntemiyle boyanması.
- Benzidin bazlı azo boyalar ile kadmiyum ve diğer ağır metalleri içeren boyarmadde kullanımının önlenmesi.
- Klor bazlı boyaların kullanımından kaçınılması.
- Proseslerde kullanılan kimyasallar ve boya çözeltilerinin geri kazanımı ve tekrar kullanımı.
- Mümkün olan her yerde daha az toksik boya katalizörlerinin kullanılması. Klor içeren katalizör kullanımının önlenmesi.
- Sülfür ve klor bazlı ağartma maddeleri yerine peroksit bazlı olanların kullanımı (Hararcı, 2005).



**Çizelge 2.3** Tekstil Üretim Prosesinde çevresel etkileri ( Hararcı, 2005 )



**Çizelge 2.4** Tekstil Sektörü Proseslerinin Atıksu Miktarları ( Arık, 2005)

	pH	BOI <sub>5</sub> ( mg/L )	KOI ( mg/L )	Askıda Katı Madde	Yağ ve Pres (mg/L)
<b>Haşılama</b>	7 – 9,5	600-2000	1100-3000	---	---
<b>Haşıl Sökme</b>	4 - 8	1600 - 3800	2100-6200	400-6000	100-400
<b>Yıkama</b>	12	600-900	1200-1500	150-250	600-900
<b>Merserizasyon</b>	9 - 12	100-250	150-300	300-400	400-60
<b>Kasarlama</b>	10 -12,5	650-2700	1000-3500	400-700	---
<b>Boyama</b>	6,5 – 12	80-500	200-700	50-100	---
<b>Baskı</b>	6 - 11	100-600	500-800	40-85	---
<b>Bileşik Atıksu</b>	10 - 12	400-1100	1000-2000	400-600	100-300

## 2.4. Boyar Madde İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri

### 2.4.1 Fiziksel Arıtma

Tekstil sektörü atıksularının arıtımında kullanılacak metodun seçiminde arıtma tesisinde önde olması gereken prosesler bu kısımdan oluşmaktadır. Bu arıtma metotlarının temel esası atıksu içerisinde kirletici olarak nitelendirilen malzemelerin fiziksel yöntemlerle ( süzme –bekletme – yüzdürme – ızgaradan geçirme vb.) atıksu içerisinde ayrılmasıdır.

*Dengeleme;* Atıksuyun oluşma miktarı ( pH, Sıcaklık vb.) gün içerisinde farklılıklar göstereceğinden dolayı böyle bir prosese ihtiyaç duyulmaktadır. Dengeleme esasında kendisinden sonra gelen proseslerinde işini kolaylaştırmakta yani gelen atıksu debisini dengelemekte ve homojen olarak dağılmasını sağlamaktadır. Bu prosesin dezavantajlarından olan biri ise, çok büyük dengeleme havuzlarının mevcut olduğu yerlerde çökelme ve kokuşma meydana gelmesidir.

*Izgara;* Tekstil atıksuyunda çok büyük materyaller olmadığı düşünülecek olsada, hammadde olan elyaf ve iplikli katı maddeler olduğunda aşıkardır. Bu prosesin olmaması durumunda ilerideki ünitelerin ve pompanın verimini azaltmakta ve tı kayabilmektedir.

*Flotasyon;* Bu ünite atıksu içerisinde bulunan yüzdürmeye elverişli olan yağ, gres, elyaf ve reçineli maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır.

## 2.4.2 Biyolojik Arıtma

Tekstil atıksuyu içerisinde bulunan boyar maddelerin çeşitliliği ve temel yapı taşları arasındaki kuvvetli bağlardan dolayı ilgili sektör atıksuyu arıtılmasında renk büyük bir problem oluşturmaktadır. Biyolojik arıtma olarak nitelendirdiğimiz kısım ise arıtma denildiğinde birçok sektörün atıksu arıtımında karşımıza çıkan en önemli arıtma kısmı ve yüksek verim anlamına gelmektedir. Bu atıksuyun bileşenlerinin de yüksek çevre dirençleri ise biyolojik arıtmada karşımıza aşılması güç bir problem olarak çıkmaktadır.

Biyolojik arıtma sırasında, atıksuyun içinde bulunan askıdaki kolloidal veya erimiş organik maddeler, bakterilerce parçalanmakta veya besi maddesi olarak tüketilmekte ve çökelebilen biyolojik floklar ile, atıksu içinde kalan veya gaz olarak atmosfere uçan sabit inorganik maddelere dönüşmektedir. Biyolojik arıtma esas itibariyle, tabiatın, organik kirleticileri kendi kendine zaman içinde yok ettiği bioflokülasyon ve mineralizasyon gibi parçalama proseslerinin kontrol edilir bir tesiste hızlandırılmasından ve daha verimli olarak gerçekleştirilmesinden başka bir şey değildir (Arık, 2005).

Genel olarak tekstil atıksularının arıtımında aktif çamur kullanılmakta olup, yakın bir zamana kadar tatmin edici boyutta çalışan bir biyolojik arıtma tesisi kurulamamış ve genel olarak aktif çamur sistemi uygulandığı için de, arıtmadan çıkan sular her zaman renkli olmuştur. Örneğin ICI bununla ilgili pek çok araştırma yapmış olmasına rağmen, özellikle tekstil atıksularının sürekli değişen bileşiminden dolayı bakteriyi canlı tutmak zorlaşmaktadır. Hali hazırdaki sistemler pratik olmaktan çok uzak olup, uygulanmalarında sorunlarla karşılaşmaktadır. Eğer arazi şartları uygunsa aktif çamur sistemi, polimer kullanılarak flokülasyon - koagülasyon yöntemi ile kullanılabilir. Ancak bunun da doğal sonucu olarak ortaya çok fazla miktarda çamur çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu çamurların giderimi de maliyeti artırmaktadır (Demirci, 2007).

### 2.4.3 Kimyasal Arıtma

Tekstil atıksuyu içerisinde bulunan boyar maddeler gibi fiziksel ve biyolojik metotlarla parçalanması veya giderimi zor olan maddelerin, kimyasal metotlarla parçalanıp veya giderimi esasına göre çalışır. Atıksu içerisindeki kirletici maddeler, biyolojik ve fiziksel arıtma metotları ile istenen verimi gerçekleştirememekte doğaya, çevreye veya alıcı ortama daha zararsız hale getirilememektedir. Fakat kimyasal yöntemlerle daha az zararlı hale getirilebilmektedir. Biyolojik ve Fiziksel arıtmanın dezavantajı ise ekstra kimyasal madde ihtiyacı, dozaj istasyonlarının işletme maliyeti ve oluşan çamur miktarıdır.

*Nötralizasyon;* Tekstil atıksuyunun asitli boyama suları yüzünden kuvvetli asidik özellik veya bazik yıkama/mercerizasyon suları yüzünden kuvvetli alkali özellik gösterebildiğinden atıksuyun pH'ının ayarlanması işlemi olarak karşımıza nötralizasyon ünitesi çıkmaktadır.

*Koagülasyon – Floküilasyon;* Bu yöntemle pıhtılaştırma ve yumaklaştırmada denilmektedir, temel esası ise atıksu içerisinde bulunan ve giderilmesi istenen çözülmüş ve askıdaki katı maddelerin koagülant olarak adlandırılan kireç, magnezyum, demir klorür ve demir sülfat vb. gibi kimyasalların ilavesi ile floklar haline getirilerek uzaklaştırılması işlemidir.

Ancak son zamanlarda boyarmaddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır (Hazel, 1995).

#### 2.4.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ilk olarak Lowitz tarafından 1785 yılında gözlemlenmiş ve hemen ardından, şeker arıtımı süresince renk giderim prosesi olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonun asidik, bazik ve disperse boyalar için uygun olduğu fakat direk boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirtilmiştir ( McKay ve ark., 1982).

Atıksu arıtımında kullanılan adsorpsiyon, klasik arıtma yöntemleriyle arıtılması güç olan zehirlilik, koku ve renk kirliliği yaratan kimyasal maddelerin, bu maddeleri tutabilecek yapıda olan katı maddelerin yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutulma işlemidir. Tutma özelliği gösteren katı maddelere “adsorbent” adı verilir. Adsorbent tarafından tutulabilen maddeler ise “adsorbat” olarak adlandırılır. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir.

Fiziksel adsorpsiyon prosesinde adsorplanmış molekülleri adsorbent yüzeyine bağlı tutan Van der Waals kuvvetidir ve tersinir bir olaydır (Göde, 2002). Adsorbent ve çözünen arasındaki çekim kuvvetleri moleküller olduğu zaman, çözücü ve çözünen arasındaki çekim kuvvetinden daha fazla olacağından, çözünen adsorbent yüzeyine adsorplanacaktır. Fiziksel adsorpsiyon prosesinde adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır.

Kimyasal adsorpsiyon prosesinde adsorbatlar, adsorbent yüzeyine kovalent bağla tutunurlar (Göde, 2002). Bu nedenle reaksiyon tek yönlüdür yani tersinmez yapıdadır. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek tabaka kalınlığındadır (Başbuğ, 2008).

#### 2.4.5 Kimyasal Oksidasyon ve Redüksiyon

Atıksu arıtımında kimyasal reaksiyonlar ile, istenmeyen tabiata zararlı birtakım maddelerin bir sonraki arıtım kademesinde anılabilecek hale getirilmesidir. Pamuklu tekstil suyunda bulunabilecek Krom<sup>+6</sup>, fenol gibi maddelerin giderimi için kullanılırlar.

#### 2.4.6 Membran Sistemleri

Membran proseslerinin tekstil sektörünün faaliyetleri sonucunda oluşan atıksuya uygulanması safhasında bu prosesin öncesi yani ön arıtımların gerçekleşmesi veya ilgili sektör atıksuyunun verildiği yüzey suyu yani alıcı ortamın uygulanması safhası mümkündür, yalnız bu aşamada bile çok büyük kirletici yüklerde bile çözüm olarak düşünülmüş olan bu proses istenen verimi veremeyebilmektedir.

Son yirmi yılda geliştirilen membran prosesleri sayesinde kötü kaliteli suların güvenilir, emniyetli ve ekonomik olarak kullanımının mümkün olduğu kanıtlanmıştır. Membran prosesi ile arıtılarak tekrar kullanımı mümkün olan atıksu kaynakları evsel atıksular ve endüstriyel alanlarda kanal ve nehirlerdeki kirlenmiş yüzey sularıdır. Endüstriyel atıksu arıtma tesisleri bu proses için kaynak olabilir fakat gıda içki ve sağlıkla ilgili diğer endüstrilerde membran prosesi çıkışı içilebilir su kalitesine getirilse dahi bu sektörlerde dahi kullanılmaz ( Öztürk ve ark., 2005).

Membran prosesleri birçok sektörün atıksuyunun arıtımı safhasında kullanılmaktadır. Organik veya inorganik kirliliği yüksek düzenli çöp depo alanı sızıntı sularının arıtımında; metal üretiminden kaynaklanan ve çözünür yağ içeren atık suların arıtımında; metal işleme yıkama sularında çözücü-su ve yağ-su karışımlarının arıtımında da membran prosesleri kullanılır. Tekstil endüstrisindeki

ıslak prosesler boya, deterjan ve askıda katı yönünden çok yüksek kalitede ve miktarda su gerektirir. Atıksu arıtma tesisinin çıkış standartlarını sağlaması için konvansiyonel fiziko-kimyasal ve biyolojik arıtma tesisleri kullanılır. Aktif çamur çıkışının UF ve RO proseslerinden geçirildikten sonra tekstil endüstrisinin tüm ıslak proseslerinde kullanılabileceği belirtilmektedir ( Öztürk ve ark., 2005).

#### 2.4.7 İleri Oksidasyon Metotları

Kullanılmış suyun ileri oksidasyon metotları ile arıtımı yapılması ve tekrar kullanılmasını sağlayan proseslerdir. İleri Oksidasyon işlemleri öncesinde arıtma isteyen ünitelerdir, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmalara ihtiyaç duymaktadır. İleri oksidasyon prosesleri ithal ve çok pahalı sistemler olduğundan çok yaygın değildir. Fakat son yıllar araştırmacılar tarafından çok tercih edilir hale gelmiştir.

Renk gideriminde birçok farklı sucül proses önerilmektedir, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal koagülasyon, biyolojik anaerobik/aerobik arıtım ve kimyasal oksidasyon gibi fakat bunların arasında araştırmacılar tarafından son zamanlarda tekstil atıksuyunda renk giderimi için ileri oksidasyon prosesleri önerilmektedir (Sahinkaya ve ark., 2008)

**UV Oksidasyonu:** Ultraviyole ışınlar ile gerçekleştirilen oksidasyon işlemi olarak tanımlanmakta ve öncesinde fiziksel, kimyasal veya biyolojik arıtmaya ihtiyaç duymaktadır.

UV ile oksidasyonda metal tuzları katalizör olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında  $TiO_2$  en etkin ve yaygın olarak kullanılan katalizördür. Dezenfeksiyon amacıyla UV teknolojisinin geliştirilmesi sonucu UV'nin oksidan olarak kullanımı konusundaki araştırmaları artırmış ve bu konuda özellikle diğer oksidanlarla birlikte kullanımı için önemli gelişmeler olmuştur. UV bazı organik maddeleri moleküllerde bağ ayrılması ve serbest radikal oluşumu ile parçalar. Humik asitler seyreltik çözeltilerinde UV ışınımı ile foto oksidasyona uğrar (Tünay, 1996). UV Oksidasyonu

reaksiyonları ile  $H_2O_2$  oluşur ve ortaya çıkan radikaller oksidasyonda etkin rol oynar,  $H_2O_2$  UV ile önemli oksitleyiciliğe yükselir.

**Ultrases Prosesi:** Fenton uygulamaları kullanımı yaygın olduğundan dolayı modifiye sistemleri de mevcuttur. Bunlar Demir Tozu + Fenton, UV + Fenton, Ultrases + Fenton v.b. gibi çalışmalarda mevcuttur.

Ultrases yayıldığı ortamda bir enerji yayan ses dalgaları üretir. Bu büyük enerji, ortam içerisinde çok hızlı bir şekilde gelişen ve patlayan/çöken gaz ve buhar kabarcıkları üretmektedir. Bu olaya “ Akustik Kaviteasyon “ denir ( Petrier ve ark., 1998 ) ve 20 – 100 kHz frekanslarından kolayca oluşur ( Portenlanger, 1999 ). Sıvı ortamda US uygulaması sırasında dört farklı mekanizma gelişir; hidromekanik parçalayıcı kuvvetler, ultrasonik şartlar altında üretilen  $OH^{\bullet}$ ,  $O^{\bullet}$ ,  $N^{\bullet}$  ve  $H^{\bullet}$  radikallerinin oksitleyici etkisi, uçucu hidrofobik maddelerin kabarcıklar içinde termal parçalanması ve uygulama sırasında sıcaklığın artışı ( Wang ve ark., 2005) Akustik kaviteasyon (Ultrases uygulaması) son yıllarda bir ileri oksidasyon prosesi olarak görülmektedir ve çevre mühendisliği alanı ve bazı bilim dallarında araştırma konusu olmaktadır. Ultrases uygulaması farklı su kirleticileri için araştırılmakta ve konu itibariyle yeni olmasından dolayı çevre mühendisliği açısından hali hazırda Ultrasese dayalı bir arıtım prosesi mevcut değildir. Ultrases uygulaması burada fenton prosesinin modifiye hali olarak karşımıza çıkmaktadır. Yani çalışma kapsamında fenton prosesi işleyişine ek olarak sisteme ultrases uygulaması dahil edilerek tekstil atıksuyundaki büyük bir problem olan renk giderimine etkisi ve çalışmayı etkileyen şartların optimizasyonu gerçekleştirilecektir.

**Fenton Prosesi:** Fenton metodu, 1984 yılında H.J.H Fenton tarafından keşfedilmiş metottur.  $Fe^{+2}$  ve hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) arasındaki birim reaksiyonunu açıklamıştır. Zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin ( $OH^{\bullet}$ ) meydana geldiğini belirtmiştir. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptirler. Hidrojen peroksit – ferro iyonu sistemi Fenton reaktifi olarak bilinmektedir. Atıksu arıtma tekniklerinden Fenton prosesi, atıksuda oksitlenebilir maddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Fenton reaksiyonu; KOİ azalmasını, toksisite ve renk giderimi gerçekleştirir.



Fenton metodu uygulanarak yapılan arıtma işlemi şöyledir;

- \* Başlangıçta asidik koşullar sağlanır. Bunun için uygun pH aralığı 2 – 4 arasındadır.
- \* Önce Fe ( II ) tuzları, sonra hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ilave edilerek, hidroksil radikalleri oluşur.
- \* Oksidasyonla organik kimyasallar daha hafif moleküllere dönüşür.
- \* Fe ( II ), Fe ( III ) 'e yükseltgenir.
- \* Reaksiyondan sonra , kireç, sodyum hidroksit veya kostik soda ile nötralizasyon sağlanır. pH = 7 – 8 aralığına getirilir.
- \* 0,5 – 1,5 saat bekleme süresi sonunda çökeltme gerçekleştirilir. Çökeltme sonucu Fenton çamuru oluşur (Özdemir ve ark., 2008).

Bu yöntem, oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin avantajlarına sahip olmakla beraber, sudaki oksijen miktarını da arttırmaktadır. Fenton reaksiyonu iki prosese ayrılabilir. İlk proses düşük pH değerinde (pH=3) başlangıç reaksiyonudur. İkinci proses yüksek pH değerinde (pH=7-8) gerçekleşen koagülasyondur. Fenton prosesi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

Ferro demir ve hidrojen peroksitin redoks reaksiyonları asidik koşullarda daha kararlıdır. Organik maddelerin ve ferro iyonlarının var olduğu bir su ortamına hidrojen peroksit verildiğinde aşağıdaki kompleks reaksiyonlar meydana gelir.



(Walling ve Kato, 1971)

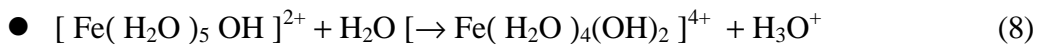
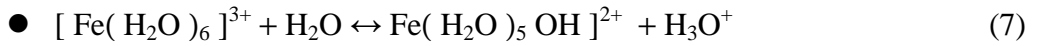
Meydana gelen hidroksil radikalleri RH gibi doymamış organik boya molekülünü parçalayarak boya molekülünün renk kaynağı yapılarını renksiz hale getirir .



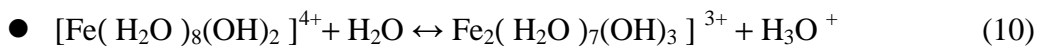
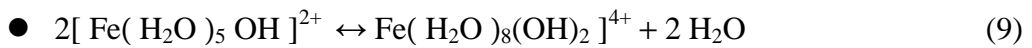
(6) eşitliğini takiben demir iyonları suya verildiği zaman hidroksil iyonları ile ferik hidroksil kompleksleri oluşturur ve koagülasyon reaksiyonları meydana gelir.

Fenton oksidasyon sistemi atıksulardan KOI ve rengin giderilmesinde oldukça etkili bir yöntemdir ( Solmaz, 2007).

### Koagülasyon Reaksiyonları



(7) ve (8) eşitliğinde oluşan kompleksler polimerize olurlar. Düşük pH değerlerinde koagülasyon meydana gelir.

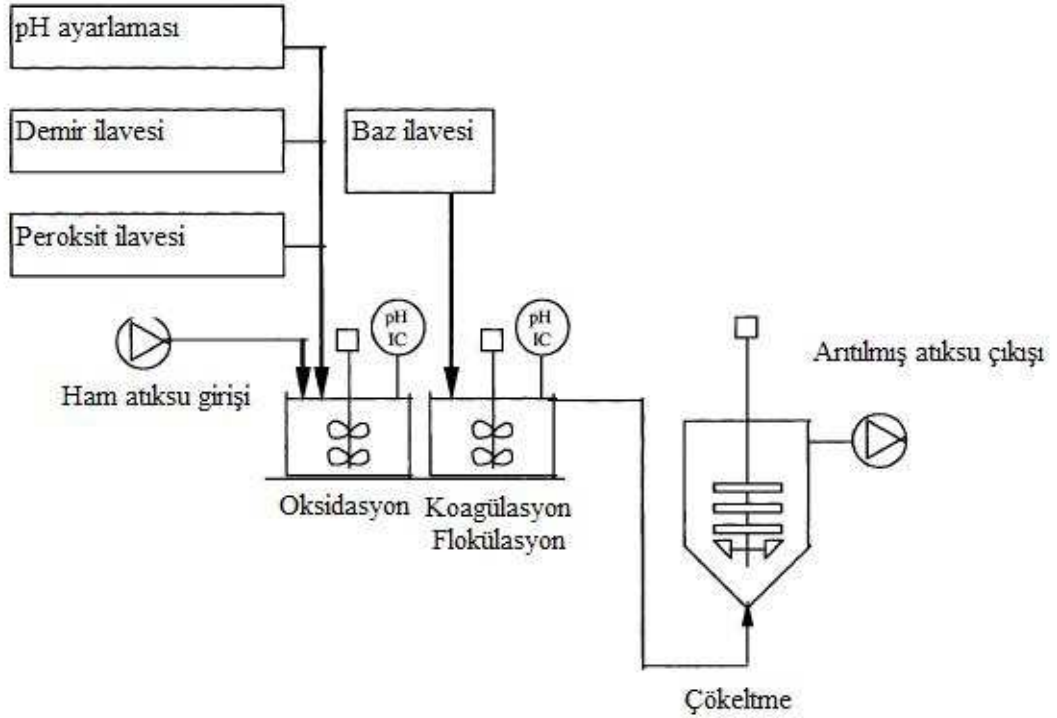


( Lin ve Lo, 1997)

Fenton reaksiyonu sadece KOI, renk ve toksikliğin indirgenmesi açısından avantaj sağlamaktadır. Fakat “Fenton Çamuru” denilen çamurun oluşmasından dolayı problem oluşturmaktadır. Fenton çamuru arıtılan veya rengi giderilen atıksudan kolayca ayrıştırılmakta fakat adsorbe edilen organik maddeler nedeni ile serbestçe boşaltılamamaktadır. Aşağıdaki tabloda fenton metodunun avantajları ve dezavantajları, şekilde ise fenton prosesinin uygulama şekli verilmiştir.

**Çizelge 2.5** Fenton Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Yatırım maliyeti düşüktür	İlave kimyasal ihtiyacı vardır
Sürekli proses	Köpük kontrolü zorluk çıkarabilir
Personel ihtiyacı çok azdır	Korozyona sebep olabilir
Reaksiyona aniden başlar	Özel emniyet gerektiren durumlar olabilir
Düşük hidrolik bekleme süresi	Oluşan çamurun bertaraf maliyeti
Daha az oda ve yer gereksinimi	



**Şekil 2.3** Fenton Prosesinin Şematize edilmiş hali (Gogate ve Pandit, 2004)

## 2.4.8 Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler;

### ❖ pH Etkisi

Fenton prosesi için sulu çözelti içerisinde pH önemli bir parametredir. Asidik koşullarda redoks sistemi ve renk giderme daha iyidir. pH değeri 3,5'ten küçük olduğu zaman, hidrojen peroksit ve  $Fe^{+2}$  daha karardır.  $Fe^{+2}$  iyonları pH 4'den yüksek olduğunda kararsızdır ve kolayca demir hidroksit kompleksleri üretmeye meyilli demir iyonları oluştururlar. Yüksek pH'ta hidrojen peroksit, oksitleme yeteneği azaldığından kararsızdır.  $Fe^{+2}$  iyonları ve hidrojen peroksitin kararsızlığı redoks sistemini ve renk gidermeyi etkiler. pH = 5 – 7 arasında KOİ değeri oldukça artmaktadır. En uygun pH ise yaygın olarak 3 olarak değerlendirilmekte ve uygulamada kabul görmektedir ( Wenkatadri ve Peters, 1993; Tang ve Huang, 1996; Kwon ve ark., 1999; Benitez ve ark., 2001, Sahinkaya ve ark., 2008 )

### ❖ Sıcaklığın Etkisi

Yüksek sıcaklıkta renk giderme düşük sıcaklıktakinden daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık hidrojen peroksitin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır. Eğer reaksiyon sıcaklığı 40 °C ötesinde yükselmesi bekleniyorsa ekzotermik olacağından soğutma gerekecektir. Bu yüzden 40 °C altındaki bir sıcaklık iyi bir seçimdir ( Neshciwat ve Swanson, 2000). Fenton uygulaması için optimum sıcaklık aralığı 20 – 40 °C'dir (Maletzky ve ark., 1998).

### ❖ Demir Sülfat Miktarının Etkisi

Demir Sülfat dozunun artması veya azalması renk giderme veriminde etkilidir. Daha yüksek dozaj, daha iyi etki demektir. Demir Sülfat dozunun artması, redoks reaksiyonunun tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olur ( Lin ve Lo, 1997; Kwon ve ark., 1999; Benitez ve ark., 2001). Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızı artmaktadır. Ancak öyle bir konsantrasyona ulaşır ki bundan sonra ilave edilen demir iyonu verimi artırıcı etkide bulunamaz ( Bali ve ark., 2003).

### ❖ Hidrojen Peroksit Miktarının Etkisi

Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında renk giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür. Arıtılmış suda hidrojen peroksit kalması girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır. Genellikle yüksek miktarda hidrojen peroksitin suda bulunması, yüksek KOİ demektir ve kirliliğin artması demektir ( Lin ve Peng, 1995; Lin ve Lo, 1997; Kwon ve ark., 1999, Lin ve ark., 1999).

### ❖ Demir İyonunun Türünün Etkisi

Ortamda reaksiyon için yeteri kadar organik madde ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bulunması durumunda katalitik dönüşüm zinciri derhal başlar. Reaksiyonları katalizlemek için Fe<sup>+2</sup> veya Fe<sup>+3</sup> tuzlarının olması bu durumda önem arz etmez. Ancak düşük hidrojen peroksit konsantrasyonlarında (örneğin 10-25 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> değerinden küçük) Fe<sup>+2</sup>, nin daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir (Mahiroğlu, 2006).

## ❖ Reaksiyon Zamanının Etkisi

Reaksiyon zamanı atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Reaksiyonun tamamlandığını belirlemek zordur. Genelde reaksiyonun tamamlanabilmesi için, düşük organik içerikli atıksularda 1 saatin altında başarı sağlanırken, çok yüksek organik içerikli atıksularda 10-24 saat gibi yüksek süreler beklenebilmektedir ( Duman, 2006; Montaser ve ark., 2001).

### 2.4. 9 Ozonlama

Ozon normal sıcaklık ve basınçta gaz halindedir. Ozonun suda çözünürlüğü sıcaklığa, ozonun gaz halindeki kısmi basıncına ve pH'a bağlıdır. Ozon kararsız olup kendi kendine bozunma hızı, sıcaklık ve pH'a bağlıdır. Bozunma OH<sup>-</sup> iyonu, O<sub>3</sub>'ün radikal bozunma ürünleri, çözünen organik maddelerin bozunma ürünleri, alkali, geçiş metalleri, metal oksitler ve karbon gibi maddelerin varlığı ile katalizlenir. Paratik olarak doymuş hidrokarbonların ve halojenli alifatik maddeler gibi reaktif olmayan maddelerin tam parçalanması sadece O<sub>3</sub> ile mümkün olmaz. Ozon ses veya ultraviyole gibi harici bir enerji kaynağı ile birlikte kullanıldığında reflaktör (kararlı) maddelerin parçalanmasını sağlar (Öztürk ve ark., 2005).

Ozon uygulaması, yüksek yatırım maliyeti gerektiren ve muhafazası diğer proseslerin gereklerine nazaran ise çok zor olan bir uygulama olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanında uygulama maliyetinin yüksek olmasına bir katkıda tekstil sektöründe çok fazla su kullanımı olduğu düşünüldüğünde uygulanması yüksek maliyet getirdiği göz ardı edilmemesi gerekmektedir.

## 2.5 Literatürde Fenton Prosesi İle Yapılmış Çalışma Örnekleri

Tekstil endüstrisi suları ile yapılan literatürde bir çok yerli ve yabancı çalışma bulunmaktadır. Tekstil endüstrisi genel hatları ile vazgeçilmez bir sektör olarak tanımlarsak oluşan atıksuyu içinde çok kolay arıtılmaz diyebiliriz.

Tekstil boyama endüstrilerinden deşarj edilen atıksular, toplam askıda katı, çözülmüş katılar, yüksek KOİ, sıcaklık, asidite, alkalinite ve diğere çözülebilir maddeler ihtiva ettiklerinden dolayı önemli kirleticilerdir (Correia ve ark., 1994).

Bu çalışmada ise mantar işleme ve hazırlama atıksuyuna ön arıtım olarak fenton reaktifi kullanılarak, kimyasal oksidasyon metodu yardımıyla faydalanmaktadır. Amaçlanan her koşulda da en iyi şartlar, genel değerlendirme ve kinetiğinin neticesinde ise, operasyon neticesinde  $\text{pH} = 3.2$ ,  $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2 : 1/5$ , yaklaşık TOK %66,4, % 87,3 KOİ, % 70,2 BOI<sub>5</sub> olarak belirlenmiştir (Anabela ve ark., 2003).

Fenton çalışmalarından birinde pH değeri 4, atıksu sıcaklığı 35° C ve FeSO<sub>4</sub> ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları sırasıyla 10 mg/L ve 90 mg/L olması durumunda 436 nm için 6,6 m<sup>-1</sup> ( renk giderim verimi % 69 ), 525 nm için 4,5 m<sup>-1</sup> ( renk giderim verimi % 81 ) ve 620 nm için 1,7 m<sup>-1</sup> ( renk giderim verimi % 89) ve KOİ için de 77 mg/L (KOİ giderim verimi % 39) değerlerine ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar sınır değerler civarındaki renk gideriminin 10 mg/L Fe<sup>+2</sup> dozajlarında gerçekleşebileceğini göstermiştir. Bu durumda elde edilen optimum FeSO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mol oranı 0,25/10'dur. Ayrıca fenton prosesinin önemli bir sonucu olan çamur oluşmadığı gözlemlenmiştir. Yukarıdaki sonuçlara göre çalışmada kullanılan atıksuyu fenton prosesi uygulandığında düşük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>+2</sup> dozlarıyla istenen renk giderimine ulaşılmıştır (Gönder ve ark., 2005).

Diğere bir çalışmada ise fenton ve foto-fenton metotları ile indigo boyası üzerinde bir çalışma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, asidik ortamda yani pH 2,8 de oksidasyon oranındaki artışın en yüksek düzeyde olduğunu göstermiştir. İndigo boyama atıksuyundaki en çok tercih edilen Fe<sup>+2</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranı 1/13 olarak belirlenmiştir. Yine bu sistemler, ister UV ışını altında, isterse de solar ışınlama altında yapılıns reaksiyonun ilk dakikaları boyunca önemli bir farklılık olmadığı sonuçlardan görülmektedir. Fenton ve foto-fenton sistemlerinin her ikisinde de KOİ

giderimi TOK gideriminden daha etkilidir. Foto-fenton sisteminde, renk, TOK, KOİ ve AKM verimleri fenton sisteminden daha fazladır. Bu yüzden foto -fenton sistemi tavsiye edilen bir arıtma metodudur ( Demirci, 2007).

Azo Boyası Amido Black 10B'nin sulu çözeltisinin indirgenmesi için, Fenton prosesi araştırılmıştır. Bu çalışmada farklı reaksiyon parametrelerinin etkisi mesela pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu, Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu, sıcaklık ve azo boya Amido Black 10B konsantrasyonu incelenmiştir. Optimum çalışma şartları ve deney sonucunda bulunan yargı, 60 dakikalık uygulama şartlarında, 25 ° C'ta, pH=3.5, , Fe<sup>+2</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1/20, optimum koşullar altında azo boya Amino Black 10B'nin % 99.25 bozulma indirgeme verimi elde edilmiştir ( Sun ve ark., 2006).

Çalışmada, Remazol Turkuaz mavisi boyar madde ve polyvinil alkol ihtiva eden sentetik tekstil endüstrisi atıksuyundan renk giderimi için demir koagülasyonlu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Piridin/Cu(II) Fenton prosesi ( Oksidasyon ve Koagülasyon içeren) değerlendirmesi yapılmıştır. Bu nedey sırasında etkileşim değişkenlerinin pH, koagülant dozu, polyelektrolit tipi, Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi belirlenmesi araştırılmıştır. Fenton reaktifinin en uygun Fe<sup>+2</sup> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molar oranı 1.21 : 1 dozları ile % 96 oranından giderim verimi mümkün kılınmıştır (Bali, 2006).

Çalışmada, foto giderim metodun da ise ticari olarak üretim 3 adet boya (C.I. Reaktif Siyah 5, C.I. RB5, C.I. Direkt Sarı 12, C.I. DY12, and C.I. Direkt Kırmızı 28, C.I. DR28) çeşidinin UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) prosesleri tarafından laboratuvar ölçekli belirli foto reaktör ve 16 W batırma tipli - düşük basınçlı bir cıva buharlı lamba ile araştırılmasıdır. Deney sonuçları olan absorbanlar toplam organik karbon azaltma açısından değerlendirilmiştir. Sisteme ek olarak Fe (II) ile Foto - Fenton olarak isimlendirilen çalışmada yüksek renk giderimi elde edilmiştir. 5 dakikalık ışın uygulamasıyla C.I. RB5, C.I. DY12 ve C.I. DR28 boyaalarında sırasıyla 98, 88 ve 85 % verim elde edilmiştir. Minerilizasyon verimine ilişkin her biri ayrı ayrı olarak 45 dakikalık ışınlama ile % 98, 60 dakikalık ışınlama ile % 100 ve 90 dakikalık ışınlama ile % 98 verim elde edilmiştir (Çatalkaya ve ark., 2004).

Direkt boya, asidik boya ve Vat boya ile fenton ve UV / Fenton prosesleri ile renksizleştirme ve indirgeme çalışması yapılmıştır. pH, Fe<sup>+2</sup> dozu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun Jar testi düzeneği ile çözültideki etkisi belirlenmiştir. Giderilen TOK verimleri kıyaslanmıştır. 15 dakikalık Fenton ve UV/Fenton kıyaslaması çalışmasında hız



değerinin 20 rpm olduğu,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 4$  oranlı ve pH değerinde  $\approx 2,5$  olduğu çalışmada verim sırasıyla Fenton % 99,30 ve UV/Fenton ise % 99,67 olarak belirlenmiştir ( Liu ve ark., 2005).

Dispers boyar madde içeren tekstil atıksuyunda fenton prosesi uygulaması isimli bu çalışmada ise, sentetik tekstil atıksuyu kullanılarak Fenton prosesi yardımıyla arıtım amaçlanmıştır. Deney optimizasyonu aşamasında belirlenen şartlar, pH= 3,  $\text{Fe}^{2+} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 75 \text{ mg/L}$ 'dir. Deney aşamasında 2 adet boya ile çalışılmış ve 120 rpm hızlı ve 30 rpm yavaş karıştırma neticesinde, D. Sarı 119 için % 99,7 renk giderim verimi ve %98,7 'de KOI giderim verimi elde edilmiş, D. Kırmızı 167 için ise %94,9 renk giderimi ve %96,1 KOI giderim verimi elde edilmiştir (Gökkuş, 2006).

Kang ve ark., 2000 yılında tekstil atıksularında renk giderimi için fenton metodu uygulanmıştır. Bu çalışma kapsamında belirlenen optimum şartlar ise pH 3,5'da  $\text{Fe}^{+2}$  dozu 20 mg/L ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozu 100 mg/L olarak kullanılmış ve 30 dakika reaksiyon süresi sonunda renk giderimi % 96 olmasına rağmen KOI giderim verimi % 36 olarak belirlenmiştir.

Huang ve ark. 2001 yılında petrokimyasal atıksularda fenton ve elektrofenton yönteminin uygulanabilirliğini araştırmışlar ve sonuçları mukayese etmişlerdir. Çalışmalar neticesinde iki fenton uygulamasında da optimum pH 3,5 iken  $\text{Fe}^{2+}$  dozu 1200 mg/L ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozu 600 mg/L olarak kullanılmıştır. Klasik fenton uygulamasında KOI giderim verimi % 35 elektro-fenton uygulamasında ise KOİ giderim verimi % 86 olarak bulunmuştur.

Bu çalışmalar incelendiğinde ve değerlendirildiğinde açıkça görülüyor ki Fenton veya modifiye Fenton sistemleri arıtma yönünden bakıldığında yüksek verimlere kadar ulaşabilmekte ve umut verici sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır.

### 3.MATERYAL VE METOD

#### 3.1 Numune ve Kullanılan Malzeme

Tekstil sektörü atıksuyundaki renk giderim çalışmalarında kullanılan boya çeşitleri reaktif grubundan olan Rifafix Orange 2RN (C.1. Reactive Orange 127, RO 127) ve Rifafix Yellow 3RN (C.1. Reactive 145, RY 145) isimli boyalardır. Tekstil sektöründe kullanılan bu boyalar laboratuvar şartlarından sentetik atıksu oluşturularak renk giderim verimleri hesaplanmıştır. Sentetik atıksu seyreltme yöntemiyle RO 127 ve RY 145 boyları ve PVA karışımıyla elde edilmiştir. Bunun seçilmesinin sebebi tekstil atıksularında bilinen ve en yaygın KOI ve renk kaynağı boya ve PVA'dır (Kang, 2002).

Kullanılan sentetik atıksu hazırlanması, boyar maddeden 2 gram tartılarak 1 litre saf su içerisinde çözülmesi ile elde edilmiştir. Diğer kullanılan malzemeler 3.2 numune ve çözeltilerin hazırlanması başlığı altında anlatılmaktadır. Bu boya çözeltisi, stok boya çözeltisi olarak kullanılmış, çalışılan konsantrasyonlar bu çözeltilerden belli oranlarda alınarak saf su ile seyreltilmiştir. RO 127 ve RY 145 boyları sırası ile boya konsantrasyonlarına karşılık dalga boyları belirlenerek 497 abs ve 480 abs olduğu bulunmuştur. Daha sonra 1 g/L stok boya çözeltisinden 50 mg/L, 40 mg/L, 30 mg/L, 20 mg/L ve 10 mg/L konsantrasyonlarda 100 mL boya çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin adsorbans değerlerinden kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve boya giderim deneylerinden elde edilen adsorbans değerleri bu eğri kullanılarak konsantrasyon olarak ifade edilmiştir.

*Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı:* VELP Scientifica ARE marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, 1~10 devir/saniye aralığında karıştırma hızına sahiptir ve 50~350°C aralığında sıcaklıklara ayarlanabilmektedir.

*Spektrofotometre:* Hach Lange DR 2800 UV-Visible spektrofotometre kullanılmıştır.

*pH Metre:* pH değerleri Hach Multi-HQ40d Instruments marka 58258-00 numaralı model masa üstü pH metre ile ölçülmüştür.

*Hassas Terazî:* Sartorius marka TE 214 S model hassas terazî kullanılmıştır.

*Vakum Filtre Düzenegi:* KNF Neuberger D-79112 model peristaltik pompa kullanılmıştır.

*Ultrasonic ses banyosu :* Bandelin Sonerex marka ultrasonik ses banyosu kullanılmıştır. Ses banyosunun dakika ve sıcaklık değerleri de mevcuttur, çalışma kapsamında 35 kHz sabit frekansta çalışma yapılmıştır.

*Jar Testi :* FC6S Velp Scientifica marka jar testi cihazı ile fenton oksidasyon uygulaması gerçekleştirilmiştir. Cihaz farklı devirlerde zaman ayarlı olarak çalıştırılabilmektedir.

*Karıştırıcı :* Heidolp Instrument marka D -91126 RZR-1 modeli tekli karıştırıcı kullanılmıştır. Cihazın hız ayarlama kısmı bulunmaktadır fakat bu çalışma kapsamında 120 watt sabit güçte çalıştırılmıştır.

*Saf su Cihazı :*Şimşek Labortechnik marka SS 200 modelinde olan saf su cihazı laboratuvar çalışmalarında kullanılmıştır.

*Isıtıcı:* KOİ ölçümleri için Velp Scientifica, ECO 8 ve ECO 25 Thermoreactor kullanılmıştır.

### 3.2 Numune ve Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışma kapsamında laboratuarda kullanılan bütün numune ve çözeltiler aşağıda anlatılmıştır;

**6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisi** : Derişik asitten  $\approx$  42 mL çekilerek 250 mL saf su eklenerek tamamlanarak hazırlanmıştır.

**0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisi** : Derişik asitten  $\approx$  0.7 mL çekilerek 250 mL saf su eklenerek tamamlanarak hazırlanmıştır.

**6 N NaOH Çözeltisi** : 60 g NaOH hassas terazide tartılarak 250 mL balon jodede çözümlenerek hazırlanmıştır.

**0,1 N NaOH Çözeltisi** : 1 g NaOH hassas terazide tartılarak 250 mL balon jodede çözümlenerek hazırlanmıştır.

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Çözeltisi** : 1.26 mL derişik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 mL'lik balon jodaye eklenerek saf su ile tamamlanır.

**FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O Çözeltisi** : 2.482 g FeSO<sub>4</sub> hassas terazide tartılarak 50 mL'lik balon jodaye saf su ile tamamlanarak çözümlenmesi ile hazırlanır.

**PVA Çözeltisi** : Hassas terazide 4 mg/L ticari PVA tartılarak 1 L saf suda çözülmüştür.

**Potasyumdikromat ( K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ) ( Digestion ) Çözeltisi** : 250 ml safsu üzerine Önceden 103 °C'de iki saat süreyle kurutulmuş ve etüvde bekletilmiş K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> den 2,4525 g tartılmış ve eklenmiştir. Daha sonra üzerine 83,5 ml derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilip 500 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır.

**Gümüş sülfatlı Sülfirik Asit Çözeltisi** : 5.06 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hassas terazide tartılarak 500 ml balon jodaye eklenerek üzeri derişik sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ) eklenerek hazırlanmıştır.

**FAS Çözeltisi** : 19,6 g Fe(NH<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O balon jodaye konur saf su ile seyreltilir ve 20 mL derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi ile 500 ml tamamlanır.

**Ferroin İndikatörü :** Pipet yardımıyla 10 ml ferroin alınarak üzerine 10 ml safsu eklenmiştir.

### **3.3 Analiz Metotları**

Atıksu karakterizasyonu için Renk, KOI ve pH tayin edildi.

#### *KOI Tayini ;*

KOI ölçümleri Dikromat reflux titrimetrik metodla yapılmıştır. Bu metod da numuneden 2,5 ml alınıp tüplere konulmuştur. Üzerine 1,5 ml potasyum dikromat çözeltisi ve 3,5 ml asit çözeltisi ilave edilip 150 °C de 120 dk ısıtılmıştır. Isıtıcıdan alınan numuneler soğutulduktan sonra üzerine 2 damla ferroin indikatörü damlatılarak, demir amonyum sülfat çözeltisi ile titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Demir amonyum sülfat çözeltisinin günlük standardizasyonu yapılmıştır.

#### **Kullanılan Malzemeler:**

1-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Çözeltisi

2-Gümüş sülfatlı Sülfürik Asit Çözeltisi

3-Standard amonyum–demir-II–sülfat çözeltisi; 0,1 N: 19,6 gr. Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>6H<sub>2</sub>O damıtık suda çözülür. 20 ml derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilir, soğutulur ve 500 ml.'ye tamamlanır. Bu çözelti her kullanılışında potasyum dikromata karşı ayarlanır.

### Deneyin yapılışı:

- 1– 2,5 ml numune alınarak numune kabına ilave edilir,
- 2– 1,5 ml potasyum dikromat çözeltisi ilave edilir,
- 3–3,5 ml gümüş sülfatlı sülfirik asit çözeltisi ilave edilir,
- 4 – İçerisine bu çözeltiler ilave edildikten sonra iyice karıştırılarak, çözelti 2 saat kaynatılır,
- 5– İki saatlik kaynama periyodu sonunda numune soğutuldu,
- 6– Manyetik karıştırıcı üzerine konulan numune içine birkaç damla ferroin indikatörü ilave edildi ve 0,1 N. demir amonyum-II-sülfat çözeltisi ile indikatörün rengi mavi-yeşil üzerinden kırmızıya dönene kadar titre edildi. Demir amonyum sülfat çözeltisinin günlük standardizasyonu yapılmıştır.

*Standardizasyon:* 5 ml standart  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi alınıp üzerine 10 ml saf su eklenmiştir. Demir amonyum sülfat (DAS) ile 0.10-0.15 ml (2-3 damla) ferroin indikatörü kullanılarak titre edilmiştir ve aşağıdaki formülde harcanan  $K_2Cr_2O_7$  değeri yerleştirilerek DAS'ın molaritesi hesaplanmıştır.

$$\text{DAS'ın Molaritesi} = \frac{\text{ml Sarfiyat,}(K_2Cr_2O_7)}{\text{Titrasyon için Kullanılan ml (DAS)}}$$

Sarfiyat kayıt edildi ve mg/L olarak KOİ miktarı aşağıdaki formülden hesaplandı:

$$\text{mg/L KOİ} = (V_0 - V_1) \cdot N \cdot 8000 / V$$

Burada;

$V_0$  = Şahide sarfedilen demir amonyum sülfat miktarı

$V_1$  = Numuneye sarfedilen demir amonyum sülfat miktarı

$V$  = Alınan ml numune miktarı

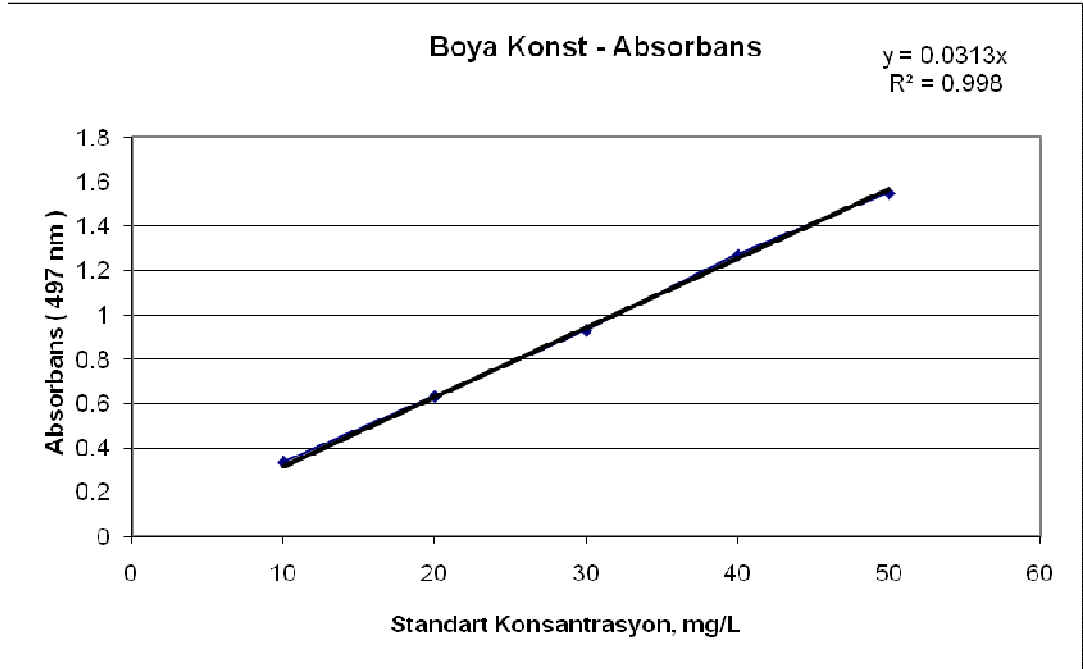
$N$  = Demir amonyum sülfat normalitesi.

### *Renk Tayini ;*

Deney şartları önceden belirlenmiş olan numuneler hazırlanarak ilgili arıtım metoduna ( Klasik Fenton, Modifiye Fenton ve Ultrases + Fenton Prosesleri) bir saat maruz kalıp sonra pH'ı 7-8 aralığına getirilerek yarım saat çökelmeye bırakılan numuneler kalıntı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gidermek için, her bir numuneden 25 ml alınarak daha önce 0,1 g tartılan MnO<sub>2</sub> ile karıştırılmıştır. MnO<sub>2</sub>'in biraz çökmesi beklenerek, vakumlu filtre düzeneğinden geçirilip süzölmüştür. Daha önceden absorbans değeri belirlenmiş olan aralıkta spektrofotometrede ölçölmüş ve konsantrasyon değeri hesaplanmıştır.

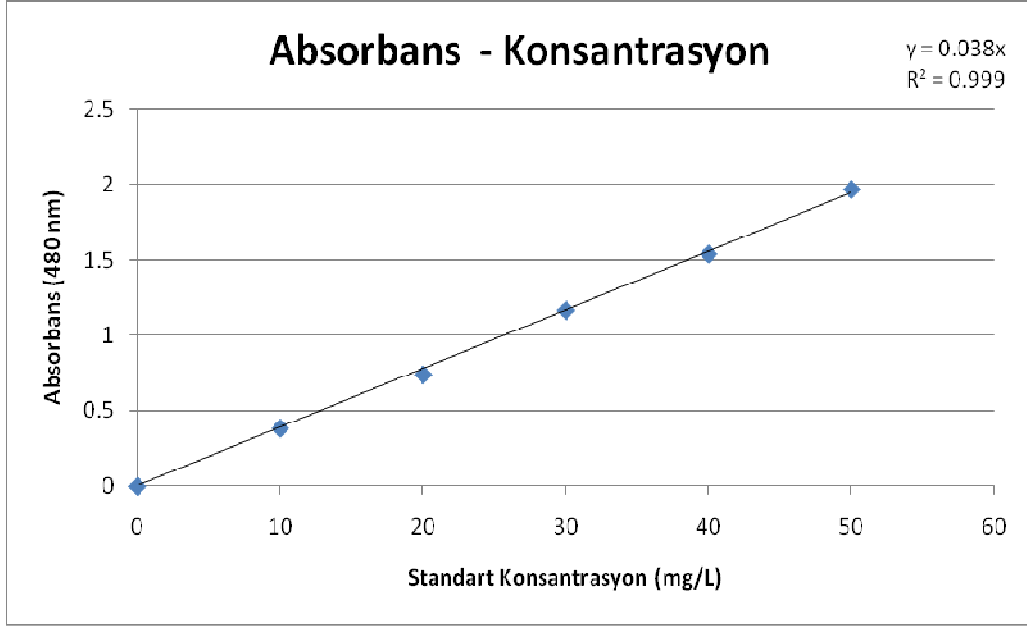
#### 4. DENEY SONUÇLARI

Yaptığım bu çalışma kapsamında Fenton / Modifiye Fenton ve Ultrases-Fenton uygulamalarının tekstil endüstrisi atıksuyundaki renk giderimi incelenmiş ve kıyaslamalar yapılmıştır.



Şekil 4.1 RO 127 için Kullanılan Kalibrasyon Eğrisi





Şekil 4.2 RY 145 için Kullanılan Kalibrasyon Eğrisi



Şekil 4.3 Laboratuar çalışmaları sonrası numunelerin görüntüsü

#### 4.1 Sentetik Atıksu

Tekstil endüstrisi atıksularının fenton ve modifiye fenton çeşitleri ile arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan bu çalışmada laboratuvar şartlarında hazırlanmış olan sentetik atıksu kullanılmıştır.

#### 4.2 Optimizasyon Süreci

Bu çalışma kapsamında Klasik Fenton, Modifiye Fenton ( $Fe^0$ ) ve Ultrases/Fenton çalışması yapılmıştır. Literatürde ki çalışmalar dikkate alınarak Klasik Fenton, Modifiye Fenton ( $Fe^0$ ) ve Ultrases + Fenton prosesleri ile RO 127 ve RY 145 tekstil boyaları için ayrı ayrı değişkenlerin optimizasyon değerlendirilmesi yapılmıştır. Ön çalışma olarak da adlandırabileceğimiz optimizasyon aşaması atıksuyun diğer değişkenlerin sabit tutularak 1 saat karıştırmaya tabi tutularak sonrasında 30 dakika çökelmeye bırakılmıştır. Çökelme işlemi tamamlandıktan sonra kalıntı  $H_2O_2$  gidermek için, her bir numuneden 25 ml alınarak daha önce 0,1 g tartılan  $MnO_2$  ile karıştırılmıştır.  $MnO_2$ 'in biraz çökmesi beklenerek, vakumlu filtre düzeneğinden geçirilip süzölmüştür. Optimizasyon çalışması yapılan parametreler ise;

- **pH Optimizasyonu:** Literatür taramasının neticesinde en uygun Fenton Prosesi için pH aralığı 2 – 2,5 – 3 – 3,5 – 4 ve 4,5 arasında olduğu tespit edilmiş ve bu aralıkta pH çalışması yapılmıştır ( Sahinkaya ve ark., 2008)
- **Hız:** Farklı rpm değerlerinde yapılan 6 adet numune çalışmasında en uygun hız değeri giderim verimleri kıyaslanarak tespit edilmiştir. Ultrases + Fenton çalışmasında ise hız optimizasyonu yapılmamıştır.

▪ ***FeSO<sub>4</sub> Optimizasyonu:*** Diğer değişkenler sabit tutularak 0,25 - 1,5 mL arasında bir optimizasyon çalışması uygulanmış ve çıkış suyunda giderim verimi kıyaslanarak en uygun değer tespit edilmiştir.

▪ ***H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Optimizasyonu:*** Önceki aşamalarda belirlenen değişkenler ışığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin 0,25 – 1,5 mL aralığında 6 adet numune hazırlanarak prosesin uygulanması neticesinde optimizasyon çalışması verim kıyaslaması ile tespit edilmiştir.

Yukarıdaki optimizasyon çalışmaları ile klasik fenton, modifiye fenton ve ultrases + fenton proseslerinin atıksu içerisindeki oksitlenebilir formda bulunan materyallerin gideriminin en uygun dozları tespit edilmiştir. Laboratuar alışması sırasında sapma ve girişimler olmaması için gereken önem ve titizlik gösterilmiştir. Belirlenen optimizasyon dozları için kinetik çalışma yapılmış buda aşağıda anlatılmaktadır.

evre Mühendisliğinde bir veya daha fazla fiziksel, kimyasal yada biyolojik reaksiyonun gerçekleştirildiği, atmosfere açık veya kapalı tanklara reaktör denir. Su, atıksu, atık gaz gibi arıtılacak olan akışkanın fiziksel, kimyasal veya biyolojik olarak değişime uğraması, amaca uygun ortam kompozisyonunun ve şartlarının sağlanması ile gerçekleşebilir. Bunun için uygulanacak olan temel işlemin doğasının, uygulama koşullarının ve ilgili reaktör sisteminin çalışma prensiplerinin iyi bilinmesi gereklidir.

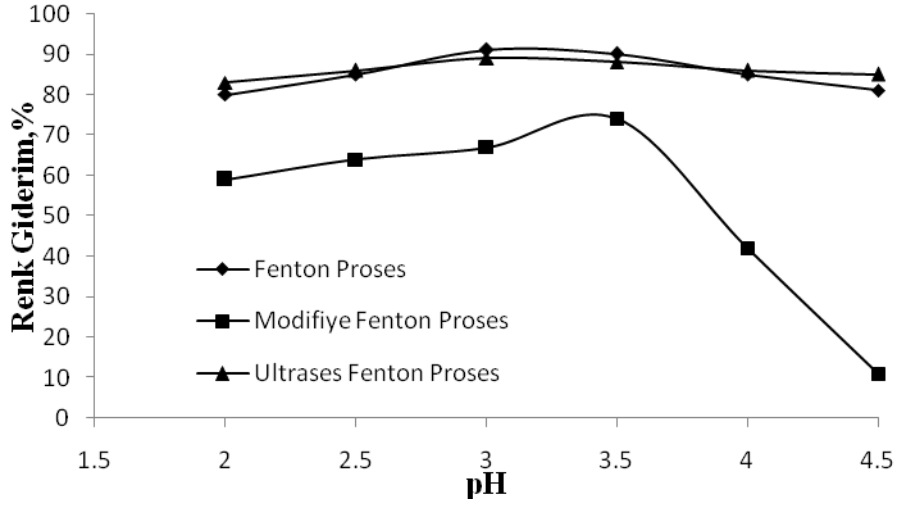
#### **4.2.1 pH Optimizasyonu İçin Yapılan alışmalar**

Laboratuar çalışmasında ikişer grup halinde (klasik fenton, modifiye fenton ve ultrases + fenton için) altışar adet 500 mL'lik sentetik tekstil endüstrisi atıksuyu hazırlanmıştır. Fenton prosesinde pH optimizasyonu için bazı çalışmalar incelenmiştir. Bunlar ise ; Behnejady ve arkadaşlarının fenton çalışmasında en uygun doz 3

bulunmuş (Behnejady ve ark., 2007), Hsueh ve arkadaşlarının fenton ve modifiye fenton çalışmasında ise en iyi pH aralığı 2,5 -3 olduğu tespit edilmiştir (Hsueh ve ark., 2004), Özdemir ve arkadaşlarının pestisit içeren atıksularının arıtımında fenton prosesi kullanılmış ve en uygun pH 3 olarak belirtilmiştir ( Özdemir ve ark., 2008), Gülkaya ve arkadaşlarının yaptığı fenton çalışmasında ise pH en uygun değeri 3 olarak görmüştür (Gulkaya ve ark., 2006). Bunlara istinaden fenton prosesi için pH optimizasyonu yapılmış fakat litaretürde en iyi renk giderimi pH = 3 olduğunda gerçekleştiğinden dolayı pH=3 olacağı tahmin edildiği üzere çalışma gerçekleştirilmiştir. Modifiye Fenton ve Ultrases + Fenton çalışmasında ise yukarıda bahsetmiş olduğum numuneler hazırlanarak optimizasyon tamamlanmıştır. Aşağıdaki tabloda ise laboratuvar çalışması için yapılan çalışmalar kapsamında elde edilen sonuçlar verilmiştir ( Sahinkaya ve ark., 2008)

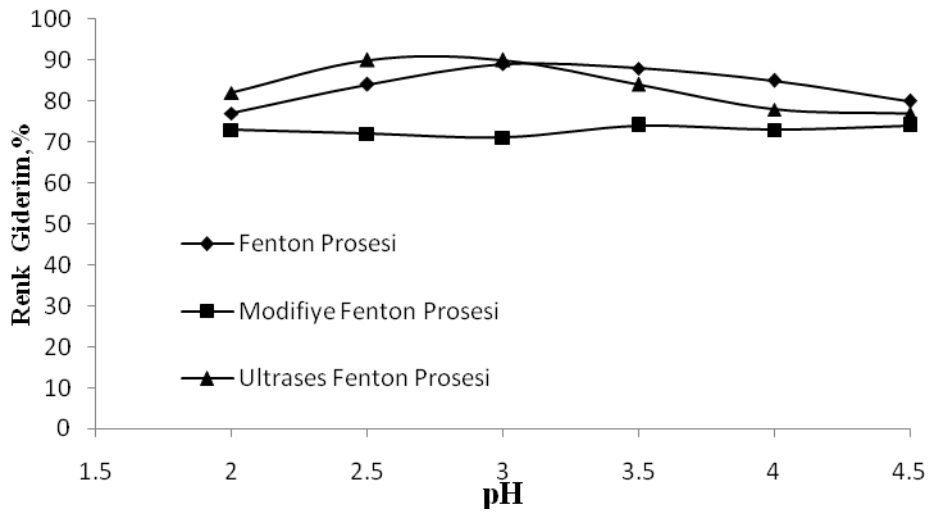
**Çizelge 4.1** RO 127 ve RY 145 Boyalarına ait pH Verileri

pH	RO 127 (% Renk Giderimi)			RY 145 ( % Renk Giderimi )		
	Fenton	Modifiye Fenton	Ultrases/ Fenton	Fenton	Modifiye Fenton	Ultrases / Fenton
2	80	59	83	77	73	82
2,5	85	64	86	84	72	90
3	91	67	89	89	71	90
3,5	90	74	88	88	74	84
4	85	42	86	85	74	78
4,5	81	11	85	80	74	77



**Şekil 4.4** pH Miktarına bağlı RO 127 için Renk Giderim Verimleri

Şekil 4.4’de görüldüğü üzere; RO 127 boyasının pH optimizasyonunda en uygun değerler, fenton prosesi için pH 3’de % 91 verim, demir tozu fenton prosesi için pH 3,5’de %74 verim ve ultrases fenton uygulamasında ise 3’de % 89 renk giderim verimi olduğundan kabul edilmiştir.



**Şekil 4.5** pH Miktarına bağlı RY 145 için Renk Giderim Verimleri

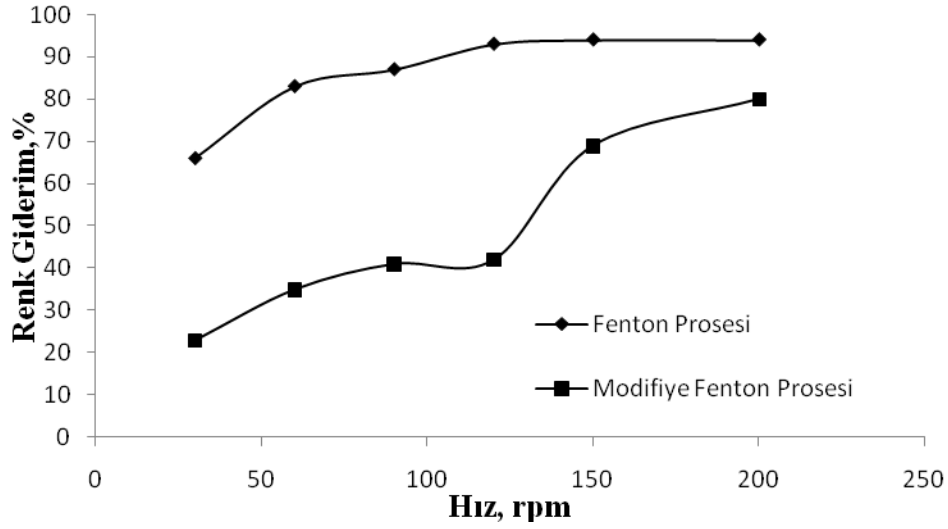
RY 145 boyasının Şekil 4.5’de görüldüğü üzere en uygun değerler, klasik fenton uygulamasında pH 3’de %89, modifiye fentonda pH 3,5 , 4 ve 4,5’da verim % 74 fakat işletme maliyetleri göz önüne alınarak 4 seçilmiştir ve ultrases fenton uygulamasında ise pH 3’de renk gideriminde % 90 verim elde edilmiştir.

#### **4.2.2 Hız Optimizasyonu İçin Yapılan Çalışmalar**

Hız çalışması kapsamında Jar Testi düzeneğinde Fenton ve Modifiye Fenton çalışması gerçekleştirilmiş fakat Ultrases/Fenton çalışmasında ise Heidolph Instruments marka ve RZR-1 model cihaz kullanıldığından 1 ( 35 kHz sabit frekans ve 120 watt sabit güç ) derecesinde hız kabul edilmiştir. Çünkü birinci derece karıştırma hızı bile yüksek devirde olduğundan dolayı diğer dereceler de çalışma yapılmamıştır. RY 145 boyası ile Fenton çalışmasında hız optimizasyonu yapılmamış 90 rpm tespit edilmiştir bunun sebebi literatür taramalarında ve RO 127 boyası fenton uygulamasında da görüleceği üzere pH 3’de en büyük giderim verimi elde edilmektedir. Bu yüzden RY 145 boyası içinde pH 3 olarak belirlenmiştir. Elde edilen verim ve grafikleri ise de aşağıda gösterilmektedir.

**Çizelge 4.2** RO 127 ve RY 145 Boyalarına ait Hız Verileri

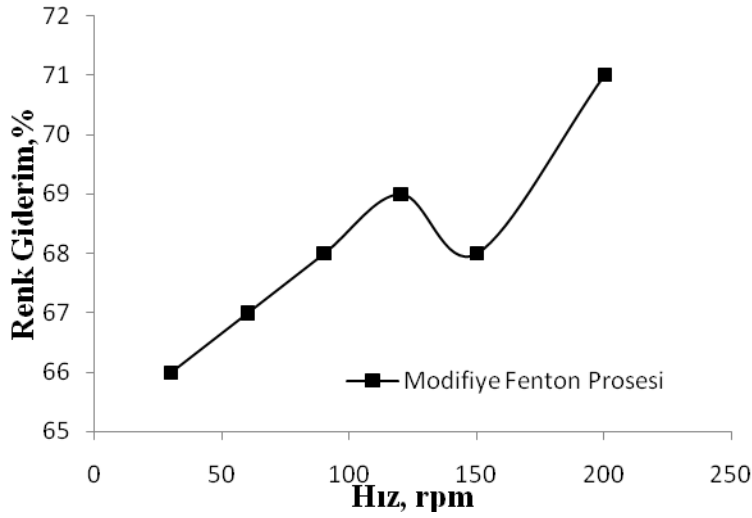
Hız, rpm	RO 127 (% Renk Giderimi)			RY 145 (% Renk Giderimi)		
	Fenton	Modifiye Fenton	Ultras/ Fenton	Fenton	Modifiye Fenton	Ultras / Fenton
30	66	23	Sabit	88	66	Sabit
60	82	35	Sabit	88	67	Sabit
90	88	41	Sabit	88	68	Sabit
120	89	42	Sabit	88	69	Sabit
150	90	69	Sabit	88	68	Sabit
200	90	80	Sabit	88	71	Sabit



**Şekil 4.6** Hız Miktarına bağlı RO 127 için Renk Giderim Verimleri

RO 127 boyasının Şekil 4.6’da görüldüğü üzere hız optimizasyonunda en uygun değerler, fenton prosesi için en iyi verim 200 rpm’de olmasına rağmen işletme maliyetleri tesisin kullanacağı türbin gücü göz önünde bulundurularak 90 rpm olması

uygun görülmüştür verim ise % 88, demir tozu fenton prosesi için 200 rpm'de %80 verim ve ultrases fenton uygulamasında ise verim çalışması gerçekleştirilememiştir. Çalışılan Heidolp Instrument marka D - 91126 RZR-1 modellenli karıştırıcının en düşük ayarında çalışma yapılabilmektedir. Diğer ayar kısımlarında deney şartları korunamamasından dolayı hızı 1 olarak kabul edilmiştir.



**Şekil 4.7** Hız Miktarına bağlı RY 145 için Renk Giderim Verimleri

Şekil 4.7'de görüldüğü üzere; RY 145 için Klasik fenton prosesinde hız optimizasyonunda çalışılmamış RO 127 bulunan 90 rpm kabul edilmiştir. Modifiye fenton prosesinde ise 200 rpm'de % 71 verim elde edilmiş daha üst değerler sahip olunan jar testi düzeneğinin en yüksek hız değeri 200 rpm olduğundan denememiştir. Ultrases fenton prosesinde ise çalışılan Heidolp Instrument marka D - 91126 RZR-1 modellenli karıştırıcının en düşük ayarında çalışma yapılabilmektedir. Diğer ayar kısımlarında deney şartları korunamamasından dolayı hızı 1 olarak kabul edilmiştir.

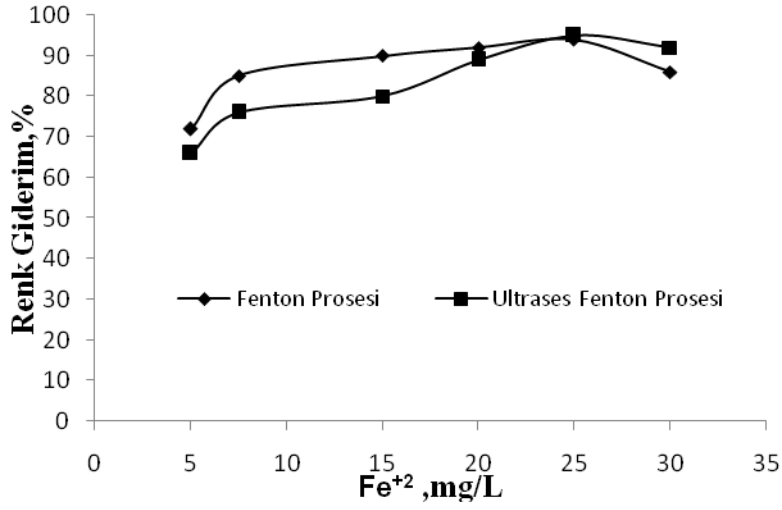


### 4.2.3 Fe<sup>+2</sup> / Fe<sup>0</sup> Optimizasyonu İçin Yapılan Çalışmalar

Bu çalışma kapsamında Fenton çalışmalarının temelini teşkil eden Fe<sup>2+</sup> iyonu kaynağı olarak Fenton ve Ultrases/Fenton çalışmasında FeSO<sub>4</sub> çözeltisi, Modifiye Fenton çalışmasında ise demir tozu kullanılmıştır. Laboratuvar çalışmasında gereken önem ve titizlik gösterilmiştir. Fenton ve Ultrases + Fenton çalışmasında 5 – 10 – 15 – 20 – 25 ve 30 mg/L aralığında dozlama ile optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Modifiye Fenton çalışmasında ise 5 – 10 – 50 – 60 – 80 - 100 mg/L demir tozu dozlanarak optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki tablo ve grafikte elde edilen verimler gösterilmiştir.

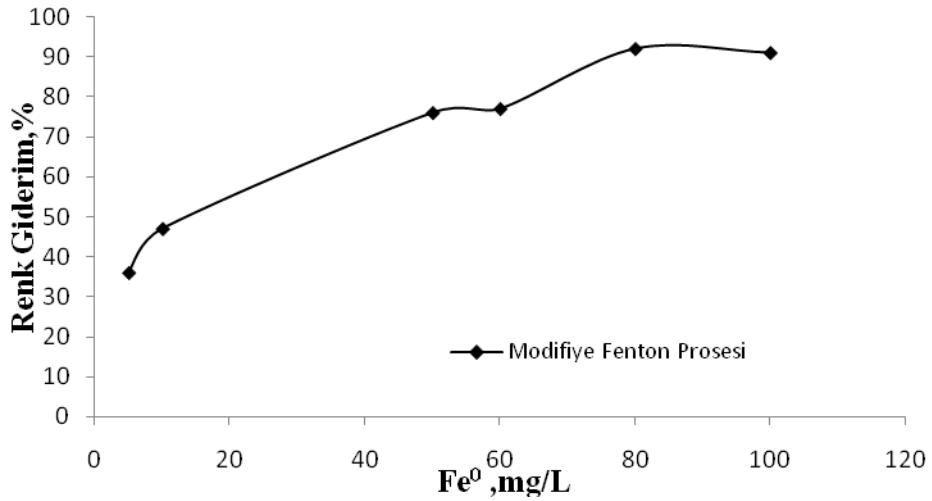
**Çizelge 4.3** RO 127 ve RY 145 ait Fe<sup>+2</sup> / Fe<sup>0</sup> Verileri

		RO 127 (% Renk Giderimi)			RY 145 (% Renk Giderimi)		
Fe <sup>+2</sup> / Fe <sup>0</sup> mg/L		Fenton	Modifiye Fenton	Ultrases/ Fenton	Fenton	Modifiye Fenton	Ultrases / Fenton
5	5	72	36	66	69	52	74
10	10	85	47	76	70	61	78
15	50	90	76	80	80	69	79
20	60	92	77	89	89	74	90
25	80	94	92	94	91	72	91
30	100	86	91	92	64	74	90



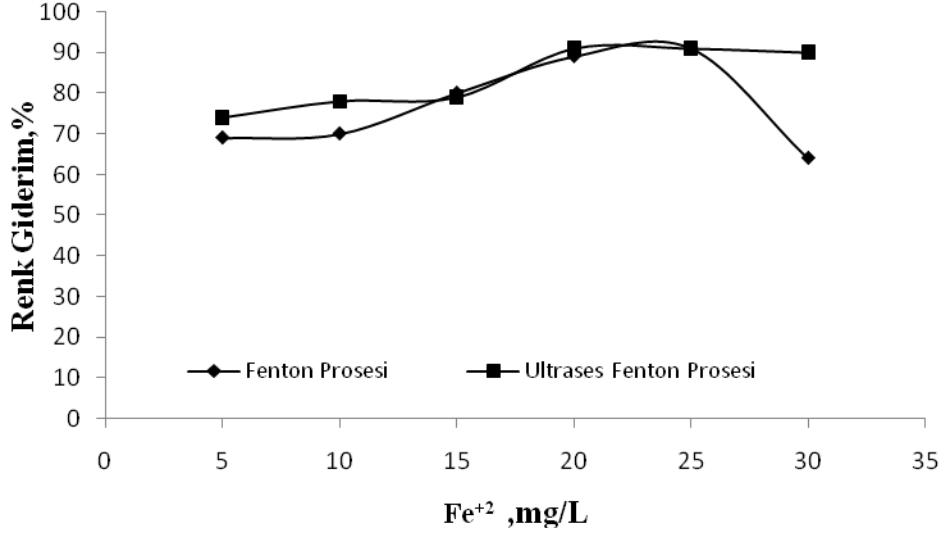
**Şekil 4.8** Fe<sup>2+</sup> miktarına bağlı RO 127'ye ait Renk Giderim Verim Grafiği

Şekil 4.8'deki RO 127 için yapılmış olan Fe<sup>2+</sup> miktarına karşılık çalışmada, Klasik Fenton uygulamasında 25 mg/L'de % 94 renk giderim verimi ve Ultrasound + Fenton uygulamasında da 25 mg/L'de % 94 renk giderim verimi bulunmuştur.



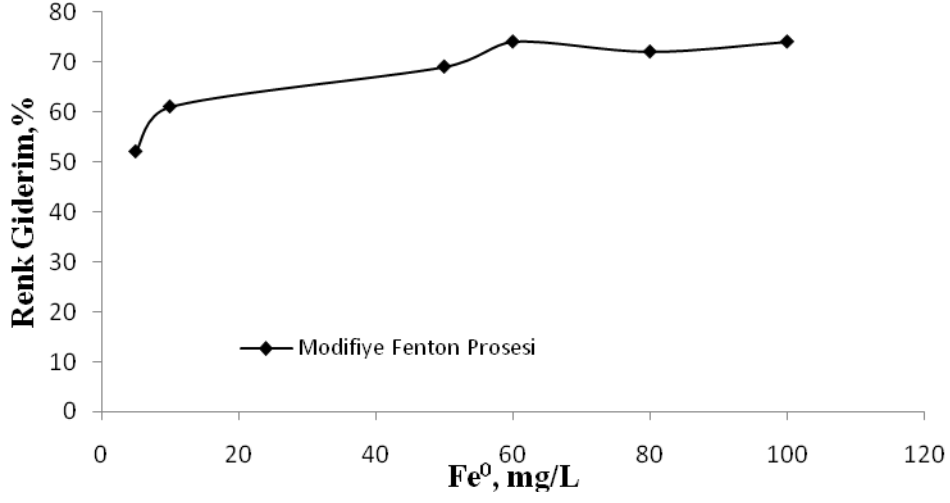
**Şekil 4.9** Fe<sup>0</sup> miktarına bağlı RO 127'ye ait Renk Giderim Verim Grafiği

RO 127 boyası için yapılan Modifiye fenton prosesinde  $Fe^{+2}$  tozu miktarı en uygun değer 80 mg/L iken en yüksek verim olan % 92 bulunmuştur.



şekil 4.10  $Fe^{+2}$  Miktarına bağlı RY 145'e ait Renk Giderim Verim Grafiği

Grafik 4.10'deki RY 145 için yapılmış olan  $Fe^{+2}$  miktarına karşılık çalışmada, Klasik Fenton uygulamasında 25 mg/L'de % 91 verim elde edilmesine rağmen işletme maliyetleri göz önünde bulundurulularak 20 mg/L'de 89 verim kabul edilmiş ve Ultrases + Fenton uygulamasında da 25 mg/L'de % 91 renk giderim verimi bulunmuştur.



**Şekil 4.11** Fe<sup>0</sup> Miktarına bağlı RY 145'e ait Renk Giderim Verim Grafiği

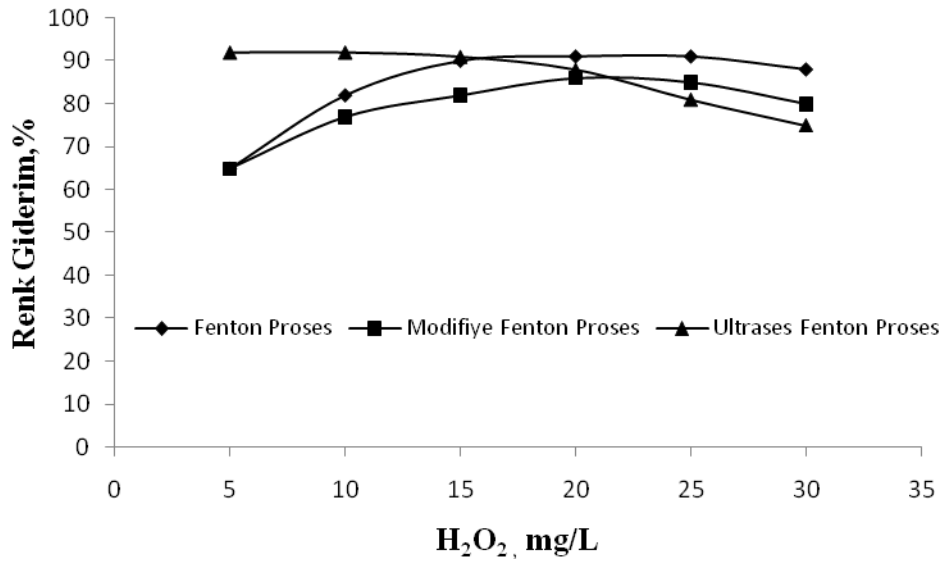
RY 145 boyası için yapılan Modifiye fenton prosesinde Fe<sup>0</sup> tozu miktarı 60 mg/L ve 100 mg/L'de % 74 verim tespit edilmiş optimizasyon seçimi yaparken ekstra maliyete sebep olmamak için 60 mg/L seçilmiştir.

#### 4.2.4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Optimizasyonu İçin Yapılan Çalışmalar

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimizasyonunda Klasik Fenton, Modifiye Fenton ve Ultrases/Fenton çalışmalarının hepsinde 5 – 10 – 15 – 20 – 25 - 30 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlanarak en uygun giderim verimi elde edilmiştir.

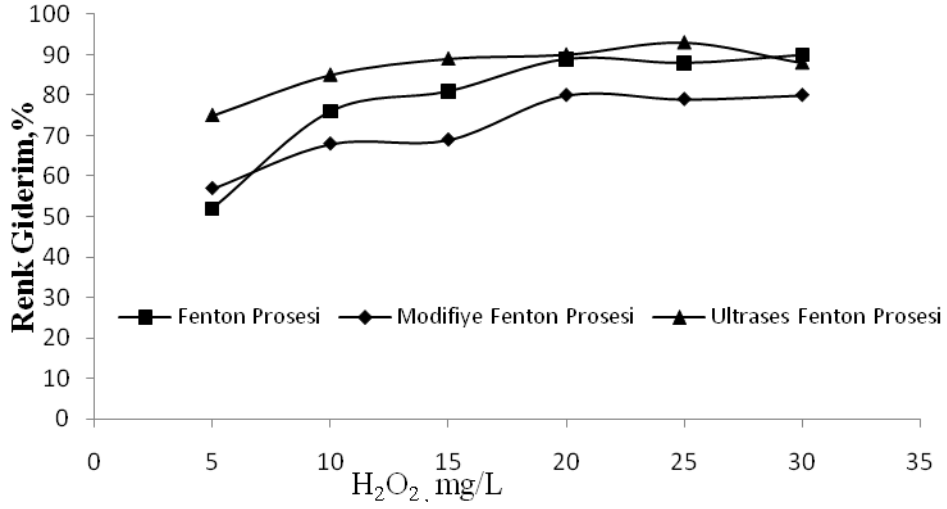
Çizelge 4.4 RO 127 ve RY 145 için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Verileri

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg/L	RO 127 (% Renk Giderimi)			RY 145 (% Renk Giderimi)		
	Fenton	Modifiye Fenton	Ultras/ Fenton	Fenton	Modifiye Fenton	Ultras / Fenton
5	65	65	92	52	57	75
10	82	77	92	76	68	85
15	90	82	91	81	73	89
20	91	86	88	89	80	90
25	90	85	81	90	79	93
30	88	80	75	87	80	92



Şekil 4.12 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarına bağlı RO 127'ye ait Renk Giderim Verim Grafiği

Grafik 4.12’de görüldüğü üzere RO 127 için yapılan Klasik fenton prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajı 20 mg/L’de % 91 verim olmasına rağmen işletme maliyetleri göz önünde tutularak 15 mg/L’de % 90 verim uygun görülmüştür. Modifiye Fenton prosesinde ise 20 mg/L’de % 86 verim ve Ultrases fenton prosesinde de 5 mg/L dozajında % 92 renk giderim verimi tespit edilmiştir.



**Şekil 4.13** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarına bağlı RY 145 ait Renk Giderim Verim Grafiği

Şekil 4.13’de görüldüğü üzere RY 145 için yapılan Klasik fenton prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajı 30 mg/L’de % 90 verim alınmasına rağmen uygulamadaki şartlar ve giderler göz önüne alındığında 20 mg/L’deki % 89 verim seçilmesi uygun görülmüştür. Modifiye fenton prosesinde ise 20 mg/L ve 30 mg/L’de % 80 verim tespit edilmiş fakat uygulama kolaylığı için 20 mg/L seçilmiştir. Ultrases fenton prosesinde de 25 mg/L dozajında % 93 renk giderim verimi tespit edilmiştir.

## 5. KİNETİK ÇALIŞMA

*Reaksiyon Kinetiği:* Reaksiyon düzeyi (hız) ile ilgili bilgileri kapsar. Reaksiyon hızı birçok parametreden etkilenir. Bunların başında ise reaktif maddenin konsantrasyonu yer alır.

$$\text{Reaksiyon hızı} = (\text{Konsantrasyon})^n$$

$$\text{Log ( hız )} = n \text{ log ( Konsantrasyon )}$$

$$R = dC / dt = k.C^n$$

*Reaksiyon Derecesi:* Bir reaktif maddenin mol sayısında ( miktarda ) birim zamanda ve birim hacimde ( birim alanda ) meydana gelen değişikliktir ( Tarlan, 2007 ).

Reaksiyonlar sıfırıncı, birinci ve ikinci derece olmak üzere üç düzeyde gerçekleşebilmektedir. Bu üç reaksiyonun dışında ara dereceli reaksiyonlar da var olmakla birlikte bu tür reaksiyonlar çok yaygın görülmemektedir (Metcalf&Eddy, 2003). Hangi dereceye ait grafikte korelasyon katsayısı olan  $R^2$  daha büyük ve 1'e yakın çıkarsa reaksiyon o derecedendir anlamına gelir. Bu derece bulunduktan sonra ilgili grafik ve regresyon denkleminde yararlanarak reaksiyon sabitleri hesaplanır. Bu sabitler doğrusal eşitlikte yerine konduğunda elde edilen formül sistemin "kinetik modeli"dir (Tarlan 2007).

**Çizelge 5.1** Reaksiyon Dereceleri ve Reaksiyon Eşitlikleri

Reaksiyon Derecesi	Reaksiyon Eşitliği	İntegrasyon Sonucu Reaksiyon Eşitliği
0.	$r = dC/dt = k$	$C - C_0 = - k.t$
1.	$r = dC/dt = kC$	$\text{Ln} ( C / C_0 ) = kt$
2.	$r = dC/dt = kC^2$	$( 1/C ) - ( 1/ C_0 ) = kt$

r : Reaksiyon düzeyi

C : Konsantrasyon

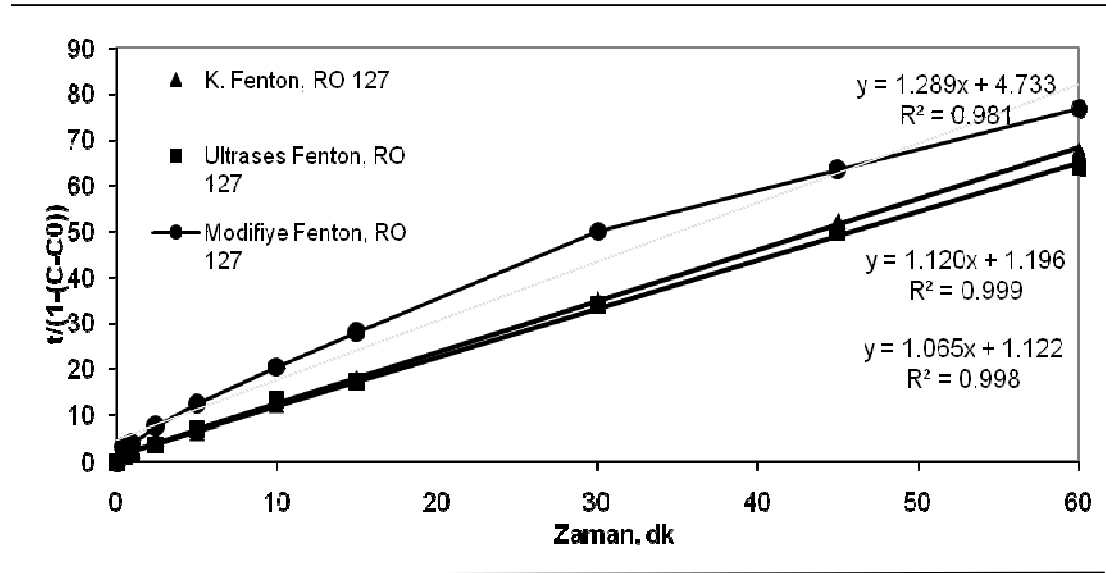
C<sub>0</sub> : Başlangıç Konsantrasyonu

t : Zaman

k : Hız sabiti ( 1/ zaman)

(Metcalf&Eddy 2003)

Deneysel verilerin 0, 1 ve 2. derece kinetiklere uygulanması sonucunda düşük R<sup>2</sup> 'ler elde edilmiştir. Son olarak literatür taraması sırasında bulunan Bahnajady ve arkadaşları tarafından C.I. Acid Yellow 23 boyası içeren sentetik tekstil atıksuyu giderimi için geliştirilmiş olan matematiksel kinetik model kullanılmıştır. Sonuç olarak kinetik çalışma neticesinde elde edilen datalarla mükemmel yakın uyum gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 5.1 RO 127 Boyasına Ait Kinetik Grafiği



Kinetik çalışma tekstil atıksuları için genel parametre olan renk giderimi esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışma FP için  $[Fe^{+2}] = 25$  mg/L,  $[H_2O_2] = 15$  mg/L, pH = 3 ve Hız = 90 rpm, Modifiye Fenton için  $[Fe^0] = 80$  mg/L,  $[H_2O_2] = 20$  mg/L, pH = 3,5 ve Hız = 200 rpm ve ultrases fenton için ise  $[Fe^{+2}] = 25$  mg/L,  $[H_2O_2] = 5$  mg/L, pH = 3 ve Hız = 1 de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadaki reaksiyon kinetiklerini belirlerken Behnajady ve ark.'na (2007) göre geliştirilen kinetik model kullanılmıştır. Kinetik denklem ise ;

Formül 1: 
$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left( \frac{t}{m + b \cdot t} \right)$$

Burada,  $C_0$  kirletici parametrenin başlangıç konsantrasyonu (mg/l), C, parametrenin t anındaki konsantrasyonu (mg/l), b ve m kinetic modelin reaksiyon kinetiğini ve proseslerin oksidasyon kapasitesini gösteren kinetik sabitlerdir. Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış halide aşağıda gösterilmiştir.

Formül 2: 
$$\frac{t}{1 - (C/C_0)} = m + b \cdot t$$

$t/(1-C/C_0)$ 'a karşılık olarak zaman grafiği çizilerek, kinetik modelin m ve b katsayıları ile korelasyon katsayıları ( $r^2$ ) katsayıları Tablo 1'de verilmiştir. Klasik Fenton ve Ultrases Fenton prosesleri için elde edilen yüksek korelasyon katsayıları uygulanan kinetik modelin uygun olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 5.2** RO 127'te Ait Proseslere Göre b, m ve  $r^2$  Değerleri

Boya Çeşidi/ Parametre	Klasik Fenton Prosesi			Modifiye Fenton Prosesi			Ultrases Fenton Prosesi		
	b	m	$r^2$	b	m	$r^2$	b	m	$r^2$
<b>RO 127</b>	1,120	1,196	0,999	1,289	4,733	0,981	1,065	1,122	0,998

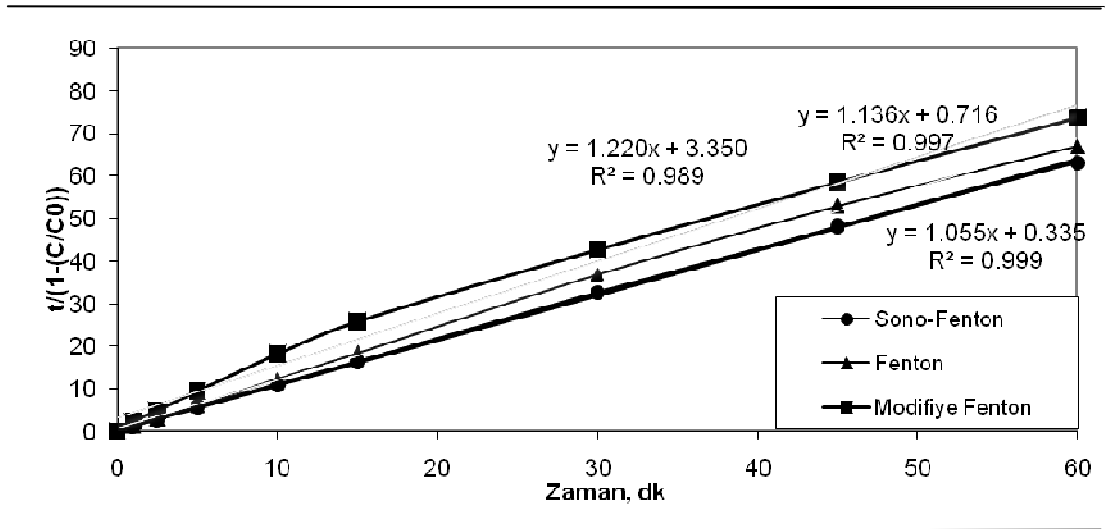
b ve m katsayılarını belirlemek için Formül 2'nin türevi Formül 3'ü verir,

Formül 3: 
$$\frac{d(C/C_0)}{d_t} = \frac{-m}{(m+b \cdot t)^2}$$

Burada t'nin sıfır olması veya çok kısa süreler olması halinde, denklemin eğimi Formül 4 gibi bulunur,

Formül 4: 
$$\frac{d(C/C_0)}{dt} = -\frac{1}{m}$$

Böylece (1/m) değeri ne kadar büyük olursa, başlangıç renk giderim hızları da fazla olur. Yukarıdaki tabloda değerler formül 4 için esas alınacak olursa, Renk giderim hızlarını verir. Buna göre Ultrases Fenton Prosesinde reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 5.2 RY 145 Boyasına Ait Kinetik Grafiği

Kinetik çalışma tekstil atıksuları için genel parametre olan renk giderimi esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışma FP için  $[Fe^{+2}] = 20$  mg/L,  $[H_2O_2] = 20$  mg/L, pH=3 ve Hız=90 rpm, Modifiye Fenton için  $[Fe^0] = 60$  mg/L,  $[H_2O_2] = 20$

mg/L, pH=4 ve Hız=200 rpm ve ultrases fenton için ise  $[Fe^{+2}] = 25$  mg/L,  $[H_2O_2] = 25$  mg/L, pH=3 ve Hız=1 durumunda gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 5.3** RY 145'te Ait Proseslere Göre b, m ve  $r^2$  Değerleri

Boya Çeşidi/ Parametre	Klasik Fenton Prosesi			Modifiye Fenton Prosesi			Ultrases Fenton Prosesi		
	b	m	$r^2$	b	m	$r^2$	b	m	$r^2$
<b>RY 145</b>	1,136	0,716	0,997	1,220	3,350	0,989	1,055	0,335	0,999

RY 145 boyasında da  $(1/m)$  değeri ne kadar büyük olursa, başlangıç renk giderim hızı fazla olacağından, yukarıdaki tabloda değerler formül 4'de yerine konulursa, renk giderim hızlarını verir. Buna göre Ultrases Fenton Prosesinde reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği ve Fenton Prosesinin giderim hızının olduğu ve en yavaş giderim hızında modifiye fenton prosesinde olduğu görülmektedir.

## 6. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tekstil endüstrisi atıksularının karakteri kullanılan veya üretilmesi düşülen ürünlerin ihtiyaçlarına cevap verecek şekilde hazırlanmış olan boyar madde muhteviyatı fazla olan özellikteki atıksular olarak tanımlayabilmekteyiz. Yapılan literatür taraması ve karakterizasyon çalışmasında tekstil atıksuyu için kirletici parametre olarak renk olarak belirlenmiştir.

Tekstil atıksuyunun arıtımında kullanılan birçok yöntem mevcut olmakla beraber, bu sektörün atıksuyunda renk giderimi konusunda çok yüksek verim olan prosesler seçilmektedir. Tekstil atıksuyunda uygun akım şemaları literatürde bulunmaktadır.

İlgili sektör atıksuyunun arıtımında yaşanan problemler mevcut olup fakat istenilen deşarj limitlerine ulaşarak çevreye olan olumsuz etkilerinin minimize edilmesi sağlanmalıdır. Yaptığımız bu çalışma kapsamında tekstil atıksuyunun fenton prosesi sayesinde optimizasyon ile kimyasal madde ve süre optimizasyonu sağlayacak, bu sayede istenilen arıtma verimine ulaşılmış olacak ve ekonomik yönden en fizibil durum tespit edilecektir.

Çalışma kapsamında, binlerce personelin istihdam edildiği ve binlerce ton üretim yapılan büyük bir sektör olan tekstil endüstrisi atıksuyu laboratuvar ortamında hazırlanarak (sentetik atıksu) arıtma yöntemleri çalışılmış kıyaslama yapılarak çalışmaya son verilmiştir. Laboratuardaki çalışmada karıştırma-çöktürme işlemleri ile renk giderimi yapılmış bu şekilde giderim verimleri tespit edilerek uygulanabilirliğine karar verilmiştir. Fenton Prosesi  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  karışımının sentetik atıksu içinde var olduğu durumda gerçekleştirilen bir seri oksidasyon ve koagülasyon-flokülasyon uygulamasıdır. Fenton Prosesi sırasında  $Fe^{+2} / Fe^0$  ve  $H_2O_2$  reaksiyonunun kararlılığı oldukça önemlidir. Reaksiyonunun kararlılığı pH'a bağlıdır.

RO 127 boyasının pH optimizasyonunda 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>, 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 60 rpm'de klasik fenton prosesi için pH 3'de % 91 verim elde edilmiş ve bu değer literatürdeki aralıklar ile uyum sağlamaktadır. Yapılan hız optimizasyonda ise 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>, 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve pH 3'de 90 rpm olması uygun görülmüştür verim ise % 88'dir. Klasik fenton uygulamasında 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3 ve 90 rpm'de 25 mg/L Fe<sup>+2</sup>,de % 94 renk giderim verimi elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimizasyonunda ise 25 mg/L Fe<sup>+2</sup>, pH 3 ve hız 90 rpm'de 15 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozaj ve % 90 verim tespit edilmiştir.

RO 127 boyasının pH optimizasyonunda 20 mg/L Fe<sup>0</sup>, 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 20 khz'de modifiye fenton prosesi için pH 3.5'de % 74 verim elde edilmiş ve bu değer literatürdeki aralıklar ile uyum sağlamaktadır. Yapılan hız optimizasyonda ise 5 mg/L Fe<sup>0</sup>, 10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve pH 3.5'da modifiye fenton prosesi için 200 rpm'de %80 verim elde edilmiştir. Fe Tozu modifiye fenton uygulamasında 25 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3.5 ve 200 rpm'de 80 mg/L Fe<sup>0</sup>,da % 92 renk giderim verimi elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimizasyonunda ise 80 mg/L Fe<sup>0</sup>, pH 3,5 ve hız 200 rpm'de 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajda % 92 giderim verimi elde edilmiştir.

RO 127 boyasının pH optimizasyonunda 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>, 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 20 khz'de ultrases fenton prosesi için pH 3'de % 89 verim elde edilmiş ve bu değer literatürdeki bilgilerine uyum sağlamaktadır. Ultrases Fenton uygulamasında hız optimizasyonu yapılmamıştır ve Heidolp Instrument marka D - 91126 RZR-1 marka ve modelli karıştırıcının en düşük ayarında hız değerindeki 1 kullanılmıştır. Fe<sup>+2</sup> ultrases fenton uygulamasında 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3 ve hız sabit kalmak üzere 25 mg/L Fe<sup>+2</sup>,de % 94 renk giderim verimi elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimizasyonunda ise 25 mg/L Fe<sup>+2</sup>, pH 3 ve 1 derece hızda 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajı ve % 92 verim tespit edilmiştir.

RY 145 boyasının pH optimizasyonunda 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>, 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 20 khz'de klasik fenton prosesi için pH 3'de % 91 verim elde edilmiş ve bu değer literatürdeki aralıklar ile uyum sağlamaktadır. Hız optimizasyonda ise RO 127 için yapılan çalışma örnek kabul edilip hız 90 rpm olması uygun görülmüştür. Fe<sup>+2</sup> klasik fenton uygulamasında 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3 ve 90 rpm'de 25 mg/L Fe<sup>+2</sup>,de % 91 renk giderim verimi elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimizasyonunda ise 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>, pH 3 ve hız 90 rpm'de 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozaj ve % 89 verim tespit edilmiştir.

RY 145 boyasının pH optimizasyonunda 20 mg/L Fe<sup>0</sup>, 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modifiye fenton prosesi için pH 4'de % 74 verim elde edilmiş ve bu değer literatürdeki aralıklar ile uyum sağlamaktadır. Hız optimizasyonda ise 200 rpm ve % 71 verim elde edilmiştir. Modifiye fenton uygulamasında 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 4 ve 200 rpm'de 60 mg/L Fe<sup>0</sup> ile % 91 renk giderim verimi elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimizasyonunda ise 60 mg/L Fe<sup>0</sup>, pH 4 ve hız 200 rpm'de 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozaj ve % 80 verim tespit edilmiştir.

RY 145 boyasının pH optimizasyonunda 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>, 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 20 khz'de ultrases fenton prosesi için pH 3'de % 90 verim elde edilmiş ve bu değer literatürdeki aralıklar ile uyum sağlamaktadır. Ultrases Fenton uygulamasında hız optimizasyonu yapılmamıştır ve Heidolp Instrument marka D - 91126 RZR-1 marka ve modellenli karıştırıcının en düşük ayarında hız değerindeki 1 kullanılmıştır. Fe<sup>+2</sup> ultrases fenton uygulamasında 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3 ve sabit hızda 25 mg/L Fe<sup>+2</sup>, de %91 renk giderim verimi elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimizasyonunda ise 25 mg/L Fe<sup>+2</sup>, pH 3 ve sabit bir hızda 25 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozaj ve % 93 verim tespit edilmiştir.

Yapılan bu çalışmaların hepsinde tahmin edilen ve yeterli arıtım gerçekleştirilmiştir. Tekstil endüstrisi atıksuyunda renk kaynağı olan boyar maddelerin arıtımında klasik fenton, modifiye fenton ve ultrases fenton çalışmaları ile yukarıda belirtilen giderim yüzdeleri tespit edilmiştir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablo 10 kısmında yer alan deşarj standartları sağlanmıştır. Fakat bulunana değerler ham atıksu ile çalışıldıktan sonra uygulanabilirliği kesinlik kazanacaktır.

Fenton prosesi uygulanabilirliği açısından değerlendirildiğinde, prosese esas teşkil eden kimyasal tüketimlerinin ve buna bağlı olarak işletme maliyetlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında veriler ve sonuçlar değerlendirildiğinde fenton prosesinin uygulanabilirliğinin uygun olduğu ve arıtım veriminin yeterli olduğundan fenton prosesin uygulanabilirliğinin bir sakınca olmadığı mütalaa edilmiştir.

## 7. KAYNAKLAR

1. Akkurt, F., Benli, S., Alıcılar, A., 2005. Dispers Kırmızı 1 Tekstil Boyasının Karakterizasyonu ve Uygulanabilirliğinin Araştırılması. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi, Cilt 20, No 4, 429–432.
2. Anabela M.F.M. Guedes, Luis M.P. Madeira, Rui A.R. Boaventura ve Carlos A.V. Costa, 2003. Fenton oxidation of cork cooking wastewater – overall kinetic analysis, Portugal.
3. Arık Pınar, 2005. Pamuklu Tekstil Endüstrisinde Uygun Atıksu Arıtma Teknolojisi Seçimi
4. Başbuğ Melda, 2008. Bentonit Ponza ile Sulu Çözeltilerden ve Tekstil Atıksuyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Isparta, 11-12.
5. Bali U., Çokay Ç.E., Şengül F., 2003. Photochemical Degradation of Phenol in Aqueous Solutions: A Comparative Study, Environmental Health A, Vol. A 38, No: 10, pp. 2259-2277.
6. Bali U., Karagözoğlu B., 2006. Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / pyridine / Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G -133, Sivas.
7. Behnajady M. A. , Modirshahla N. ve Ghanbary F., 2007. A Kinetik Model for the Decoloration of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton Process, Iran.
8. Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J., Leal, A.I., 2001. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of *p*-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. Water Res. 35, 1338.

9. Correia, V.M., Stephenson, T. and Judd, S.J., 1994, Characterization of textile wastewaters-a review. *Environ. Technol.*, 15, 917–929.
10. Chung KT, Stevens SEJ., 1993, Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 54:435-41.
11. Çatalkaya E., Bali U. ve Şengül F., 2004, Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /Fe<sup>+2</sup>: a comparative study, İzmir.
12. Demir, A., Kanat, G., Debik, E., Ağaçcıoğlu, H., 2000. Endüstriyel Atıksularının Arıtım, Denetim ve Kontrolü (Seminer notları). Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
13. Demirci Cerrah, 2007. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Rengin Foto Fenton Prosesiyle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
14. Dolay Eren, 2009 . Emaye Kaplama Endüstrisi Atıksularının Fenton Prosesi İle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
15. Duman Esra, 2006. İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması konulu Yüksek Lisan Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
16. Fongsatitkul, P. Elefsiniotis, A. Yamasmit ve N. Yamasmit 2004. Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry, Thailand.
17. Gogate P. R. ve Pandit A. B., 2003. A Review of Imparative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions, İndia.



18. Gomez, V., Larrenchi, M.S., Callao, M.P., 2007. Kinetik and Adsorption Study of Acid Dye Removal Using Activated Carbon. *Chemosphere*, 69, 1151-1158.
19. Göde, F., 2002. Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atık Sulara Uygulanması. S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 119s, Konya.
20. Gökkuş Ö., 2006. Dispers Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.
21. Gönder Beril Z., Barlas H., 2005. Fenton Prosesi ile Renkli Atıksulardan Renk ve KOI Giderimi, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
22. Gönüllü, M.T., 2004. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Cilt1. Birsen Yayınevi, Kurtiş matbaası, Kod no: Y. 0029, 466s, İstanbul
23. Grau, P., 1992, Textile industry wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 24, 97-103
24. Gulkaya İ., Sürücü G.A. ve Dilek F.B.,2006. Importance of  $H_2O_2 / Fe^{+2}$  ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater, Ankara.
25. Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Aziz, N., 2007. Isotherms, Kinetics And Thermodynamics Of Acid Dye Adsorption On Activated Palm Ash. *Chemical Engineering Journal*, 133, 195–203.
26. Hararcı Sibel, 2005. Tekstil Sanayisinde Anahtar Çevresel Konular, Bursa Çevre Merkezi, Bursa.
27. Hazel, B.G., 1995, Industry evaluation of colour reduction and removal, colour in dyehouse effluent, 59–63.

28. Hsueh C.L., Huang Y.H., Wang C.C. ve Chen C. Y., 2004. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, Taiwan.
29. Huang Y. H., Chen C.C., Huang G.H. and Chou S.S., 2001. Comparison of a Novel Electrofenton Method with Fenton's Reagent in Treating a Highly Contaminated Wastewater, *Wat. Sci. Tech.* 43 (2), 1724.
30. Kang Y. W., Hwang K. Y., 2000. Effect of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process, *Water Research*, 34 ( 10); 2786-2790.
31. Kaykıoğlu, G., Debik, E., 2006. Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes (Anaerobik Arıtım Prosesleri ile Tekstil Atıksularından Renk Giderimi). *Sigma Mühendislik Ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2006/4, 59-68.
32. Kocaer, F.O., Alkan, U.,2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 47-55, Bursa.
33. Kurtoğlu, N., Şenol, D., 2004. Tekstil ve Ekolojiye Genel Bakış, Karsinojen ve Alerjik Etki Yapabilen Tekstil Kimyasalları. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 7(1), 26-31.
34. Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J., 1999. Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Res.*33, 2110.
35. Lin, S.H., Peng, C.F., 1995. Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *J. Environ. Sci. Health A* 30, 89.
36. Lin Sheng H. And Cho C. Lo, 1997. Fenton Process For Treatment Of Desizing Wastewater. *Water Res.* 31, 2050. Yuan Ze Institute of Technology, Neili, Taoyuan 320 Taiwan.

37. Lin, S.H., Lin, C.M., Leu, H.G., 1999. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Res.* 33, 1735.
38. Lui R., Chiu H.M., Shiau Chih-Shiuc, Yeh Ruth Yu-Li ve Hung Yung-Tse, 2005. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes, sf.5, Taiwan
39. Mahiroğlu Ayşe, 2006. Asitli Maden Drenajlarının ( AMD ) Fenton Prosesiyle Arıtımı, Selçuk Üniversitesi, Konya.
40. Maletzky P., Bauer R., 1998, The Photo-Fenton Method-Degradation of Nitrogen Containing Organic Compounds, *Chemosphere*, 37,5,899-909.
41. Manu, B., Chaudhari S., 2002. Anaerobic Decolorisation of Simulated Textile Wastewater Containing Azo Dyes. *Bioresource Technology*, 82, 225-231.
42. Mc Kay, G., 1982, Adsorption of dyestuff from aqueous solutions with activated carbon, *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 32, 759–772.
43. Metcalf & Eddy, 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Fourth Edition, Mc Graw Hill.
44. Montaser Y.G., George H., Roland M., Roland H., 2001, Photochemical Oxidation of P-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Photo-Fenton Process: A Comparative Study, *Waste Management*, 21,1,41-47.
45. Nesheiwat, F.K., Swanson, A.G., 2000. Clean contaminated sites using Fenton's reagent. *Chem. Eng. Prog.* 96 (4), 61.

46. Ölmez, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O., 2003. Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarında Ozon İle Renk Giderimine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi. Su Kirliliği Kontrolü Dergisi, Cilt 13, Sayı 1, sh. 19-24.
47. Ölmez, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O., 2006. Reaktif Boya Banyolarında Kullanılan İyon Tutucuların Yüksek Ph'da Ozon Oksidasyonu ile Renk Giderimi Üzerine Etkisi. İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, Cilt:16, Sayı:1-3, 67-75.
48. Özcan, Y., 1978. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul,
49. Özdemir C., Şahinkaya S., Onüçyıldız M., 2008. Treatment of Pesticide Wastewater by Physicochemical and Fenton Processes, Asian Journal Of Chemistry, Vol.20, No.5, 3795-3804.
50. Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., (2005). Atıksu Arıtımının Esasları, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, İstanbul
51. Petrier, C., Jiang, Y., Lamy, M.-F., 1998. Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives. Environ.Sci.T echnol.32, 1216
52. Sahinkaya, S., Aygun, A., Sevimli, M.F. 2008. *The Application Of Fe0/H2O2 For Color Removal*. VIII th International Scientific Conference, Modern Management of Mine Producing Ecology and Environmental Protection, SGEM, Vol. 1, pp 803 - 811, 16 - 20 June 2008, Albena-Varna / Bulgaria.
53. Sandhya, S., Swaminathan, K., 2006. Kinetic analysis of treatment of textile wastewater in hybrid column upflow anaerobic fixed bed reactor. Chemical Engineering Journal 122, 87-92.

54. Solmaz S. K. A., Birgül A., 2007. Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOI ve Renk Gideriminin Araştırılması, Ekoloji Çev-Kor, 15,62, 72 – 80, Bursa.
55. Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., 2000. İndigo Boyar Maddelerinin Anaerobik Arıtılabilirliklerinin İncelenmesi. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi, Cilt: 2, Sayı: 3, 23-34.
56. Sun Jian-Hui, Sun Sheng-Peng, Wang Guo-Liang ve Qiao Li-Ping, 2006. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, China.
57. Şenel Ü., 2006. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddelerin Mutajenik Etkilerinin Umu-Tsti İle Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul
58. Tang, W.Z., Huang, C.P., 1996. 2,4,-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. Envir on. Technol.17, 1371.
59. Tarlan E.,2007. Çevre Mühendisliği Temel İşlemler – I Ders Notları, Selçuk Üniversitesi, Konya.
60. Tünay O., 1996, Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İTÜ Yayınları, 186 s.
61. Tutak M., 2006. Reaktif Tekstil Boyalarında Alternatif Reaktif Gruplarının Denenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
62. Venkatadri, R., Peters, R.V., 1993. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent and titanium dioxide assisted photocatalysis. Hazard. Waste Hazard.Mater . 10, 107.

- 63.** Walling C. AND Kato S. ( 1971) The Oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. J. American Chem. Soc. 93, 4275 – 4281