



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Makine ve İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tekstil Endüstrisi Atıksularından Fenton Prosesi ve  
Biyosorpsiyon Yöntemi İle Renk Giderimi ve Örnek  
Tesis Modeli**

**M.Fatih GÖZÜKIZIL**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı**

**Prof.Dr.Nurgül ÖZBAY**

**BİLECİK, 2013**

**PROJE NO: 2010-01.BİL-009**

**Ref:462946**

## ÖZET

Sentetik tekstil boyarmaddesi olan reaktif grubu remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin biyosorpsiyon ve fenton prosesi yöntemi ile giderimi bu çalışma kapsamında araştırılmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri için ayçiçeği küspesi biyosorbent olarak kullanılmıştır. Deneylerde boyarmadde biyosorpsiyonu için; pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent miktarı etkisi, elektrolit etkisi, temas süresi ve sıcaklık etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Deneysel verilere yalancı birinci ve ikinci derece adsorpsiyon kinetiği, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Ayçiçeği küspesine ön ve elementel analizi uygulanıp, FTIR spektrum alınmıştır. Fenton ve foto-fenton prosesleri için yapılan deneylerde; demir sülfat miktarı, hidrojen peroksit miktarı ve pH etkisi incelenmiş, kinetik çalışmaları yapılmıştır.

Ayçiçeği küspesi üzerine boyarmaddelerinin biyosorpsiyonun da optimum şartlarda renk giderimi remazol red için %71 ve remazol yellow için %70 olarak bulunmuştur. Deneysel verilerin, yalancı ikinci dereceden kinetik model ile ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Fenton ve Foto-Fenton proseslerinden oluşan ileri oksidasyon teknikleri remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin üzerinde uygulanmış ve her bir sistem özellikle renk giderimi açısından ayrı ayrı incelenmiştir. Fenton prosesi ve Foto-Fenton prosesi için optimum şartlarda renk parametrelerinde elde edilen giderim verimleri Fenton ve Foto-Fenton prosesleri için sırasıyla remazol red için %98 ile %99, remazol yellow için %85 ile %87 olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler;** Biyosorpsiyon, Fenton Prosesi , Foto Fenton Prosesi, Arıtım, Remazol Red, Remazol Yellow, Ayçiçeği, Reaktif Boyarmaddeler, Langmuir, Freundlich

## ABSTRACT

Sunflower pulp is used as biosorbent for biosorption experiments. Biosorption experiments of Remazol red and Remazol yellow dyestuff on the sunflower pulp for, pH, initial concentration, the amount of adsorption effect, electrolyte effect, and the condition time, temperature were investigated such as parameters. Pseudo first and second order adsorption kinetics, Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were applied to the experimental data. Proximentel and elemental analysis applied to sunflower pulp and FTIR spectra were taken. In the experiments for Fenton and photo-Fenton process, the amount of ferrous sulfate, and pH parameters such as the amount of hydrogen peroxide were examined, kinetic studies were carried out.

The biosorption of the dyestuff on sunflower pulp, optimum conditions for the decolorization was found to be 70% for remazol red and %71 for remazol yellow. Experimental data were observed compatible with dummy-second-order kinetic model and Langmuir adsorption isotherm model. Advanced oxidation techniques consisting Fenton and photo-Fenton processes applied on remazol red and yellow dyes and each system were investigated separately especially in terms of color removal. Removal efficiencies of the optimum conditions obtained from the color parameters for Fenton and photo-Fenton process was found to be respectively 99% to 98% and respectively 85% to 87% for Remazol Red, Remazol yellow.

**Key Words;** biosorption, Fenton Process, Foto-Fenton Process, decontamination, Remazol Red, Remazol Yellow, Sunflower, reactive dyes, Langmuir, Freundlich

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın konu seçiminde, planlanıp yürütülmesinde, tüm laboratuvar imkanlarının sağlanmasında, çalışmam boyunca gerekli her türlü kaynağın temin edilmesinde, beni yönlendiren ilgi, destek ve birikimlerini esirgemeyen, değerli danışman hocam Sayın Prof.Dr. Nurgül ÖZBAY'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Desteği, sevgisi ile her zaman yanımda olan sevgili eşime ve varlığı ile güven veren sevgileri ile beni yücelten kıymetli anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. SüheylaYEREL'e, tez çalışmamda desteklerini esirgemeyen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ve Merkezi Araştırma Laboratuvarı kıymetli çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Pazaryeri Meslek Yüksekokulundaki değerli mesai arkadaşlarıma katkıdan dolayı ayrıca teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	x
<b>1.GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. BOYARMADELER</b> .....	3
2.1.Boyarmaddelerin Sınıflandırılması .....	3
2.2.Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması .....	3
2.3.Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınırlandırılması .....	4
2.3.1.Reaktif Boyarmaddeler .....	5
2.3.2.Reaktif Boyarmaddenin Kimyasal Yapısı.....	6
2.3.3. Reaktif boyarmaddenin Avantajları ve Sakıncaları .....	6
2.4.Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kirletici Parametreler .....	7
<b>3.RENK GİDERME YÖNTEMLERİ</b> .....	8
3.1.Kimyasal Yöntemler .....	8
3.1.1.Oksidasyon.....	9
3.1.1.1.Ozon .....	10
3.1.1.2.Fotokimyasal Yöntem .....	10
3.1.1.3. Sodyum Hipoklorit (NaOCl).....	11
3.1.1.4. Elektrokimyasal yöntem .....	11
3.1.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi .....	12
3.1.3. Cucurbituril ile Arıtım .....	12
3.2. Fiziksel Yöntemler .....	13
3.2.1. Membran Filtrasyonu .....	13
3.2.2. İyon Değişimi.....	14
3.3.Biyolojik Yöntemler .....	15
3.3.1.Aerobik Arıtma .....	15
3.3.2.Anaerobik Arıtım .....	16
<b>4.ADSORPSİYON</b> .....	17

4.1.Adsorpsiyon Tipleri .....	18
4.1.1.Fiziksel Adsorpsiyon.....	18
4.1.2.Kimyasal Adsorpsiyon.....	19
4.1.3.Değişim Adsorpsiyonu.....	19
4.2.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	19
4.3.Adsorpsiyon Termodinamiği .....	21
4.4.Adsorpsiyon Kinetiği .....	23
4.5.Adsorpsiyon İzotermi .....	24
4.5.1.Langmuir İzotermi .....	24
4.5.2.Freundlich İzotermi.....	25
4.6. Adsorpsiyon ile İlgili Yapılan Çalışmalar .....	26
<b>5-FENTON PROSESİ .....</b>	<b>30</b>
5.1.Fenton Prosesinde Oluşan Reaksiyonlar .....	31
5.2.Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler.....	32
5.2.1.pH Etkisi .....	32
5.2.2.Sıcaklık Etkisi .....	33
5.2.3.Demir Konsantrasyonunun Etkisi .....	33
5.2.4.Hidrojen peroksit miktarının etkisi .....	33
5.3.Fenton Prosesi İle İlgili Yapılan Çalışmalar .....	34
<b>6.MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>36</b>
6.1.Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	38
6.1.1.pH Etkisi .....	38
6.1.2.Konsantrasyon Etkisi .....	39
6.1.3.Biyosorbent Miktarı Etkisi.....	39
6.1.4.Sıcaklık ve Zaman Etkisi .....	39
6.2. Fenton Proses Çalışmaları.....	39
6.2.1. pH Etkisi .....	39
6.2.2. Hidrojen Peroksit Miktarının Etkisi .....	40
6.2.3. Fe <sup>+2</sup> Miktarının Etkisi.....	40
<b>7.DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>41</b>
7.1.Hammaddenin Özellikleri.....	41
7.2.Biyosorpsiyon Deneyleri .....	42
7.2.1.Biyosorpsiyonun pH ile Değişimi .....	42
7.2.2 Biyosorpsiyonun Biyosorbent Miktarı İle Değişimi .....	43

7.2.3. Biyosorpsiyonun Başlangıç Konsantrasyonu ile Değişimi .....	45
7.2.4.Elektrolit etkisi.....	46
7.2.5.Biyosorpsiyonun Bekleme Süresi ve Sıcaklık ile Değişimi.....	47
7.3.1.Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Veriler.....	50
7.3.2.Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Veriler.....	52
7.4.İzoterm Çalışmaları.....	53
7.5.Adsorpsiyon Termodinamiği .....	56
7.6.Fenton Deneyleri.....	57
7.6.1.FeSO <sub>4</sub> Miktarının Etkisi.....	57
7.6.2.Hidrojen Peroksit Miktarının Etkisi .....	58
7.6.3.pH Etkisi .....	60
7.6.4.Kinetik Çalışma .....	61
7.7. Örnek Tekstil Atıksuyu Arıtma Tesis Akış Planı .....	63
<b>8.SONUÇLAR.....</b>	<b>66</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>70</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1:</b> Tekstil Endüstrisi Atıksuları Kirleticisi Parametreleri.....	7
<b>Çizelge 5.1:</b> Fenton Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları .....	30
<b>Çizelge 6.1:</b> Hammaddeye Uygulanan Analizler ve Kullanılan Standartlar .....	38
<b>Çizelge 6.2:</b> Hammaddeye Uygulanan Analizler ve Kullanılan Cihazlar .....	38
<b>Çizelge 7.1:</b> Ayçiçeği Küspesi Ön Analiz Sonuçları.....	41
<b>Çizelge 7.2:</b> Ayçiçeği Küspesi Elementel Analiz Sonuçları .....	41
<b>Çizelge 7.3:</b> Ayçiçeği Küspesi Üzerine Remazol Red ve Remazol Yellow Adsorpsiyonunun Grafiklerden Hesaplanan Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Değerleri .....	50
<b>Çizelge 7.4:</b> Ayçiçeği Küspesi Üzerine Remazol Red ve Remazol Yellow Adsorpsiyonunun Grafiklerden Hesaplanan Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Değerleri .....	52
<b>Çizelge 7.5:</b> Ayçiçeği Küspesi Üzerine Remazol Red ve Remazol Yellow Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Sabitleri .....	54
<b>Çizelge 7.6:</b> Ayçiçeği Küspesi Üzerine Remazol Red ve Remazol Yellow Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Sabitleri .....	55
<b>Çizelge 7.7:</b> Ayçiçeği Küspesi Üzerine Remazol Red ve Remazol Yellow Boyarmaddelerinin 20,30 ve 40 °C'lik Sıcaklıklarda Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Sonuçları .....	56
<b>Çizelge 7.8:</b> Remazol Red ve Remazol Yellow Boyarmaddelerinin Fenton ve UV Fenton Prosesine Göre b,m ve R <sup>2</sup> Değerleri .....	62



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 2.1:</b> Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması .....	3
<b>Şekil 6.1:</b> Remazol Red Boyarmaddesinin Kimyasal Yapısı, .....	36
<b>Şekil 6.2:</b> Remazol Yellow Boyarmaddesinin Kimyasal Yapısı,.....	36
<b>Şekil 6.3:</b> Ayçiçeği ( <i>Helianthus Annuus</i> ) .....	37
<b>Şekil 7.1:</b> Ayçiçeği Küspesinin Ft-Ir Spektrumu.....	42
<b>Şekil 7.2:</b> Remazol Red Biyosorpsiyonunun pH İle Değişimi .....	43
<b>Şekil 7.3:</b> Remazol Yellow Biyosorpsiyonunun pH İle Değişimi.....	43
<b>Şekil 7.4:</b> Remazol Red Biyosorpsiyonuna Biyosorbent Miktarının Etkisi .....	44
<b>Şekil 7.5:</b> Remazol Yellow Biyosorpsiyonuna Biyosorbent Miktarının Etkisi.....	44
<b>Şekil 7.6:</b> Remazol Red Biyosorpsiyonunun Başlangıç Konsantrasyonu İle Değişimi	45
<b>Şekil 7.7:</b> Remazol Yellow Biyosorpsiyonunun Başlangıç Konsantrasyonu İle Değişimi.....	45
<b>Şekil 7.8:</b> Remazol Red Biyosorpsiyonuna Elektrolit Derişiminin Etkisi.....	46
<b>Şekil 7.9:</b> Remazol Yellow Biyosorpsiyonuna Elektrolit Derişiminin Etkisi .....	46
<b>Şekil 7.10:</b> Remazol Red Boyarmadde Gideriminin 20 °C' de Bekleme Süresi İle Değişimi.....	47
<b>Şekil 7.11:</b> Remazol Yellow Boyarmadde Gideriminin 20 °C' de Bekleme Süresi İle Değişimi.....	48
<b>Şekil 7.12:</b> Remazol Red Boyarmadde Gideriminin 30 °C' de Bekleme Süresi İle Değişimi.....	48
<b>Şekil 7.13:</b> Remazol Yellow Boyarmadde Gideriminin 30 °C' de Bekleme Süresi İle Değişimi.....	49
<b>Şekil 7.14:</b> Remazol Red Boyarmadde Gideriminin 40 °C' de Bekleme Süresi İle Değişimi.....	49
<b>Şekil 7.15:</b> Remazol Yellow Boyarmadde Gideriminin 40 °C' de Bekleme Süresi İle Değişimi.....	50
<b>Şekil 7.16:</b> Remazol Red Boyar Maddesinin 20 °C, 30 °C ve 40 °C' de Yalancı Birinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği.....	51
<b>Şekil 7.17:</b> Remazol Yellow Boyar Maddesinin 20 °C, 30 °C ve 40 °C' de Yalancı Birinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği.....	51

<b>Şekil 7.18:</b> Remazol Red Boyar Maddesinin 20 °C, 30 °C ve 40 °C’ de Yalancı İkinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği .....	52
<b>Şekil 7.19:</b> Remazol Yellow Boyar Maddesinin 20 °C, 30 °C ve 40 °C’ de Yalancı İkinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği .....	53
<b>Şekil 7.20:</b> Remazol Red Boyar Maddesinin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	54
<b>Şekil 7.21:</b> Remazol Yellow Boyar Maddesinin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	54
<b>Şekil 7.22:</b> Remazol Red Boyar Maddesinin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....	55
<b>Şekil 7.23:</b> Remazol Yellow Boyar Maddesinin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi ...	55
<b>Şekil 7.24:</b> Remazol Red ve Remazol Yellow Boyar Maddelerinin Biyosorpsiyonu İçin 1/T’ye Karşı Lnk Grafiği .....	57
<b>Şekil 7.25:</b> FeSO <sub>4</sub> Miktarına Bağlı Remazol Red Boyarmaddesine Ait Renk Giderimi .....	58
<b>Şekil 7.26:</b> FeSO <sub>4</sub> Miktarına Bağlı Remazol Yellow Boyarmaddelerine Ait Renk Giderimi .....	58
<b>Şekil 7.27:</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Miktarına Bağlı Remazol Red Boyarmaddelerine Ait Renk Giderimi .....	59
<b>Şekil 7.28:</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Miktarına Bağlı Remazol Yellow Boyarmaddelerine Ait Renk Giderimi .....	59
<b>Şekil 7.29:</b> pH Miktarına Bağlı Remazol Red Boyarmaddesine Ait Renk Giderimi ...	60
<b>Şekil 7.30:</b> pH Miktarına Bağlı Remazol Yellow Boyarmaddesine Ait Renk Giderimi .....	61
<b>Şekil 7.31:</b> Remazol Red ve Remazol Yellow Boyarmaddelerinin Fenton ve UV Fenton Prosesine Ait Kinetik Grafiği .....	62

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>BOİ:</b>	Biyolojik oksijen ihtiyacı
<b>C:</b>	Adsorbanla dengede olan sıvı faz derişimi (mg/L);
<b>C<sub>0</sub> :</b>	Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
<b>C<sub>e</sub> :</b>	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
<b>FT-IR:</b>	Fourier Transform İnfrared
<b>k<sub>1</sub>:</b>	Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>2</sub>:</b>	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk)
<b>K<sub>f</sub> :</b>	Freundlich İzotermde adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
<b>K<sub>L</sub>:</b>	Langmuir adsorpsiyon sabitidir(1/mg)
<b>KOİ:</b>	Kimyasal oksijen İhtiyacı
<b>M:</b>	Molarite
<b>n :</b>	Freundlich İzotermde adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit
<b>ppm:</b>	Milyonda bir (mg/L)
<b>q:</b>	Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
<b>q<sub>m</sub>:</b>	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
<b>q<sub>t</sub>:</b>	t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
<b>R<sup>2</sup> :</b>	Korelasyon katsayısı
<b>rpm :</b>	Revolutions per minute (dakikadaki devir sayısı)
<b>T:</b>	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
<b>t:</b>	Süre (dk.)
<b>UV:</b>	Ultra Viole
<b>ΔG :</b>	Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
<b>ΔH :</b>	Entalpi değişimi (kJ/mol)
<b>ΔS:</b>	Entropi değişimi (kJ/mol K)

## 1.GİRİŞ

Günümüzde dünyadaki nüfus artışına paralel olarak endüstrinin sürekli ve hızlı gelişmesi, çevre kirliliği başta olmak üzere birçok sorunu beraberinde getirmektedir. Çevre kirliliği türlerinden birisi olan su kirliliği, akarsu ve nehirlerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle bozulması olarak ifade edilmektedir. Su kirliliğine neden olan etmenler;

- a) Tarımsal etkinlikler,
- b) Endüstriyel atıklar,
- c) Evsel atıklar,
- d) Kimyasal, fizyolojik, biyolojik ve atmosferik kirliliklerdir (Çalık, 2008).

Endüstriyel atıklardan birisi olan tekstil atık suları, içerdikleri çok değişik kimyasallardan ve özellikle de boyar maddelerden dolayı arıtılması zor atık sularındadır. Tekstil endüstrisinde boyama ve yıkama adımları sırasında lif üzerine sabitlenmemiş boyarmaddeler nedeniyle büyük miktarda renkli atık su oluşmaktadır (Santos, 2008). Tekstil endüstrisi tarafından üretilen atıksu, deşarj hacimleri ve atık kompozisyonu göz önüne alındığında tüm endüstriyel atık sularının arasında en çok kirleten atıksulardan biri olarak nitelendirilmektedir (Kumari, 2007).

Dünyada 100.000 çeşit den fazla boya bulunup, tekstil endüstrisinde günlük  $7.10^5$  tonun üzerinde kullanılmaktadır. Boya üretim tesislerinde günlük %2, tekstil ve benzeri endüstrilerde ise %10 gibi yüksek miktarlarda atık çevreye verilmektedir. Tekstil endüstrisinin boyama ve bitirme işlemleri ana kirlilik kaynaklarına neden olmaktadır. Kullanılan boyarmaddelerin %60'ını reaktif grubu boyarmaddeler oluşturmaktadır.

Önemli organik kirleticiler arasında yer alan reaktif boyalar parlak renk sağlaması, mükemmel renk sabitlenmesi ve uygulanabilirliğinin kolay olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaktif boyalar geleneksel arıtım işlemlerinden etkilenmeden atık su ile birlikte çıktıkları için çevresel yönden en sorunlu boyalar olarak kabul edilmektedirler. Ayrıca boya içeren nehir ve göllere boşaltılan renkli atık sular, doğal su kütlelerinde güneş ışığı geçirgenliğini engelleyerek, sırasıyla hem fotosentetik aktivitenin hem de oksijen konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır (Virarahavan, 2000).

Atıksulardan boyarmadde gideriminin de fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler arasında olan adsorpsiyon yöntemi, işlemin ucuz ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle tercih edilmektedir. Kimyasal maddelerin biyokütle tarafından adsorpsiyonu biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. En yaygın kullanılan kimyasal yöntem ise fenton oksidasyon prosesidir.

Bu çalışmanın amacı; biyosorpsiyon ve fenton yöntemi kullanılarak, sulu çözeltilerden reaktif grubu boyarmaddelerin gideriminin incelenmesi ve bu yöntemlerin karşılaştırılmasıdır. Deneylerde boyarmadde olarak remazol red ve remazol yellow seçilmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinde, biyosorbent olarak ayçiçeği küspesi kullanılmış ve boya derişiminin, başlangıç pH'sının, adsorban miktarının, adsorpsiyon süresinin, sıcaklığının ve elektrolit türünün renk giderimine olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyona ait kinetik modelleme çalışmaları da yapılmıştır. Fenton deneylerinde ise boyarmadde giderimindeki en iyi sonuçların alındığı optimum dozları belirlemek amacıyla Fe (II), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH ve süre etkisi araştırılmıştır. Her iki yöntemin kullanıldığı tesis işlem akış planı çizilmiştir.

## 2. BOYARMADDELER

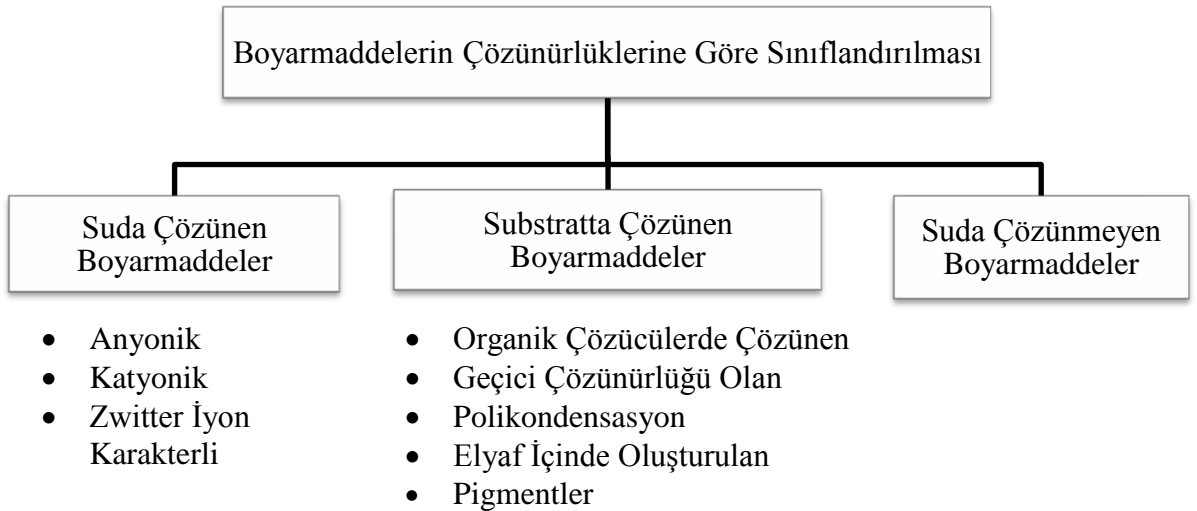
Boyarmaddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisi de renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyarmadde prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Bütün renkli organik bileşikler rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerir. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino (-NH<sub>2</sub>), yer değiştiren amino (-NHR, NR<sub>2</sub>), hidroksil (-OH), metoksi (-OCH<sub>3</sub>), sülfonik (-SO<sub>3</sub>H) ve karboksil (-COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülü elyafa karşı afiniteye sahip olması ve suda çözünmesini sağlar (Özcan, 1978; Arıcı, 2000).

### 2.1.Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler kimyasal yapısı, çözünürlükleri ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılabilirler. Boyar maddeler kimyasal yapısı bakımından inorganik veya organik bileşikler olarak ikiye ayrılırlar. Renklendiriciler ya boyarmadde ya da pigmenttirler. Pigmentler sulu ortamda çözünmezken boyarmaddeler sulu ortamda çözünebildiği gibi pigmentlerden farklı olarak boyayacakları maddelere özgün ilgi göstermektedirler (Zollinger, 1991).

### 2.2.Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Çözünürlük özelliklerine göre boyarmaddelerin sınıflandırılması Şekil 2.1'de verilmiştir (Şeker 2007).



Şekil 2.1.Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

### 2.3.Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınırlandırılması

Boyama işleminde boyarmaddenin kimyasal yapısından farklı olarak boyama özelliklerine göre sınıflandırılması kullanılmaktadır. Boyarmaddeler, boyama özelliklerine göre;

1-Direkt boyarmaddeler: Genellikle sülfonik asitlerin bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzları olan boyarmaddedir. Renkli kısmını oluşturan iyon anyon şeklindedir. Selülozik elyafların boyanmasında direkt bir boyarmadde olarak, bazen ise asidik boyar madde olarak protein esaslı elyafların boyanmasında kullanılabilirler.

2-Küpe boyarmaddeleri: Genel olarak suda çözünmeyen fakat sodyum hidroksit gibi indirgen maddeler yardımı ile suda çözünebilir bileşiklere dönüşebilen, haslıkları ve fiyatı yüksek boyar maddelerdir.

3-Kükürt boyarmaddeleri: Kükürt içeren karmaşık yapılı organik bileşiklerdir. Selülozik elyafların boyanmasında kullanılan renkleri parlak, yaş haslıkları yüksek ve fiyatları düşük boyar maddelerdir.

4-Azoik boyarmaddeler: Selülozik elyafların uygun fiyatta parlak, has renklerde boyanmasına yarayan suda çözünmeyen pigmentlerdir.

5-İngrain boyarmaddeleri: Selülozik elyafların boyanmasında kullanılan, boyama işlemi bakır , nikel gibi tuzların elyaf içerisinde birleşmesiyle meydana geldiğinden haslıkları çok yüksek olan boyar maddelerdir.

6-Oksidasyon boyarmaddeleri: Selülozik elyafların boyanmasında kullanılan haslığı çok yüksek bir boyarmaddedir.

7-Asit boyarmaddeler: Genellikle protein ve poliamid elyafların boyanmasında kullanılır. Selüloza karşı afinitesi yoktur.

8-Bazik boyarmaddeler: Katyonik boyar maddelerde denilen, renkli kısmı katyon halinde olan boyar maddelerdir. Yün ve pamuk boyar maddesi olarak ve poliakrilonitril elyaf boyamasında büyük önem kazanmışlardır.

9-Mordan boyarmaddeleri: Genel olarak tekstil materyaline karşı direkt afiniteye sahip değildirler. Selüloz ve protein elyaflarını bir metal tuzla mordanlandıktan sonra boyayabilirler.

10-Krom boyarmaddeleri: Asit mordan boyar maddeleri de denilen yün ve poliamidin boyanmasında kullanılır.

11-Metal-Kompleks boyarmaddeler: Metal kompleksleri şeklinde üretilen yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf boyarmaddeleridir.

12-Dispers boyarmaddeler: Sudaki Çözünürlükleri az olan organik bileşiklerin ince öğütülmüş süspansiyonu şeklinde, primer sekonder asetat ve sentetik elyaflara uygulanan boyarmaddelerdir.

13-Pigment boyarmaddeler: Özel bir grup olan pigment boyarmaddelerin tekstil elyafına ilgisi yoktur. Her cins elyafa basit tekniklerle uygulanabilirler.

Yukarıdaki sınıflandırmada görüldüğü gibi çeşitli boyarmaddeler farklı elyaf türlerine çekilebilirler. Çekim boyarmaddenin türüne, elyafın cinsine ve işleme durumuna bağlıdır. Tekstil materyalinin boyanmasında boyar madde seçimi yapılırken; materyalin kullanılacağı yere, boyarmaddenin materyale uygulanma şekline ve materyalin göreceği işlemlere dikkat edilmelidir (Özcan, 1978). Bu çalışma kapsamında reaktif grubu boyar maddeler kullanılacaktır.

### **2.3.1.Reaktif Boyarmaddeler**

Reaktif boyarmaddeler başta pamuk, viskon, keten gibi selülozik elyaflar olmak üzere çok fazla olmamakla beraber yün, naylon, ipek ve deri boyamasında kullanılabilir. Reaktif boyarmaddelerde renk gamı tamdır, azoik ve bazik boyarmaddelerin aksine renkleri çok parlaktır (Özcan, 1978). Basit ve hızlı uygulama teknikleri ekonomik açıdan büyük önem taşıyan reaktif boyarmaddeler uygun depolama koşullarında hemen hemen sınırsız depolama ömrüne sahiptirler (Ölmez, 1999).

Reaktif boyar maddeler selüloz liflerine reaktif grupları üzerinden kovalent bağla sağlam bağlandıklarından yaş haslıkları yüksek boyamalar elde etmektedir (Çoban, 1999). Reaktif boyar maddeler anyonik boyarmadde olduklarından boyama bazik ortamda gerçekleşir (Gürcüm, 2005). Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanındaki bir reaktif bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Reaktif boyar maddeler yüksek ölçüde suda çözünür boyarmaddelerdir (Özcan 1978).

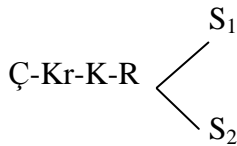
Reaktif boyarmaddeler genel olarak reaktif grubunun kimyasal yapısına göre ve bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırılırlar. Azalan aktiviteye göre reaktif boyarmaddeler şu şekilde sıralanabilir;



- 1-Diklortriazin
- 2-Diflorkloropirimidin
- 3-Vinilsülfon
- 4-Monoklortriazin
- 5-Kloropirimidin
- 6-Akrilolamino
- 7-Monoflortriazin

### 2.3.2. Reaktif Boyarmaddenin Kimyasal Yapısı

Reaktif boyarmaddenin kimyasal yapısı;



**Ç**-Çözünürlük sağlayan grup; Bu grup boyarmaddenin suda çözünmesini sağlar.

**Kr**-Kromofor grup; boyarmadde molekülüne renklilik veren gruptur.

**K**-Köprü grup; Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan –NH, –CO, –SO<sub>2</sub> gibi gruplardır.

**R**-Reaktif grup; Lifteki fonksiyonel grup ile kovalent bağ yapan gruptur. Lif ile ilişkiye girerek lif-boyarmadde arasında kovalent bağ oluşturur.

**S<sub>1</sub>**-Substitüsyon reaksiyonu sırasında yer değiştiren substitüent

**S<sub>2</sub>**-Diğer substitüentlerdir (Yakartepe, 1995).

### 2.3.3. Reaktif boyarmaddenin Avantajları ve Sakıncaları

Reaktif boyarmaddenin Avantajları

\*Liflere kovalent bağlandıkları için yaş haslıkları yüksektir.

\*Boyama işlemi kolaydır.

\*Her türlü renk ve kombinasyonu bulunmaktadır.

\*Canlı ve parlak renklerde boyamalar elde edilmektedir.

Sakıncaları;

\*Boyarmaddenin bir kısmı su ile reaksiyona girerek bozulmaktadır.

\*Bozulan bu boyarmaddeler liflere, kumaşa zayıf kuvvetle bağlandıklarından son yıkamalarda uzaklaştırılması gerekir. Bu nedenden dolayı yıkamada enerji,su,atık su ve maliyeti yüksektir.

\*Atık suya giden boyarmadde,çevre ve arıtma sorunları fazladır (Çoban, 1999).

#### 2.4.Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kirletici Parametreler

Tekstil atıksuları yüksek KOI ve BOI'ye sahip, askıda katı maddelerin fazla olduğu yoğun renkli atıksulardır. Tekstil atıksularında temel kirletici parametreler çizelge 2.1 'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Tekstil Endüstrisi Atıksuları Kirletici Parametreleri

Tekstil Endüstrisi Atıksuları Kirletici Parametreleri		
1-Kimyasal Parametreler	2-Fiziksel Parametreler	3-Biyolojik Parametreler
•Organik ve inorganik bileşikler	•Çözünmemiş bileşikler	•Biyolojik oksijen ihtiyacı
•Asidite ve alkalilik	• Sıcaklık	• Patojenik bakteriler
•pH	• Koku	• Kimyasal zehirlilik
•Toplam organik karbon	• Renk	
•Kimyasal oksijen ihtiyacı	• Radyoaktivite	
•Klor iyonu	• Köpük	
•Klor ihtiyacı	• Korozyon	
•Sertlik (Kalsiyum ve Magnezyum)	• Çözünmüş oksijen	
•Toplam çözünmüş tuzlar		
•Fenol		
•Yağ ve hidrokarbonlar		
•Spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag)		

### 3.RENK GİDERME YÖNTEMLERİ

Boyar maddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir: rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup. Literatürde kimyasal yapısına göre veya uygulandığı ipliğin tipine göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Correia vd., 1994).

Dünyada yaklaşık yıllık  $7 \times 10^5$  ton civarında boyar madde üretilmektedir ve piyasada yüz bin çeşit ticari boya mevcuttur. Bu boyar maddeler yaygın olarak tekstil, boya, kozmetik gibi çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Piyasada kullanılmakta olan boyaların % 70'ini oluşturan azo kromoforlu reaktif boyalar (-N=N-) çift bağı ile karakterize edilirler. Kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik köklerine bağlı olarak bu boyar maddelerin giderimi oldukça zor bir işlemdir (Amrane vd., 2008; Koprivanac vd., 2006).

Günümüzde tekstil endüstrisinde boyanacak maddelerin özelliklerine göre çeşitli boyar maddeler üretilmektedir. Bu yüzden, boya içeren atık suların bileşenleri üretilen tekstil ürüne göre değişmektedir. Modern tekstil boyalarının yapılarını ve renklerini korumaları için yüksek derecede kimyasal ve fotolitik kararlılığa sahip olması beklenmektedir (Easton, 1995). Bu yüzden boyalar güneş, deterjan, sabun ve, sulara karşı dayanıklı olacak şekilde üretilmektedirler (Mc Kay, 1999). Özellikle tekstil endüstrisinde fazlaca kullanılan boyar maddeler genellikle toksik ve kanserojen etkiye sahiptirler. Bu yüzden endüstriyel atıkların ihtiva ettikleri boyar madde kirlilikleri istenmeyen bir durum oluşturmaktadır. Bu tür kirlilikler ile temas edildiğinde kanser, mutasyon ve cilt hastalıklarına sebep olabilirler (Acemioğlu, 2004). Ayrıca diğer canlı hayatına da olumsuz etki yapabilirler. Bu nedenle bu tür kirliliklerin bertaraf edilmesi insan sağlığı ve çevrenin korunması açısından oldukça önemlidir. (Doğan ve Alkan, 2003). Boyaların bu özellikleri atık suların temizlenmesi yöntemlerini de etkilemektedir. Boya içeren atık suların arıtılması için biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı birçok yöntem kullanılmaktadır.

#### 3.1.Kimyasal Yöntemler

Tekstil fabrikası atıksularının arıtılmasında mekanik arıtım yeterli olmadığı durumlar için kimyasal arıtım uygulanabilir. Kimyasal arıtımda kendi ağırlığıyla

çökemeyen katı maddelerle, kolloidler ve çözünmüş maddelerin, suya pıhtılaştırıcı ve pıhtılaştırmaya yardımcı maddeler ilave etmek ve karıştırmak suretiyle yumaklar halinde çökeltmeleri sağlanır.

Kimyasal arıtım sistemleri bir seri fiziksel ve kimyasal süreçlerin birleşmesinden meydana gelmiştir. Bu sistem içerisinde dengeleme, hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çöktürme, çamur giderme, filtrasyon ve dezenfeksiyon birimleri bulunabilir. Kimyasal arıtım özellikle renkli veya ince dağılmış katı tanecikler içeren atıksulara uygulanmaktadır. Kimyasal arıtım sonucunda genellikle büyük hacimlerde çamur oluşur (Gürel, 2006).

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet görmesi şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, 1991). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtmadır.

### **3.1.1.Oksidasyon**

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyar madde giderilir (Kocaer, 2002). Kimyasal oksidasyon uygulamaları; oksitleme ürünlerinin zararlı olmaması, arıtma veriminin yüksek olması ve uygun sürede gerçekleşmesi, oksitleyici maddenin ekonomik olması nedeniyle kısıtlamaktadır (Tünay, 1990).

Kimyasal oksidasyon prosesi, kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanmaktadır. Bu proses indirgenme yükseltgenme prosesi olarak da bilinmektedir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüştürülmesidir. Oksitleme proseslerinde, oksitleyiciler ile boyarmaddenin biyolojik olarak parçalanabilir hale dönüştürülmesi sağlanır. Klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi spesifik oksitleyiciler oksidan olarak kullanılmaktadır (Easton, 1995).

### **3.1.1.1.Ozon**

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır (Perkins vd., 1995). Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır (Wu ve Wang, 2001). Bu metot özellikle çift bağlı boyar madde gideriminde etkilidir (Slokar ve Le Marechal, 1997). Boyar maddedeki kromofor gruplar genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bunların kırılmasıyla daha küçük moleküller oluşur ve boyar madde renksiz hale gelmektedir (Peralto-Zamora vd., 1999). Temel dezavantajı gaz halde uygulanması ve uygulamada atık suyun hacminin arttırılamamasıdır. Ayrıca yarılanma ömrünün kısa olması (20 dakika), ortamın pH'sından, sıcaklığından, tuz konsantrasyonundan etkilenmesi ve maliyetinin yüksek olması diğer dezavantajlarıdır (Xu ve Lebrun, 1999). Ozonlama ile dispers boyalar hariç diğer tüm boyalarda yüksek renk giderme verimleri elde edilmiştir. Sıcaklığın, organik madde konsantrasyonlarının, tekstil madde miktarının ve diğer kirletici miktarlarının artması ozon tüketimini ve dolayısıyla işletme masraflarını da artırır (Kuo, 1992).

### **3.1.1.2.Fotokimyasal Yöntem**

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerin oluşmasıyla meydana gelmektedir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar. Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Genellikle, pH 7 olduğunda, UV radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı

değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi söz konusudur (Slokar ve Marechal, 1998). Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

### **3.1.1.3. Sodyum Hipoklorit (NaOCl)**

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl<sup>-</sup> ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir.

Reaktif boyaların arıtımında daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıttıktan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Kocaer ve Alkan, 2002). Güçlü bir oksidasyon ajanı olan hidrojen peroksit tekstil boyahanelerinde ağartma amacı ile sık sık kullanılır. Boyahanelerde hâlihazırda olduğu için de kolayca bulunabilecek bir maddedir (Aniş, 1998). Renk giderimindeki artış ortamdaki klor konsantrasyonuna bağlıdır. Yöntemde klorun kullanılmasından ve fazla klorun atık suda kalmasından dolayı çok sık kullanılan bir yöntem değildir (Slokar, 1997). Ayrıca reaksiyon sonucu kanserojen ve toksik aromatik aminlerin oluşumu, yöntemin kullanımını sınırlamaktadır.

### **3.1.1.4. Elektrokimyasal yöntem**

Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir (Vlyssides vd., 2000). Elektrokimyasal prosesler, katı, sıvı ve gazlarda bulunan ve kirlilik oluşturan bileşenlere uygulanabilirlik, seyreltik ya da derişiklik, direkt veya indirekt indirgenme ve yükseltgenme, mikro litreden veya tonlarca litredeki hacimlere sahip miktarlara

uygulanabilme gibi avantajlara sahiptir. Bu prosesler, diğer arıtım proseslerinden gerektiğinden daha düşük sıcaklık gerektirmesi, elektrotlar ve hücrelerdeki yan reaksiyonlarda, voltaj düşmesi veya akımın homojen dağılmaması durumunda meydana gelen güç kayıplarını en aza indirmenin mümkün olması gibi avantajlara da sahiptir. (Juttner, 2000). Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Naumczyk vd., tarafından 1996'da yapılan çalışmada tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

### 3.1.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Kimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan kimyasal floklaştırma ve çöktürme yönteminde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Bu yöntemde atık suya ilave edilen bazı kimyasallar ( $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$ ) ile çözülmüş ve kolloidal halde bulunan maddeler, yumaklaştırma ve çökeltme ile sudan ayrılırlar. Kimyasal çöktürme kullanılan koagülantlar nedeniyle çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşması gibi bir dezavantajı vardır (Lin ve Liu, 1994). Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir (Tünay vd., 1996)

### 3.1.3. Cucurbituril ile Arıtım

İsmi şeklinin Cucurbitaceae bitki sınıfının dan balkabağına benzemesinden dolayı alan Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorbsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının

oluşumuna dayandığı doğrultusundadır (Robinson vd., 2001). Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için gereken sabit yataklı sorpsiyon filtreleri ile adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin katyonların varlığıyla bozunması engellenebilmektedir (Karcher vd., 1999). Diğer kimyasal arıtım yöntemleri gibi maliyetin yüksek olması en büyük dezavantajıdır.

### **3.2. Fiziksel Yöntemler**

Kendi ağırlığıyla tabana çöken veya yüzeye çıkan katı maddeler ile yağ ve benzeri yüzücü maddeler tutularak sudan ayrılır. İri maddeleri tutmak için ızgaralar, kum ve benzeri maddeleri tutmak için kum tutucuları yüzen maddeleri ayırmak için yağ ayırıcılar, kendi halinde çökebilen maddeleri ayırmak için ise çökertme havuzları kullanılır. Eğer, yalnızca, mekanik arıtım Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ndeki sınır değerleri sağlamaya yeterli değilse daha ileri arıtım işlemleri gerekir (Yavuz, 1998).

Adsorpsiyon, membran filtrasyonu veya iyon değişimi gibi teknikler etkili olarak kullanılan fiziksel arıtım yöntemleridir.

#### **3.2.1. Membran Filtrasyonu**

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır (Machenbach, 1998). Membran iki fazı birbirinden ayıran ve özel bir şekilde kimyasal veya organik bileşiklerin transferini sınırlayan bir filtrasyon aracıdır. Membranlar çok ince olmakla beraber yoğunluklarına bağlı olarak sahip oldukları boşluk yapısına bağlı olarak organik veya inorganik yapıdaki iyon veya moleküllere geçiş sağlarlar veya sağlamazlar. Membran sistemlerin çalışma prensibi, farklı iyon konsantrasyonuna sahip olan ve aralarında yarı geçirgen (bazı maddelerin geçişine izin verirken, bazılarına izin vermeyen) membran bulunan iki çözeltinin ozmatik basınç vasıtasıyla iyon konsantrasyonlarının eşitlenmesinden ibarettir (Topacık ve Koyuncu, 1998).

Özellikle yün yıkama, ağartma, haşılama, haşıl sökme ve boya banyosu atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Membran sistemleri kullanımı sonucu, bazı



boyar maddelerin yeniden kullanılması ve geri kazanılması gibi önemli bir avantajı vardır (Üner, 2002). Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrisi suyunun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez (Kocaer ve Alkan, 2002).

Günümüzde en çok kullanılan membran prosesleri, çözültideki bileşenlerin molekül boyutlarını esas alarak, hidrostatik basınç ile ayırma işlemini gerçekleştiren mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ve ters osmoz (OR) dur. Günümüzde artık kompozit membranlar kullanılmaktadır (Yılmaz, 2005).

### 3.2.2. İyon Değişimi

Bir katı maddenin etrafındaki sıvıdan belirli iyonları alıp, buna karşılık ekivalent miktarda diğer iyonları sıvıya vermesi esasına dayanan fizikokimyasal olaya “ iyon değişimi ” denir. Böylece uygulanan reaksiyonun tam tersi gerçekleştirilerek bağlanan iyonlar tekrar çözültiye alınırlar. İyon değişimi olayı, kütlelenin etkimesi kanununa uygun olarak yürüyen bir denge reaksiyonudur (Barlas, 1996).

İyon değişimi metodu, kullanılmış boya çözültisinin suda çözünmeyen organik solvent ve amin ile asidik pH’ larda muamele edilmesidir. Atık su ile ekstraksiyon maddelerinin muamelesi sonucu faz ayrımı gerçekleşmektedir. Atık sudaki su fazı renksiz hale gelirken, boyar maddeler üstteki organik fazda tutunmaktadır (Dimile, 2005). Yöntemde, atık su, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir.

Günümüzde kullanılmakta olan iyon değiştiricilerin çoğu divinilbenzen ile çapraz bağlı stirenin polimer kimyasına göre değişmektedir. Bir çok uygulama için çeşitli şekilde elde edilen kopolimerler ve bunların fonksiyonel grup bağlanmış ürünleri bulunmaktadır. Bu polimer sistemi şimdiye kadar ticari amaçlı kullanılanlar arasında fiziksel ve kimyasal olarak en dayanıklısıdır. İyon değiştiriciler fonksiyonel gruplara göre katyon değiştiriciler ve anyon değiştiriciler olmak üzere iki ana kategoriye ayrılırlar (Dow Chemical, 1998). Katyon ve anyon değiştiricideki iyon taşıyıcı grubun cinsi iyon değişimi olayında çok önemlidir. İyon taşıyıcı grupların asitlik ve bazlık

derecesine göre kuvvetli ve zayıf asidik iyon değiştiricilerden veya kuvvetli ve zayıf bazik iyon değiştiricilerden söz edilir (Khyrn, 1974).

Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson vd., 2001).

### **3.3.Biyolojik Yöntemler**

Tekstil endüstrisi atık suları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılmıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atık sudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metotları ön plana çıkarmıştır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Organik bileşiklerin biyodegradasyonları oldukça yavaştır, ve degrade edici mikroorganizma sadece düşük konsantrasyonda substrata maruz bırakılması gibi nedenlerden dolayı yetersiz kaldığı aerobik ve aneorobik yöntemler için alternatif teknolojiler incelenmiştir (Perrich, 1981). Bu teknikler arasında yer alan biyosorpsiyon, Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyarmadde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir (Robinson vd., 2001).

#### **3.3.1.Aerobik Arıtma**

Boyar madde içeren atık suların aerobik olarak arıtılmasında kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için birçok boya bileşiği biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençlidirler. Atık suda çözünmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyar maddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenememektedir ancak bakteri üzerine boyar maddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Fakat bu durum fiziksel bir durumdur. Azo boyar maddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde üretilmelerindedir. Böylece boyar maddenin ürün üzerindeki kalıcılığı artmış olmaktadır (Willmott vd., 1998).

### 3.3.2.Anaerobik Arıtım

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşımakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağındaki indirgenemeyen azo bağını indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerindeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıksularını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır (Robinson vd., 2001).

#### 4.ADSORPSİYON

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir (Yıldız 1995). Yüzeyde konsantrasyonu artmış maddeye adsorplanmış madde veya adsorbat, adsorplayan maddeye de adsorplayıcı madde veya adsorbent denir (Sabah vd., 1998).

Absorpsiyon kısaca, bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom ve moleküller arasından oldukça homojen bir biçimde geçerek bu faza yerleşmesi olayıdır. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon birlikte gerçekleştiğinde sorpsiyon adı verilir (Sabah vd, 1998). Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır (Doğan, 1989).

Adsorpsiyonun büyüklüğü sıcaklığa, adsorplanan maddenin tabiatına, bulunduğu ortamdaki konsantrasyonuna (adsorplanan gaz ise basıncına), adsorbe eden maddenin (adsorbanın) tabiatına ve yüzey genişliğine bağlıdır. Adsorpsiyonda özellikle adsorbanın yüzey genişliği çok önemlidir. Bunun için katı haldeki adsorbanın mümkün olduğu kadar yüzeyini genişletmek amacıyla katı taneciklerin boyutu küçültülür (Yıldız, 1995).

Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözünmüş maddelerin ara yüzeydeki birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesi esnasında adsorbent tarafından tutularak çözeltilen uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisinde büyük moleküller adsorbentın gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözeltilen adsorbent madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltilde kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur. Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için aşağıdaki üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir:

1. Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözülmüş maddelerin öncelikle adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçiş film difüzyonu adı verilmektedir.
2. Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için partikül difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
3. Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözülmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanır (Şeker, 2007).

#### **4.1.Adsorpsiyon Tipleri**

Adsorpsiyon işlemi fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyon; kimyasal bir bağlanma olmaksızın elektrostatik kuvvetler aracılığı ile gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonda ise kirlenici ve adsorbent arasında kimyasal bağlanma meydana gelir. Biyolojik adsorpsiyonda canlı veya ölü halde bulunan mikroorganizmalar, kirlenicileri fiziksel ve kimyasal olarak adsorblarlar (Güler, 2005).

##### **4.1.1.Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon prosesinde adsorplanmış molekülleri adsorbent yüzeyine bağlı tutan Van der Waals kuvvetidir ve tersinir bir olaydır (Göde, 2002). Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorbent olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır (Metcalf vd., 1972). Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıktığı takdirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır. Fiziksel adsorpsiyona neden olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetlerle aynı tiptedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında verilen ısı, gaz yoğunlaşması işlemine verileceğinin miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005; Tanyıldızı, 1999).

#### **4.1.2.Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu bağlanma genellikle kovalent bağ ile sağlanır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktifmerkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir (Yıldırım, 2003). Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve de rejenerasyon güçtür (Harward vd., 1964).

#### **4.1.3.Değişim Adsorpsiyonu**

Değişim adsorpsiyonu iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim sonucu yüzeyde birikmesidir. Değişim adsorpsiyonu adsorbat ile yüzey arasında elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada zıt yüke sahip adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Aynı konsantrasyondaki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbent yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Nas, 2006).

#### **4.2.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

Adsorpsiyon, büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Fazla gözenek içeren katı maddelerin adsorpsiyon kapasiteside yüksektir. Adsorplayıcı ne kadar fazla küçük parçalara bölünürse adsorplama kapasitesi o kadar artar. Gazlarda ise adsorpsiyon derecesi, gazın ve adsorbanın cinsine ve gazın kısmi basıncına bağlıdır (Yalçuk, 1999). Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda çözünemeyen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofobik ve hidrofilik olan iki gurubu içeren bir molekülün hidrofilik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha

iyi adsorbe olacaktır. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir. Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbentın yapısı ve partikül boyutu, karıştırma hızı, adsorbantın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır (Nas, 2006).

*Adsorbentın Yüzey Alanı:* Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentın birim yüzey ağırlığı ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbantın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarı da artmaktadır.

*Adsorbentın Partikül Boyutu:* Bir adsorbant partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbentın dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Keskinler vd., 1994).

*Karıştırma Hızı:* Adsorpsiyon hızı, karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlayan etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı en önemli etmendir.

*Adsorbantın Çözünürlüğü:* Adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbantın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki

çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür.

*pH:* Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı adsorpsiyonu önemli ölçüde etkiler. Bu durum hidrojen iyonlarının adsorbent tarafından adsorplanmasından ve kısmen de pH'in iyonizasyonu artırmasından kaynaklanmaktadır. Böylece birçok bileşiğin adsorpsiyonunu etkiler. Örneğin organik asitler, düşük pH'larda daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorbe olma özelliği gösterirler.

*Adsorpsiyon Sıcaklığı:* Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilemektedir. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir.

### 4.3.Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir. Bir değişimin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir ileri sürer fakat oluşum mekanizmasını ve hızını söyleyemez. Bu bilgiyi ancak yapacağımız kinetik çalışmalar neticesinde elde edebiliriz. Yine termodinamik, dönüşümün oluşma zamanıyla değil, bu dönüşüm esnasında sistemin ilk ve son halleri ile ilgilenir.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve H ile simgelenir. Maddelerin entalpileri ölçülemez, ancak kimyasal bir tepkimeye giren maddelerle ürünler arasındaki fark belirlenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve  $\Delta H$  ile simgelenir. Standart  $\Delta H$  değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler.

“Entropi” terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Bir diğer deyişle sistemdeki işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır. Daha değişik bir



tanımla, entropi, bir termodinamik sistemden başka sistemlere iş şeklinde aktarabilecek enerji miktarını gösteren özellik veya durum fonksiyonu olarak da tanımlanır. Genellikle kimya ve termodinamik alanlarında dile getirilen bu kavram aynı zamanda herhangi bir bilgideki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak geçer. Termodinamikte mutlak entropiler saptanamaz; sadece entropi değişiklikleri incelenir. Sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar, yani sistemin faydalı iş verme kabiliyeti azalır. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$ , daima eksi işaretlidir. Gibbs serbest enerjisinin negatif değerleri biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Entropi değişiminin pozitif değeri ise biyosorpsiyon sırasında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstergesidir (Sarıkaya, 1993).

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (1.1)$$

$\Delta G$  :Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

$\Delta H$  : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S$ : Entropi değişimi (kJ/mol K)

$T$ : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan  $K_c$  Eşitlik 1.2 yardımı ile hesaplanır.

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (1.2)$$

$K_c$ : Denge sabiti

$C_a$ : Adsorbent tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/l)

$C_e$ : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

Eşitlik 1.2 yardımı ile bulunan  $K_c$ 'nin başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına ( $C_0$ ) karşı grafiğe dökülmesiyle bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) , Eşitlik.1.3'e yerine konularak Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (1.3)$$

$$\ln Kc = - (\Delta G / RT) = - (\Delta H / RT) + (\Delta S^\circ / R) \quad (1.4)$$

R= Gaz saibti (8,314 J/mol K)

Burada,  $\Delta G$ : Standart Gibbs serbest enerjisi,  $\Delta H$ : Standart entalpi ve  $\Delta S$  standart entropidir.  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  sırasıyla,  $\ln Kc$ 'ye karşı  $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

#### 4.4.Adsorpsiyon Kinetiği

Tekstil boyalarının neden olduğu atık sulardaki boya giderimi için deneysel verilerle adsorpsiyon sistemi arasında bir korelasyonun kurulması ve sistemin optimizasyonu gerekmektedir. Bir adsorpsiyon prosesinde, dış taraf kütle aktarımı, partikül içi difüzyon ve adsorpsiyon, adsorpsiyon hızını kontrol eden basamaklardan biri veya birkaçı olabilir. Bu hız kontrol basamaklarını ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Boyarmaddenin adsorpsiyon kinetiğinin de dış ve iç difüzyon ile yüzeylere adsorpsiyon proseslerini içeren ardışık üç basamak tarafından kontrol edildiği kabul edilebilir.

- 1) Boyarmaddenin film tabakasından sorbentin yüzeyine taşınımı,
- 2) Boyarmaddenin yüzeyden içerdeki aktif merkezlere aktarımı
- 3) Boyarmaddenin aktif merkezlere bağlanması (Tatlı, 2003).

Birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerden yararlanarak, tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanabilir.

$$1 / q_t = [k_1 / q_m] 1 / t + 1 / q_m \quad (1.5)$$

$$1 / q_t = [1 / k_2 q_m^2] + (1 / q_m)t \quad (1.6)$$

$q_t$ = t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_m$ =maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$t$ =süre (dk.)

$k_1$ =yalancı birinci dereceden hız sabiti ( $dk^{-1}$ )

$k_2$ = yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk)

Yalanı birinci derece için eşitlik 1.5 yardımı ile  $1/t$ 'ye karşı  $1/q_t$  değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi  $k_1 / q_m$ , ordinatı kesim noktası ise  $1 / q_m$ 'i verir. Eşitlik 1.6 yardımı ile yalancı ikinci derece için  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiği çizilirse, eğim  $1 / q_m$  ve ordinatı kesim noktası ise  $1 / k_2 q_m^2$  olarak bulunur.

#### 4.5.Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanabilen madde miktarı, bu maddenin eriyik içindeki konsantrasyonun ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Genel olarak adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tayin edilir. Ortaya çıkan fonksiyona adsorpsiyon izotermi adı verilir (Muslu, 2000).

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözültide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözültide kalan çözünen derişimine karşı katı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir (Asku vd., 1993).

Bilim adamları adsorpsiyonla ilgili olarak Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Harkins-Jura, Halsey ve Henderson izotermi gibi birçok izoterm eşitliği ortaya sürmüşlerdir (Anjos vd., 2002). Ancak bulardan en sık kullanılanları Langmuir ve Freundlich izotermi olduğu için bu çalışmada elde edilen değerler Langmuir ve Freundlich izotermine göre yorumlanmıştır

##### 4.5.1.Langmuir İzotermi

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doyun tek bir tabaka oluşturur. Adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon bölgesi vardır ve bölgelerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler (Tanyıldızı, 1999).

Langmuir modelinde adsorpsiyon, adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu

izotermde adsorpsiyon enerjisi düzenlidir. Adsorpsiyon hızı adsorplanacak maddenin derişimi ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış madde miktarı ile doğru orantılıdır (Kayacan, 2007).

Langmuir şu varsayımları kabul etmiştir;

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçemez.
2. Gerçekleşen adsorpsiyon reaksiyonu tersinirdir.
3. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
4. Belli bir bölgede adsorblanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu yada boş olmasından bağımsızdır.

Langmuir izotermi çözelti adsorpsiyonu için genellikle Eşitlik 1.6'daki gibi yazılabilir;

$$1/q = 1/KL q_m ( 1/ C) + 1/q_m \quad (1.7)$$

$q$ : Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C$ : Adsorbanla dengede olan sıvı faz derişimi (mg/L);

$K_L$ :Langmuir adsorpsiyon sabitidir(1/mg)

$q_m$ :Dengedeki adsorplanan boya miktarıdır (mg/g)

Burada Eşitlik 1.7 'daki  $1/C$ 'ye karşı  $1/q$  değerleri grafiğe çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi  $1/q_m$ 'i,ordinatı kesim noktası ise  $1/q_m K_L$ 'i verir.

#### 4.5.2.Freundlich İzotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon sürecini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Kayacan,2007).Freundlich izotermi çözülyideki adsorbat konsantrasyonu arttıkça adsorblanan madde miktarının da arttığını varsayar (Duygulu, 2004). Kimyasal adsorpsiyon verileri Freundlich adsorpsiyon izotermine uygundur. Başlangıçta adsorban tarafından adsorplann iyon ya da molekül miktarı artarken, adsorban yüzeyinin kaplaması nedeni ile artışta bir yavaşlama görülür (Çavuşoğlu, 2010).

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q = K_F C^{1/n} \quad (1.8)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

q: birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C: Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde derişimi (mg/L)

$K_F$ : Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorplanan ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir ((mg/g).(L/mg)<sup>1/n</sup>).  $K_F$ 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n: Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. 1/n değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izoterm doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\ln q = \ln K_F + (1/n) \ln C \quad (1.9)$$

Bu denkleme göre  $\ln C$  'e karşı  $\ln q$  değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi 1/n'i,ordinatı kesim noktası ise  $\ln K_F$ 'i verir.

#### 4.6. Adsorpsiyon ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Arami vd. (2005), adsorbent olarak portakal kabuğunu kullanarak Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı, temas süresi ve portakal kabuğu miktarının etkisini incelemiştir. Deneysel verilerin Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uyduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyarmaddeleri için Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 10.72 ve 21.05 mg/g'dır.

Robinson vd. (2002), 5 tekstil boyarmaddesini esit miktarlarda içeren sentetik bir atığın arıtıldığı çalışmalarında adsorplayıcı madde olarak düşük maliyetli, kolay

bulunabilir ve yenilenebilir buğday samanı ve elma posasını kullanmışlardır. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arttıkça buğday samanı için % giderimin arttığı elma posası için ise azaldığı görülmüştür.

Namasivayam ve Arasi (1997), adsorbent olarak boksit endüstrisinin bir yan ürünü olan atık kırmızı çamuru Congo Red boyarmaddesinin adsorpsiyonunda kullandıkları çalışmalarında boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent dozu, karıştırma hızı ve pH gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Boyarmadde konsantrasyonu arttıkça boyarmadde giderim yüzdesi azalmıştır. Bu çalışmada optimum pH 2 olarak tespit edilmiştir. Denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili olarak, prosesin I. dereceden kinetik modele uygun olduğu ifade edilmiştir.

Özacar ve Şengil (2005), bir çalışmalarında tekstil endüstrisinde kullanılan Metal Complex Blue ve Metal Complex Yellow boyarmaddelerini gidermek için çam talaşını kullanmışlardır. Çam talaşı ile metal kompleks boyarmaddelerinin adsorpsiyonu üzerine partikül boyutu, pH, adsorbent dozu, temas süresi ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. pH'ın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin önemli derecede azaldığı belirtilmiştir. Her iki Boyarmadde için maksimum giderim pH 3.5'da gözlenmiştir. Adsorbent dozunun artmasıyla adsorplanan boyarmadde miktarının arttığı ancak adsorpsiyon yoğunluğunun azaldığı görülmüştür. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılarak analiz edilmiş ve giderme prosesinin Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Silva vd. (2004), bira üretiminde bir yan ürün olarak açığa çıkan artık tahılla monoazo asit bir boyarmadde olan Acid Orange 7'nin adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla çözültide kalan boyarmadde miktarının arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon dengesi ile ilgili verilerin hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğu belirtilmiştir.

Malik (2003), ağaç talaşı ve pirinç kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonlarla sulu çözültülerden Acid Yellow 36 boyarmaddesinin giderilmesi incelenmiştir. pH'ın artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığı ve maksimum giderimin düşük pH'larda gerçekleştiği belirtilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi ile karbon yüzeylerinin bazik bir karaktere sahip olduğu ve karbonizasyon sıcaklığının giderim verimi üzerinde etkin bir parametre olduğu ifade

edilmiştir. Adsorpsiyon dengesi ile ilgili verilerin hem Langmuir hem de Freundlich izotermlerine uyduğu belirtilmiştir

O'Mahony vd. (2002), biyosorbent olarak *Rhizopus arrhizus* biomasını Reactive Orange16, Reactive Blue 19 ve Reactive Red 4 boyarmaddelerini gidermek için kullanmışlardır. Kullanılan biomasın reaktif boyarmaddeleri giderme kapasitesinin büyük ölçüde pH'a bağlı olduğu gözlenmiştir. Asidik pH'larda boyarmadde ile biomas arasındaki elektrostatik çekimin arttığı ifade edilmiştir. Reaktif boyarmaddelerin giderme veriminin pH 2'de maksimuma ulaştığı belirtilmiştir. Boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla biomas tarafından adsorplanan boyarmadde miktarının arttığı görülmüştür

Isa vd. (2006), hurma yağı üretilirken elde edilen külün adsorbent olarak kullanıldığı ve dispers boyarmaddelerinin (Disperse Blue ve Red) giderilmesinin incelendiği çalışmada, çeşitli adsorpsiyon parametrelerin giderme verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon prosesinde pH'ın önemli bir rol oynadığı ve her iki boyarmadde için maksimum giderme verimine (%99) pH 2'de ulaşıldığı belirtilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili olarak prosesin, hız sınırlayıcı basamağın kimyasal adsorpsiyon olduğunu ifade eden II. Derece kinetik modele uygun olduğu belirtilmiştir.

Aksu ve Isoğlu (2006), adsorbent olarak seker pancarı küspesini kullanarak Gemazol turquoise blue-G (Reactive Blue 21) boyarmaddesinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Kesikli olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında giderme prosesi üzerine pH, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. 25°C sıcaklıkta ve pH 2'de elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 234.8 mg/g olarak bulunmuştur.

McKay vd. (1999), Bazik Kırmızı boyar maddesi için denedikleri adsorbentlar ağaç kabuğu, pirinç kabuğu, atık pamuk, saç ve kömür dür. Ortaya koydukları maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 1119 mg/g, 838 mg/g, 875 mg/g, 190 mg/g ve 120 mg/g dir.

Batzias ve Sidiras (2004), kayın ağacı talaşı kullanarak Metilen Mavi ve Kırmızı Bazik 22 için sırasıyla 9,78 mg/g ve 20.2 mg/g adsorpsiyon kapasitelerini elde etmişlerdir.

Namasivayam vd. (2001), atık Hindistan cevizi lifi kullanarak Asit Viyolet için 7,34 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir.

Vinod Gupta vd. (2002), yapmış olduğu bir diğer çalışmada, linden ve malathionun atık sulardan uzaklaştırılması için yerel seker endüstrisinden elde edilen, ucuz ve etkili olan pancar posası uçucu külu kullanılmıştır. Dengeye ulaşmak için optimum temas süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun egzotermik olduğu belirlenmiştir. Linden ve malathionun uzaklaştırılması için seker endüstrisi atık maddesi olan seker pancarı posasından elde edilen adsorbanın faydalı ve ekonomik olduğu sonucuna varılmıştır.



## 5-FENTON PROSESİ

Fenton metodu 1894 yılında Henry John Horstman Fenton tarafından bulunmuştur. Bu metotta kullanılan Fenton reaktifi, OH radikali üreten hidrojen peroksit ve demir ( $Fe^{+2}$ ) karışımıdır (Spetch, 1996). Fe(II) ve hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) arasındaki birim reaksiyonu açıklamakta, zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin ( $OH\cdot$ ) meydana geldiğini belirtmektedir. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptir (Gökkus, 2006).

Bu proseste organik madde, oksidasyon ve koagülasyon proseslerinde olmak üzere iki aşamada giderilir. Fenton ayırıcının oksidasyon yeteneği, asit ortamda hidrojen peroksidin demir iyonları katalizi ile dekompozisyonu sonucu hidroksil radikallerinin ( $OH\cdot$ ) oluşumuna bağlıdır. Fenton prosesinde hidroksil radikallerinin yüksek oksidasyon potansiyeli ile kirletici madde tamamıyla giderilebilmektedir (Muruganandham and Swaminathan, 2004). Bu metodun gelecekte bütün boyalı atıksuların arıtımında etkili bir şekilde ve ekolojik açıdan da güvenli olarak daha çok uygulanacağı tahmin edilmektedir. Bunun yanında,  $H_2O_2$ , boyama proseslerinde ön arıtma reaktifi olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu, Fenton yönteminin daha ekonomik olmasını sağlamaktadır (Flaherty, 1993). Fenton yönteminin avantaj ve dezavantajları çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5. 1 Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım maliyetinin düşük olması	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtılabilirliğin arttırılması	Çamur oluşumu ve uzaklaştırma maliyeti
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin giderilmesi	Uygun kimyasal reaksiyon şartlarının sürdürülmesinin zor olması
Düşük hidrolik bekletme süresi	Köpük kontrolü ihtiyacı
Kolay uygulanan bir proses olması	Korozyon problemi
Düşük çıkış KOİ değeri	

Fenton metodu uygulanarak yapılan arıtma işlemi sırasıyla şöyledir;

- İlk işlem asidik ortamın sağlanmasıdır. En uygun pH aralığı 2 – 4 arasındadır.
- Önce Fe(II) tuzları sonra hidrojen peroksit ilave edilir.
- Karıştırma işlemi uygulanır.
- Reaksiyondan sonra kireç, sodyum hidroksit veya kostik soda ile pH ayarı yapılır.
- 0,5-1,5 saat arası bekleme süresi sonunda çökeltme gerçekleşir. Çökeltme sonucu Fenton çamuru oluşur. Fenton çamuru arıtılan veya rengi giderilen atıksudan kolayca ayrılmakta fakat adsorbe edilen organik maddeler dolayısıyla bertarafı zor olmaktadır (Özdemir vd.,2008).

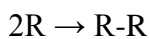
### 5.1.Fenton Prosesinde Oluşan Reaksiyonlar

#### *Redoks Reaksiyonları*

Ferro demir ve hidrojen peroksitin redoks reaksiyonları asidik koşullarda daha karardır.  $H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}$  iyonları organik madde içeren bir su sistemine eklenirse kuvvetli asidik ortam da kompleks redoks reaksiyonlarını oluşturacaktır

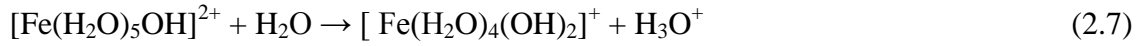
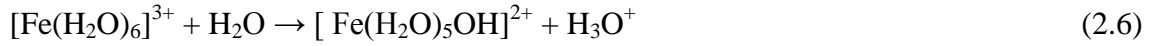


Oluşan OH radikalleri RH gibi ( örnek: doymamış boya molekülleri ) organik maddeler ile tepkimeye girerler. Böylece boya molekülünün kromofor ve kromojenleri zarar görür ve renkleri giderilir.

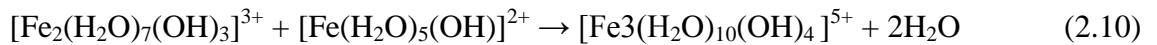
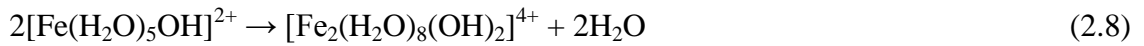


Eşitliği takiben demir iyonları suya verildiği zaman hidroksil iyonları ile hidroksil kompleksleri oluşturur ve koagülasyon reaksiyonları meydana gelir. (Solmaz, 2007)

### *Koagülasyon Reaksiyonları*



Düşük pH değerlerinde eşitliklerde oluşan kompleksler polimerize olurlar ve koagülasyon meydana gelir.



Fenton reaksiyonu KOI, renk ve toksikliğin indirgenmesi açısından avantaj sağlamaktadır.

## **5.2. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler**

### **5.2.1. pH Etkisi**

Fenton prosesi için sulu çözelti içerisinde pH önemli bir parametredir. Asidik koşullarda Fenton reaksiyonunun verimi daha yüksektir. pH değeri 3,5'tan düşük olduğu zaman, hidrojen peroksit ve  $\text{Fe}^{+2}$  daha kararlıdır. Diğer taraftan pH >4 olduğunda  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları kararsızdır ve kolayca demir hidrokso kompleksleri üretmeye meyilli  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarına dönüşebilir. Bunun yanı sıra hidrojen peroksitte, alkali şartlarda kararsız haldedir ve oksitleme kapasitesini kaybedip bozularak oksijen ve suya dönüşür (Kuo, 1992). Düşük pH'larda giderim oranı hidrojen iyonunun etkisi ile hidroksil radikallerinin azalması nedeniyle sınırlanmaktadır (Muruganandham ve Swaminathan, 2004).

### **5.2.2.Sıcaklık Etkisi**

Fenton prosesi reaksiyonunun hızı sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır. Sıcaklık 20<sup>0</sup>C'den düşük olduğunda giderim veriminde belirgin bir düşüş görülmektedir. Bununla birlikte sıcaklık 40-50<sup>0</sup>C'nin üstüne çıktığında hidrojen peroksitten yararlanma en aza inmektedir. Bunun sebebi hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanma hızının atmasıdır. Fenton prosesinde en uygun sıcaklık aralığı 20 – 40<sup>0</sup>C'dir. Sıcaklığın artmasıyla redoks reaksiyonunun hızlandığını ve renk gideriminin artmaktadır (Bishop, 1968).

### **5.2.3.Demir Konsantrasyonunun Etkisi**

Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızı artar. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır (Gürtekin, 2008).

### **5.2.4.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 KOI değerinin artmasına neden olmaktadır. Yüksek miktarlarda hidrojen peroksidin suda bulunması ise, yüksek KOI demektir (Arıcı, 2000).

Fenton gibi ileri oksidasyon yöntemleri tekstil atıksularının arıtımında son zamanlarda önem kazanmıştır. Fenton proste oluşan hidroksil radikalleri organik maddeyi okside ederek oldukça reaktif ve oksitlenebilir organik radikallerin oluşumunu sağlamaktadır. Fenton proste oksidasyon ve koagülasyon birlikte meydana geldiğinden koagülasyon-flokülasyon prosese göre daha az çamur üretilmektedir. Fenton proses; reaktif, direkt, bazik, asit ve dispers boya gibi farklı tipte boya çeşitleri içeren tekstil atıksularından renk ve KOI gideriminde etkili bir yöntemdir (Lin ve Peng, 1995).

### 5.3.Fenton Prosesi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Kuo (1992), dispers, sentetik, asit, reaktif ve bazik olmak üzere 5 ayrı sentetik boya atıksuyunun Fenton prosesi ile arıtılmasını çalışmış ve 0,33 g/l reaktif boya renginin giderilmesi için optimum koşulları 1167 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 500 mg/l FeSO<sub>4</sub>, 50 Co'de pH < 3,5 olarak bulmuştur.

Kang ve Chang (1997), gerçek ve sentetik tekstil atıksuyu üzerinde Fenton prosesinin verimliliğini araştırmışlardır. Optimum pH 3-5 aralığında bulunmuştur. Hidrojen peroksit eklenmeksizin pH 8'de 100 mg/l FeSO<sub>4</sub> ilavesiyle %83'lük KOI giderimi elde edilmiştir. Diğer taraftan 100 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle pH 4'de KOI giderimi %96'ya artmıştır.

Solozenko vd. (1995), Fenton reaksiyonu ile azo boyarmaddelerinde renk giderimini çalışmışlardır. Azo boyarmaddelerin renginin gideriminde Fenton reaksiyonunun pH'dan etkilendiğini, sıcaklığın artmasıyla ve güneş ışığı altında reaksiyonlarının hızlandığını belirtmişlerdir.

Kang vd. (2002), PVA (polivinil alkol) ve R94H reaktif boyası içeren tekstil atıksuyunun Fenton prosesiyle ön-oksidasyonu ve koagülasyonu ile ilgili yaptıkları deneysel çalışmalarda; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup>'nin düşük dozlarında 5 dakikalık reaksiyon süresinde %90 maksimum renk giderimine ulaşmışlardır.

Meriç vd. (2004), Fenton oksidasyon prosesini kullanarak 100 ve 200 mg/L konsantrasyonunda, Reactive Black 5 (RB5) içeren atıksudan renk ve KOI giderimiyle birlikte boyanın Daphnia magna'ya toksik etkisini araştırmışlardır.

Kim vd. (2004), tekstil ve boyama proseslerinde yaygın olarak kullanılan dispers ve reaktif boyaların kimyasal koagülasyon ve Fenton oksidasyonu tarafından KOI ve renk giderimlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Buna göre Fe<sup>+3</sup> koagülasyonu ile birlikte Fenton oksidasyonu %90 KOI ve %99 boya giderimi sağlanmıştır.

Hsueh vd. (2005), düşük demir konsantrasyonlarında (10 mg/L), Fenton ve Fenton benzeri sistemlerde üç farklı ticari azo boyayı okside etmek için optimum pH 2.5 - 3.0 ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 200 ppm değerinde iken %28 - %37 arasında TOC giderimi elde etmişlerdir.

Fenton (1984), asidik şartlar altında Fe (II) tuzları ve hidrojen peroksit arasındaki reaksiyonu açıklayarak, reaksiyon sonucu oluşan OH radikalleri ile renk gideriminde kullanılacak uygun prosesi belirtmiştir.

Wang vd. (2003), daha önceki yıllarda sızıntı suyunda renk ve KOİ'nin, ozon, UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve FeSO<sub>4</sub>'ün farklı kombinasyonlar oluşturularak arıtılmasına yönelik yapılan çalışmaları derlemiş ve renk giderim verimleri olarak, O<sub>3</sub> %90-100 , O<sub>3</sub> / UV ile %78-88 , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV ile %96-99 değerlerini bulmuşlardır.

Sheng vd. (1997), tekstil atıksuyu üzerinde uyguladıkları Fenton prosesinde % 67 verimde KOİ giderimi için gerekli optimum FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranını 3/4 olarak kaydetmişlerdir.

Nerud vd. (2001), tekstil endüstrisi, azo boyar maddeleri üzerinde gerçekleştirdikleri 1 saatlik Fenton proseslerinde, %58 ile % 92 arasında değişen giderim verimliliği elde etmişlerdir.

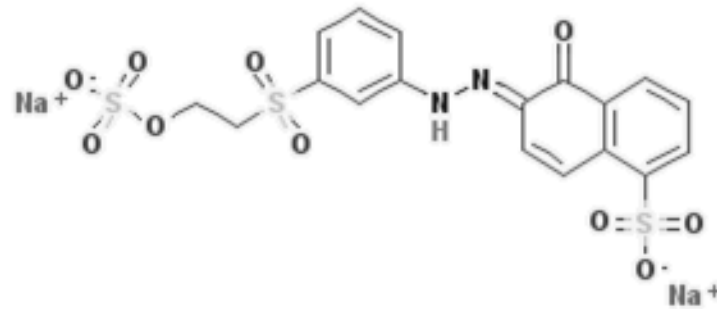
Malik ve Saha (2003), iki farklı boyanın (Blue 2B (B54), Red 12B (R31)), Fenton reagentleri kullanılarak oksidatif degredasyona uğratılmalarına yönelik olarak yaptıkları çalışma sonucunda, Fe<sup>2+</sup> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: boya oranları ; 1 : 32,9 : 2,4 ve 1 : 16,5 : 1,8 şeklinde bulunmuştur.

Sheng ve Chih (2000), sızıntı suyu ile yaptıkları kimyasal koagülasyon sonrası elektro-fenton çalışmasında 23 dakika gibi kısa bir sürede, teorik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun %37 sini kullanarak % 68 oranında KOİ giderme verimine ulaşmışlardır. Bu arıtılmış suyun %30 luk kısmını da BOİ temsil etmektedir.

## 6.MATERYAL VE METOT

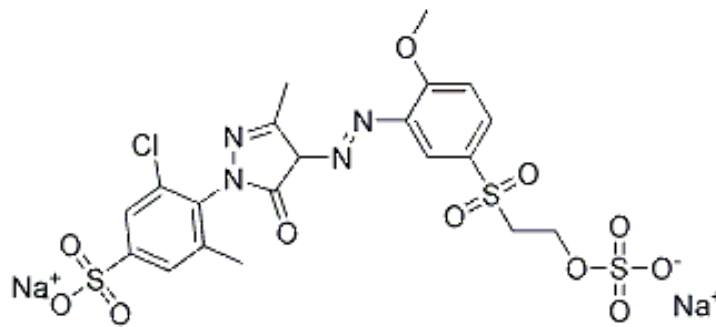
Bu çalışmada reaktif grubu boyarmadde içeren sulu çözeltilerden biyosorpsiyon ve fenton prosesi yöntemleri ile boyarmadde giderimi incelenmiştir. Boyarmadde olarak remazol red ve remazol yellow kullanılmıştır.

Kapalı formülü  $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_{10}S_3$  olan Remazol red reaktif grubu boyarmaddelerinin açık yapısı şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.2.Remazol red boyarmaddesinin kimyasal yapısı,

Kapalı formülü  $C_{20}H_{20}N_4Na_2O_{12}S_3$  olan Remazol yellow reaktif grubu boyarmaddelerinin açık yapısı şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.3.Remazol yellow boyarmaddesinin kimyasal yapısı,

Yapılan çalışmada sulu çözeltilerden boyar maddelerin giderilmesinde biyosorbent olarak Ayçiçeği (*Helianthus annuus*) küspesi kullanılmıştır.

Papatyagiller (Asteraceae) familyasından olan çekirdekleri ve yağı için yetiştirilen sarı çiçekli olan ayçiçeği dünyada ve Türkiye’de en önemli yağ bitkilerinden biridir. Ayçiçeği kabuksuz % 50 civarında yağ içermesi, yağı çıkarıldıktan sonra geri kalanının küspe, sap ve tarla artıklarının yakacak maddesi olarak değerlendirilmesi gibi kullanım alanına sahip bulunmaktadır (İncekara, 1972). Ayçiçeği, Türkiye’de yaygın olarak Trakya, Marmara ve İç Anadolu bölgelerinde yetiştirilmekte, ekiliş alanı ve birim alandan elde edilen ürün miktarı sürekli artmaktadır (Anonymous, 1991).



Şekil 6.4. Ayçiçeği (*Helianthus annuus*)

#### Hammaddeye Uygulanan Analizler

- Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan ayçiçeği küspesi Marmara bölgesinden temin edilmiş, laboratuvar ortamında kurumaya bırakıldıktan sonra öğütülerek depolanmıştır.
- Öğütülen hammadde 6 farklı tanecik boyutu elde etmek için eleme işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmada kullanılmak üzere ortalama tanecik boyutu ( $0,85 < D_p < 0,50$ ) ayarlanmıştır.



- Hammaddenin yığın yoğunluğu, nem, uçucu madde, kül miktarı, lignin, hemiselüloz, holoselüloz, yağ ve ekstratif madde miktarları çizelge 6.1’ de verilen standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir.
- İçerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumu analizi alınmıştır.
- Hammaddenin C,H,N ve O içeriğini belirlemek amacı ile elementel analizi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.1 Hammaddeye Uygulanan Analizler Ve Kullanılan Standartlar

Analiz	Yöntem	Analiz	Yöntem	Analiz	Yöntem
Nem	ASTM D2016	Lignin	ASTM D1106	Ekstratif	ASTM D 1106
Kül	ASTM D1102	Hemiselüloz	ASTM D1106	Yağ	TS 769
Uçucu mad.	ASTM E897	Holoselüloz	TS 4431	Y.Yoğunluk	ASTM E 873

Çizelge 6.2 Hammaddeye Uygulanan Analizler Ve Kullanılan Cihazlar

Analiz	Cihaz
Öğütme	Retsh-Vibra
Elementel Analiz	LECO CHN628CR
FTIR	Perkin Elmer Spectrum 100

### 6.1.Biyosorpsiyon Çalışmaları

Bu çalışmada, ayçiçeği küspesinin reaktif grubu remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin biyosorplama kapasitesi araştırılmıştır. Çözelti pH’ı, biyosorbent miktarı, çözelti başlangıç derişimi, elektrolit etkisi, temas süresi ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin biyosorpsiyona etkileri incelenmiştir.

#### 6.1.1.pH Etkisi

pH ayarlamasında 0.1M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır ve pH metre yardımı ile çözeltilerin pH’ları belirlenmiştir. Çözelti derişimi 100 ppm olarak seçilerek pH 2-8 arasında 50 mL çözeltiye 0,1gr adsorban eklenerek pH’ın biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir.

### **6.1.2.Konsantrasyon Etkisi**

Sulu çözeltilerdeki başlangıç boya derişimi 50-250 ppm arasındaki miktarlarda seçilip, 50 mL çözeltilere 0,1gr adsorban eklenerek derişimin biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir.

### **6.1.3.Biyosorbent Miktarı Etkisi**

Başlangıç boya derişimi 100 ppm olan, pH2'e ayarlanmış 50 mL çözeltilere, 0,05-0,3gr arasında biyosorbent eklenerek biyosorbent miktarının biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir.

### **6.1.4.Sıcaklık ve Zaman Etkisi**

Kinetik çalışmalar için, giderimin optimum olduğu pH2'de ve 100 ppm'lik 50 mL çözeltilere 10mg adsorban eklenerek çeşitli sıcaklıklarda ve çeşitli zaman aralıklarında ölçümler alınarak denge derişimi ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır.

Her bir çözeltinin son derişimi remazol red için 516 nm'de ve remazol yellow için 422 nm'de UV spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. Adsorban yüzeyin adsorplanan miktar boya çözeltisinin başlangıç ve son boya derişimi arasındaki farktan hesaplanmıştır.

## **6.2. Fenton Proses Çalışmaları**

Bu çalışma kapsamında fenton ve UV fenton uygulamalarının remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir. Çözelti pH'ı, hidrojen peroksit miktarının, Fe<sup>+2</sup> miktarının fenton prosesine etkileri incelenmiştir.

### **6.2.1. pH Etkisi**

Bu çalışmada 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda hidrojen peroksit miktarı ve Fe<sup>+2</sup> oranı sabit tutularak sulu çözeltilerden remazol red ve remazol yellow boyar maddelerinin fenton yöntemi ile giderilmesinde pH etkisi incelenmiştir.

### **6.2.2. Hidrojen Peroksit Miktarının Etkisi**

Başlangıç konsantrasyonu 100 ppm olan sulu çözülden boyar madde gideriminde, pH değeri ve  $Fe^{+2}$  miktarı sabit tutularak hidrojen peroksit miktarının fenton prosesine etkisi incelenmiştir.

### **6.2.3. $Fe^{+2}$ Miktarının Etkisi**

Sulu çözülden remazol red ve remazol yellow boyar maddelerinin fenton yöntemi ile giderilmesinde, pH ve hidrojen peroksit miktarı sabit tutularak  $Fe^{+2}$  miktarının etkisi incelenmiştir.

## 7.DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde sırasıyla biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan hammaddenin özellikleri, biyosorpsiyon ve fenton prosesi çalışmalarından elde edilen sonuçlar incelenecektir.

### 7.1.Hammaddenin Özellikleri

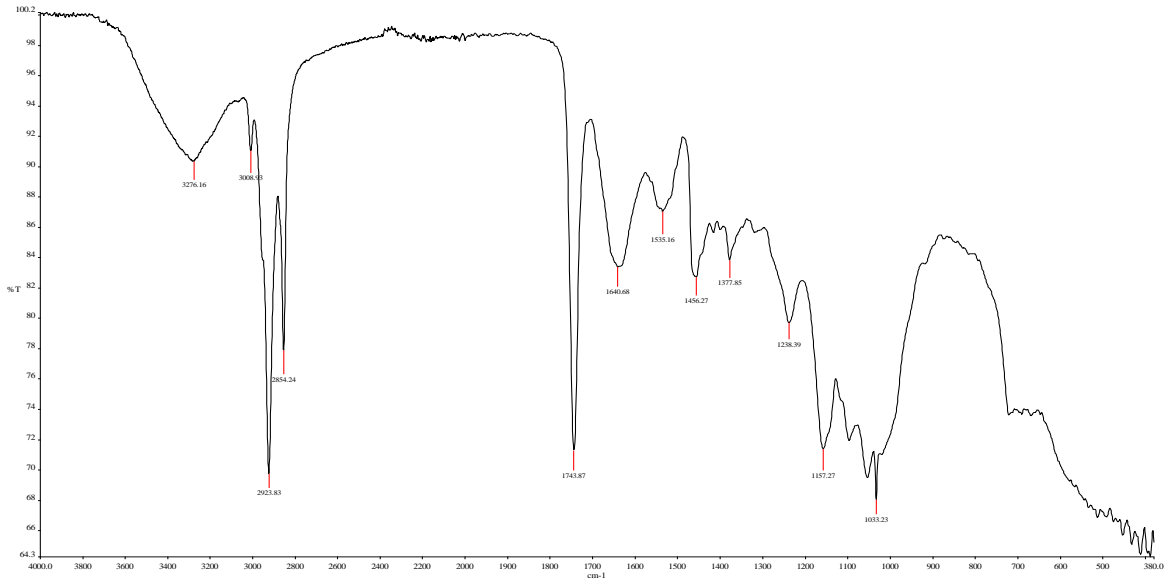
Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan hammadde havada kurutulmuş, 6 farklı parça boyutu elde etmek için elenmiştir. Çalışmada  $0,85 < D_p < 0,50$  parçacık boyutu kullanılmıştır. Hammaddeye ön analiz ve elementel analiz uygulanmıştır. Analiz sonuçları çizelge 7.1 ve 7.2’de verilmiştir. Hammaddenin FT-IR spektrumu ise şekil 7.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 7. 1 Ayçiçeği Küspesi Ön Analiz sonuçları

<b>Analiz</b>	<b>Ayçiçeği</b>
Yığın Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	0,49
Nem Miktarı %	7,44
Kül Miktarı %	6,19
Uçucu Madde Miktarı %	74,24
Holoselüloz Miktarı %	23,99
Yağ Miktarı %	30,30
Ekstraktif Madde Miktarı %	23,43
Hemiselüloz Miktarı %	10,93
Lignin Miktarı %	32,94
Selüloz Miktarı %	13,07

Çizelge 7. 2 Ayçiçeği Küspesi Elementel analiz sonuçları

<b>Bileşen</b>	<b>Ayçiçeği Küspesi</b>
% C	52,15
% N	5,18
% H	7,41
% O	35,26
<b>Isıl Değer(Mj/kg)</b>	28,34



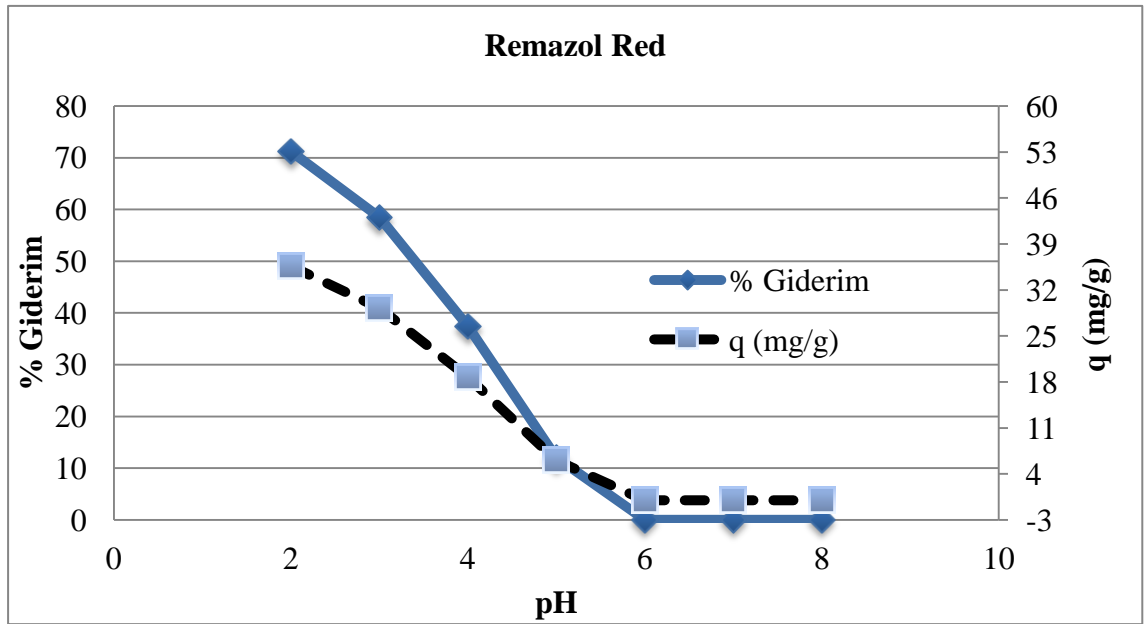
Şekil 7. 1 Ayçiçeği Küspesinin FT-IR Spektrumu

## 7.2.Biyosorpsiyon Deneyleri

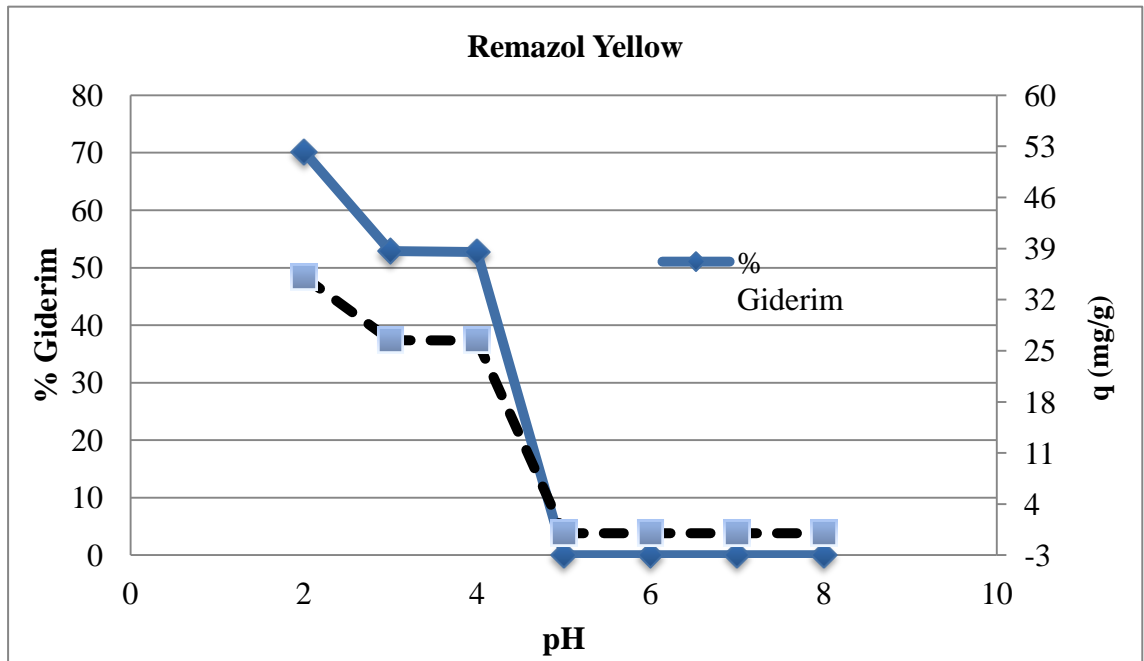
Bu bölümde sulu çözeltiden remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin biyosorpsiyon tekniğiyle uzaklaştırılması için ayçiçeği küspesi biyosorbent olarak seçilmiş ve her iki boyar maddenin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında biyosorpsiyon üzerine pH'nın etkileri, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, biyosorbent miktarının etkisi, elektrolit etkisi, sıcaklık ve temas süresi deneysel olarak incelenmiştir.

### 7.2.1.Biyosorpsiyonun pH ile Değişimi

100 ppm sabit derişimdeki remazol red ve remazol yellow boya çözeltisinin oda sıcaklığında ayçiçeği küspesi üzerine biyosorpsiyonu için pH etkisi incelemiş, bu işlem için çözeltilerin pH2-8 arasında değerle alınarak, 50ml 100ppm remazol red ve remazol yellow çözeltisine 0,1 g ayçiçeği küspesi ilave edilip 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 7.2 ve 7.3'de verilmiştir. pH'ın biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelendiğinde en iyi giderim remazol red için %71 ve remazol yellow için %70 olarak pH 2'de gerçekleşmiştir ve bundan sonra çalışmaların pH2 değerinde yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 7. 2 Remazol red biyosorpsiyonunun pH ile değişimi

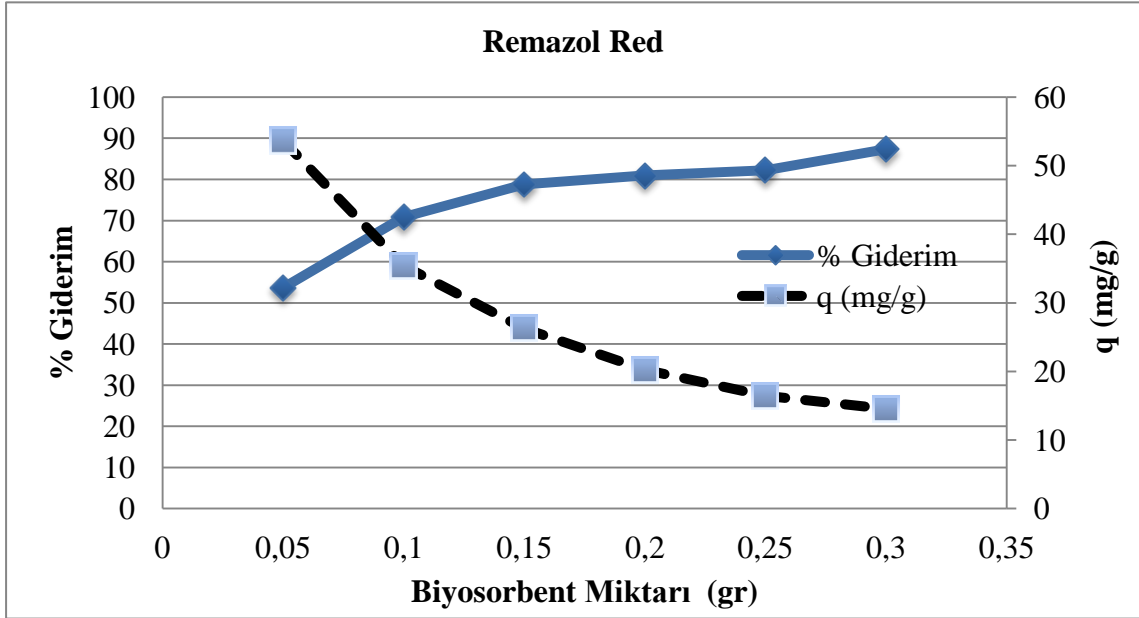


Şekil 7. 3 Remazol Yellow biyosorpsiyonunun pH ile değişimi

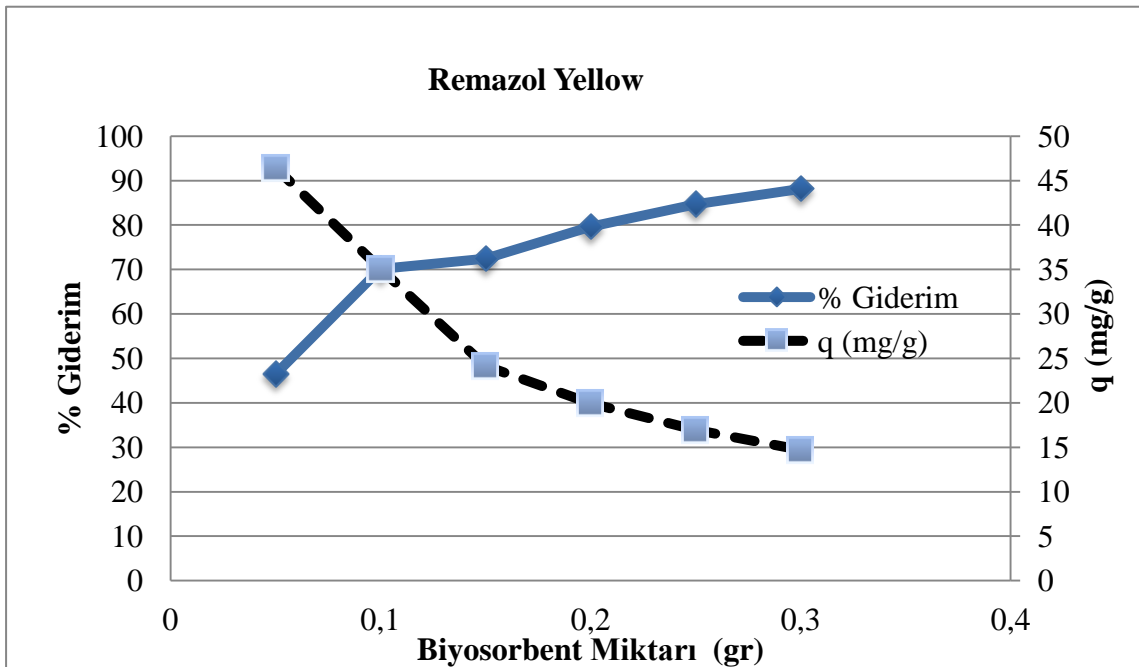
### 7.2.2 Biyosorpsiyonun Biyosorbent Miktarı İle Değişimi

Remazol red ve remazol yellow boya çözeltisinin 100ppm sabit derişimde oda sıcaklığında Ayçiçeği küspesi üzerine biyosorpsiyonu için biyosorbent miktarı incelenmiştir. Bu işlem için biyosorbent miktarları 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 ve 0,3 gram arasında alınarak, 50ml 100ppm remazol red ve remazol yellow çözeltisi pH 2'ye ayarlanıp 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Biyosorbent miktarı artıka boyarmadde

giderimi de artmıştır. . Elde edilen sonuçlar şekil 7.4 ve 7.5’de gösterilmiştir.0,1 gram biyosorbent miktarında remazol red ve remazol yellow boyarmaddeleri için % 70 olan giderim, biyosorbent miktarı 0,3 gr’a çıktığında sırasıyla %87 ve %88 ulaşmıştır, artan biyosorbent miktarı ile boyarmadde giderimi de artmıştır.



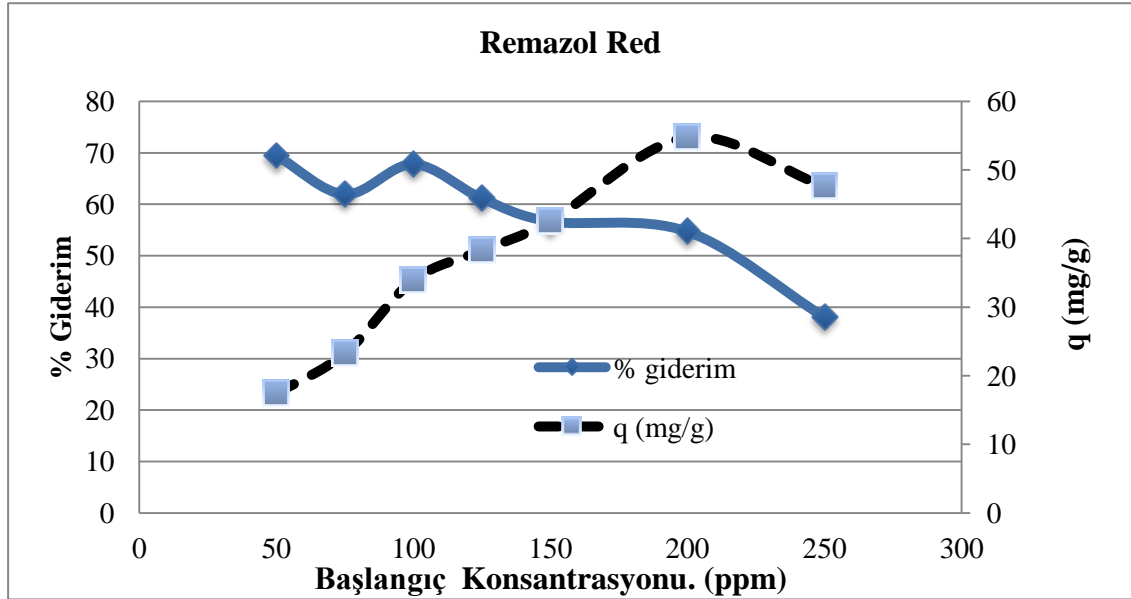
Şekil 7. 4 Remazol Red Biyosorpsiyonuna Biyosorbent Miktarının Etkisi



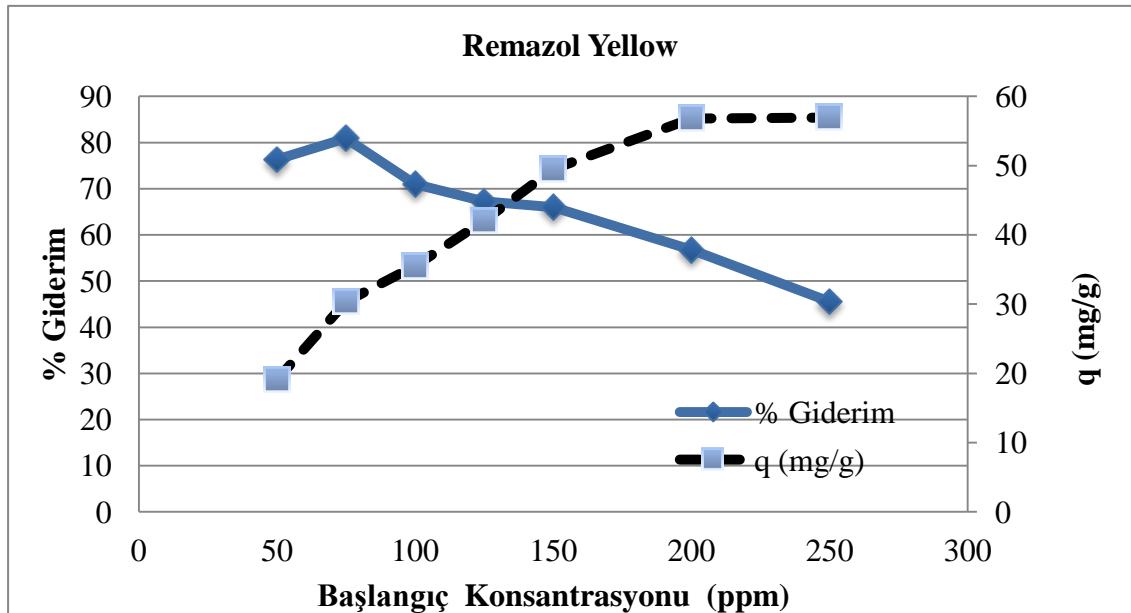
Şekil 7. 5 Remazol Yellow Biyosorpsiyonuna Biyosorbent Miktarının Etkisi

### 7.2.3. Biyosorpsiyonun Başlangıç Konsantrasyonu ile Değişimi

Çözelti başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla deneyler başlangıç boya derişimi 50-250 ppm aralığında yapılmıştır. 100ppm başlangıç boya derişiminin de boyarmadde giderimi remazol red için %67 ve remazol yellow için % 71 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuç grafikleri şekil 7.6 ve 7.7 'de gösterilmiştir. Boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorplanan madde miktarı azalmıştır.



Şekil 7.6 Remazol Red Biyosorpsiyonunun Başlangıç Konsantrasyonu İle Değişimi

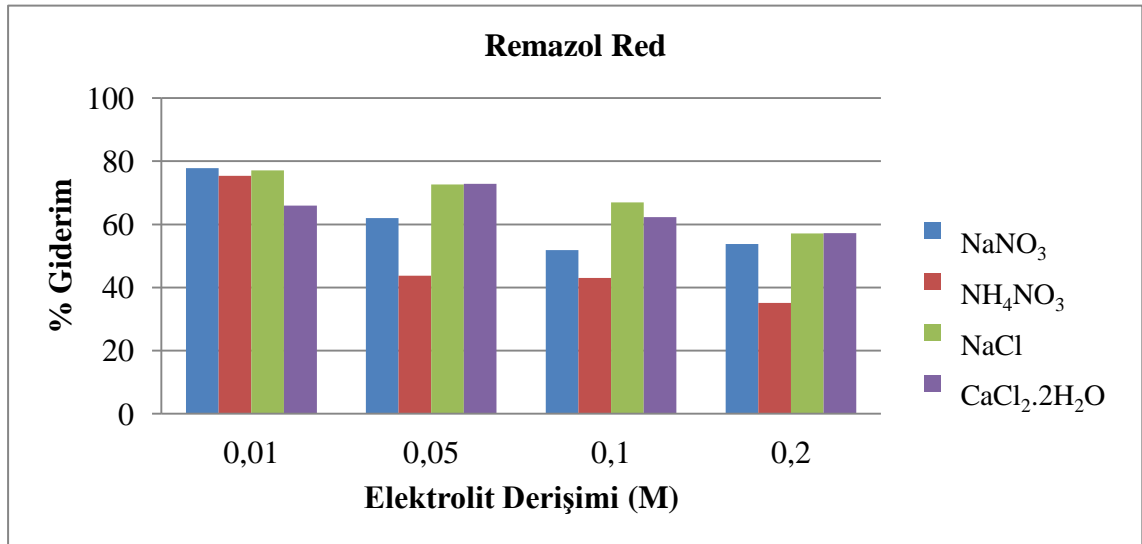


Şekil 7.7 Remazol Yellow Biyosorpsiyonunun Başlangıç Konsantrasyonu İle Değişimi

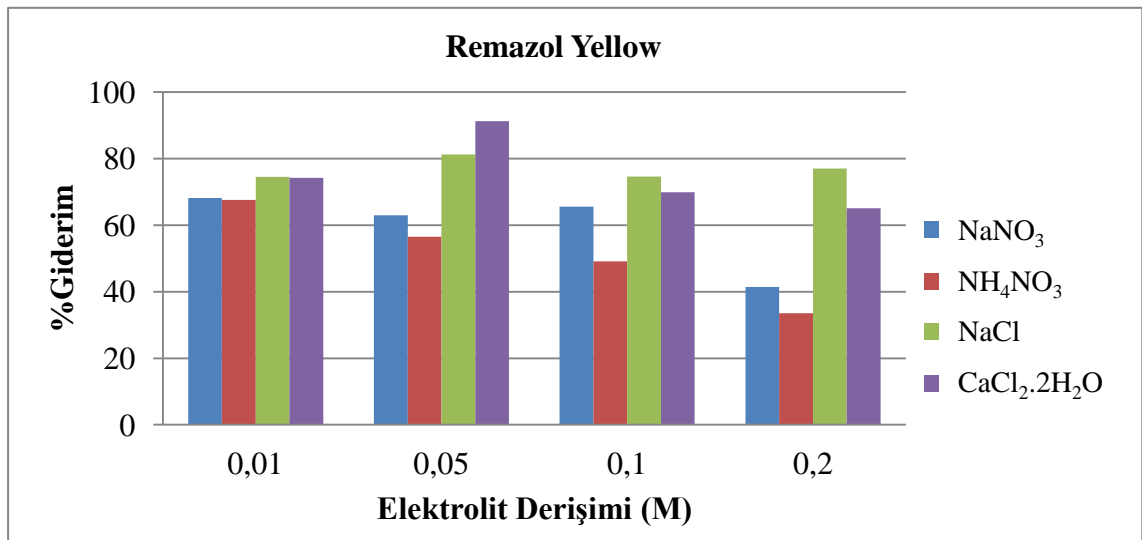


#### 7.2.4. Elektrolit etkisi

Remazol red ve remazol yellow boya çözeltilerinin 100ppm sabit derişimde oda sıcaklığında ayçiçeği küspesi üzerine biyosorpsiyonu için elektrolit etkisi incelenmiştir. Bu işlem için biyosorbent miktarları 0,1 gram alınarak, 50ml 100ppm remazol red ve remazol yellow çözeltileri pH 2'ye ayarlanıp çözeltilere  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  ve  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  elektrolitleri ilave edilip 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Biyosorpsiyona iyon etkisini belirten sonuçlar şekil 7.8 ve 7.9'da düzenlenmiştir. Elektrolit etkisinin incelendiği çalışma sonunda en iyi giderim remazol red için, 0,01 M  $\text{NaCl}$  ve 0,01 M  $\text{NaNO}_3$  elektrolitleri eklendiğinde %77 olarak ve remazol yellow için ise 0,05 M  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  elektroliti eklendiğinde %91 olarak elde edilmiştir. Elektrolit derişiminin artmasıyla genel olarak biyosorpsiyonun azaldığı gözlenmiştir.



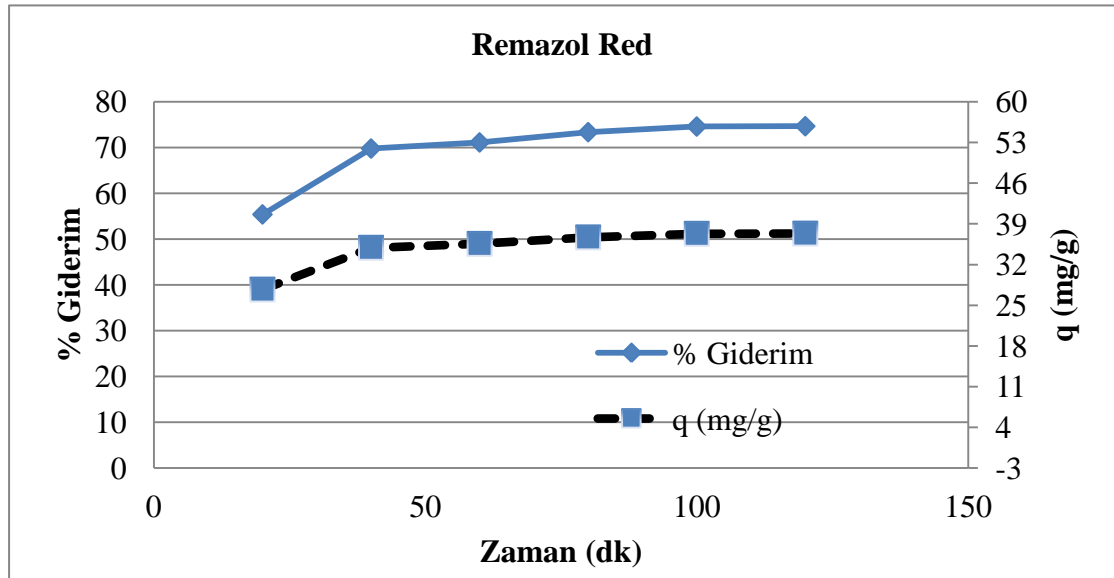
Şekil 7. 8 Remazol Red Biyosorpsiyonuna Elektrolit Derişiminin Etkisi



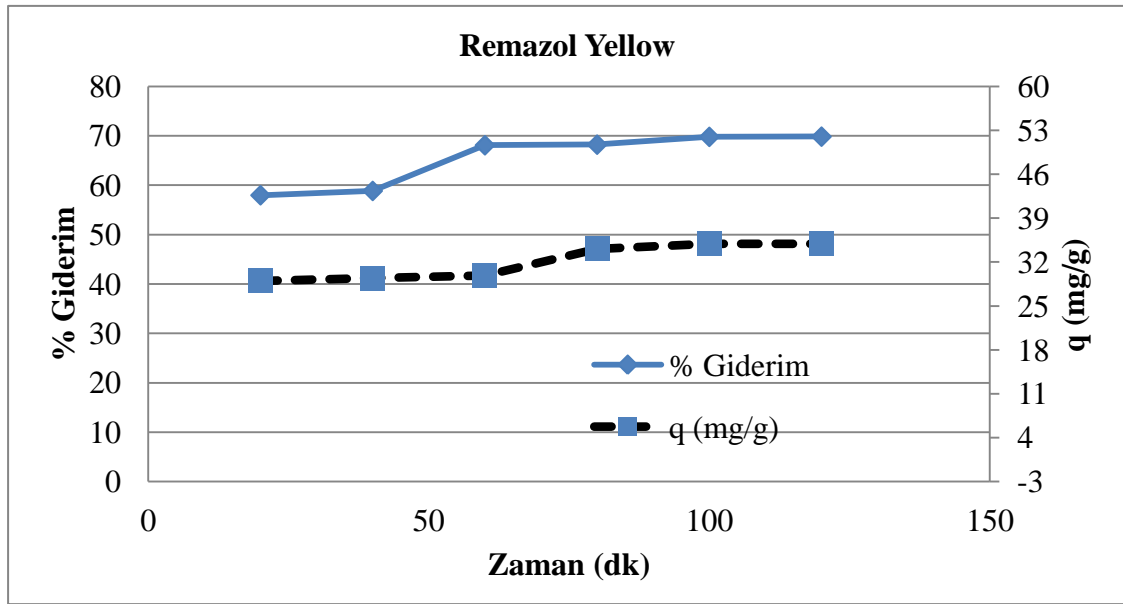
Şekil 7. 9 Remazol Yellow Biyosorpsiyonuna Elektrolit Derişiminin Etkisi

### 7.2.5. Biyosorpsiyonun Bekleme Süresi ve Sıcaklık ile Değişimi

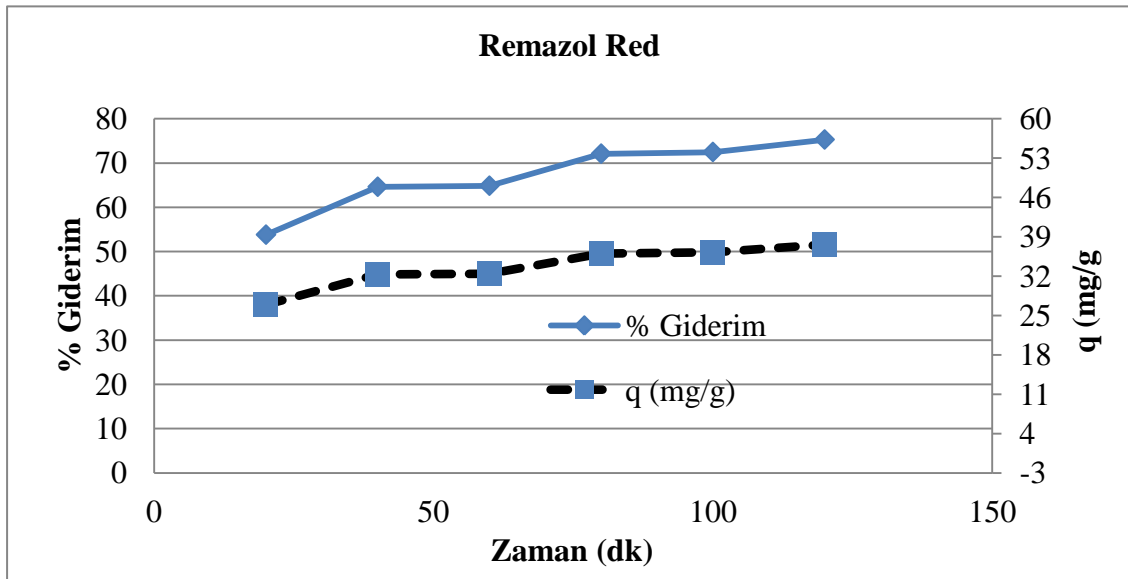
Çalışmada ayçiçeği küspesi üzerine remazol red ve remazol yellow gideriminin temas süresi ve sıcaklık ile değişimi incelenmiştir. Derişimi 100ppm olan 50 mL' lik remazol red ve remazol yellow sulu çözeltilerinde 0,1 gram biyosorbent kullanılmıştır. Çalışma sonucu elde edilen verilere göre biyosorbent üzerine boya gideriminde başlangıçta çok hızlı bir artışın olduğu daha sonra yavaşlama ve dengeye ulaşana kadar artan yönde az bir değişimin olduğu gözlenmiştir. Ayçiçeği üzerine denge biyosorpsiyon kapasitesi sıcaklığın değişimi ile de değişmekte ve sıcaklığın 20<sup>0</sup>C'den 40<sup>0</sup>C'ye çıkması ile giderimin azaldığı görülmüştür. Şekil 7.10, 7.11 ve 7.12, 7.13'de 20<sup>0</sup>C ve 30<sup>0</sup>C'de remazol red gideriminin remazol yellow'dan fazla olduğu, Şekil 7.14,7.15 'de ise 40<sup>0</sup>C'de remazol yellow gideriminin remazol red gideriminden fazla olduğu gözlenmektedir. Bu durumda ayçiçeği küspesi yüzeyinde remazol red ve remazol yellow biyosorpsiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha düşük olduğu ve prosesinde ekzotermik olduğu söylenebilir.



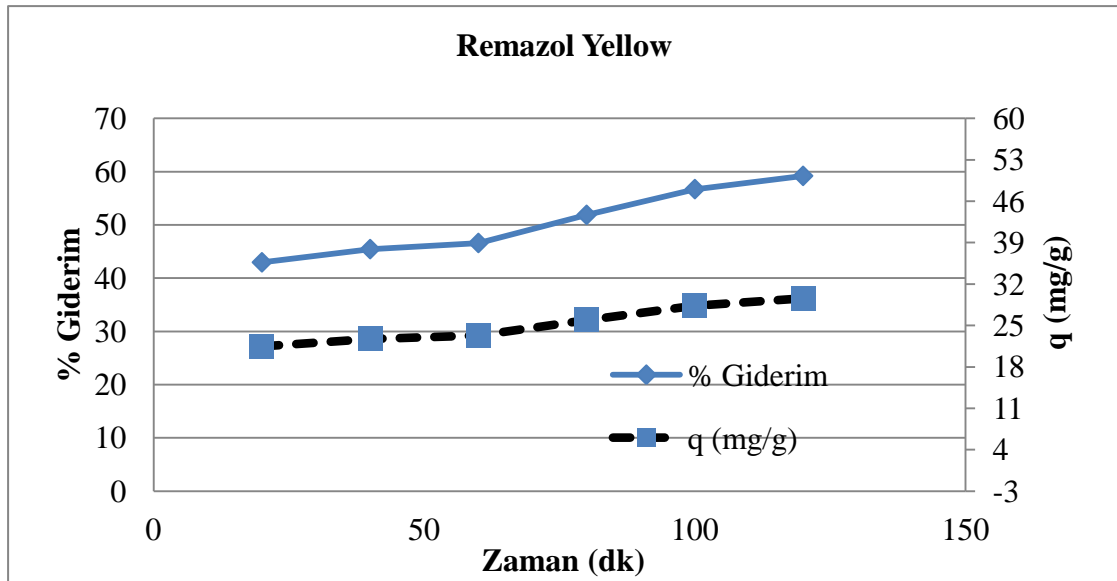
Şekil 7. 10 Remazol Red Boyarmadde Gideriminin 20<sup>0</sup>C' de Bekleme Süresi ile Değişimi



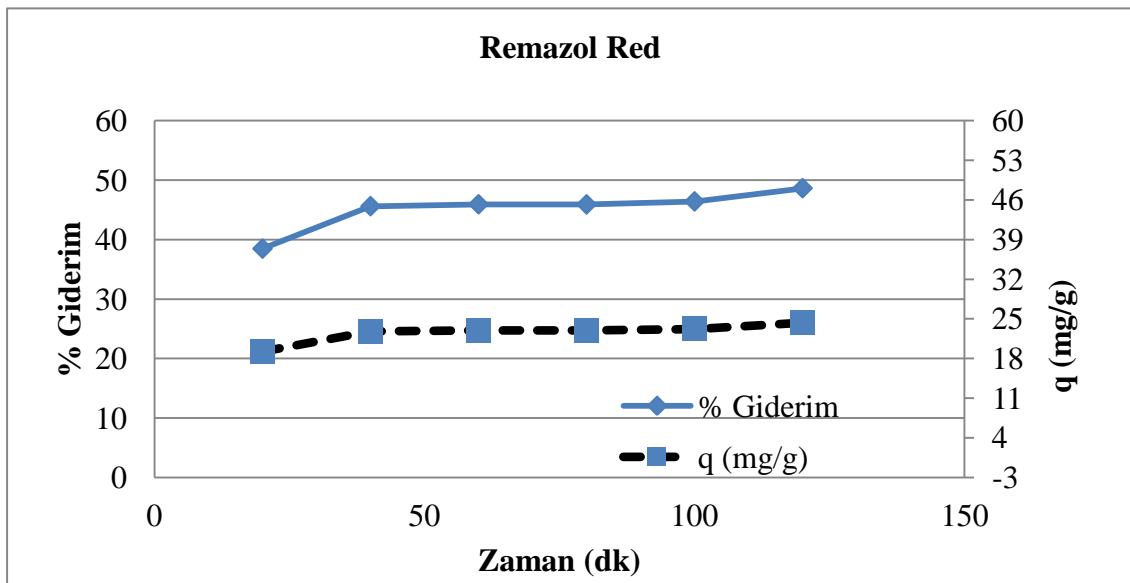
Şekil 7. 11 Remazol Yellow Boyarmadde Gideriminin 20 °C' de Bekleme Süresi ile Değişimi



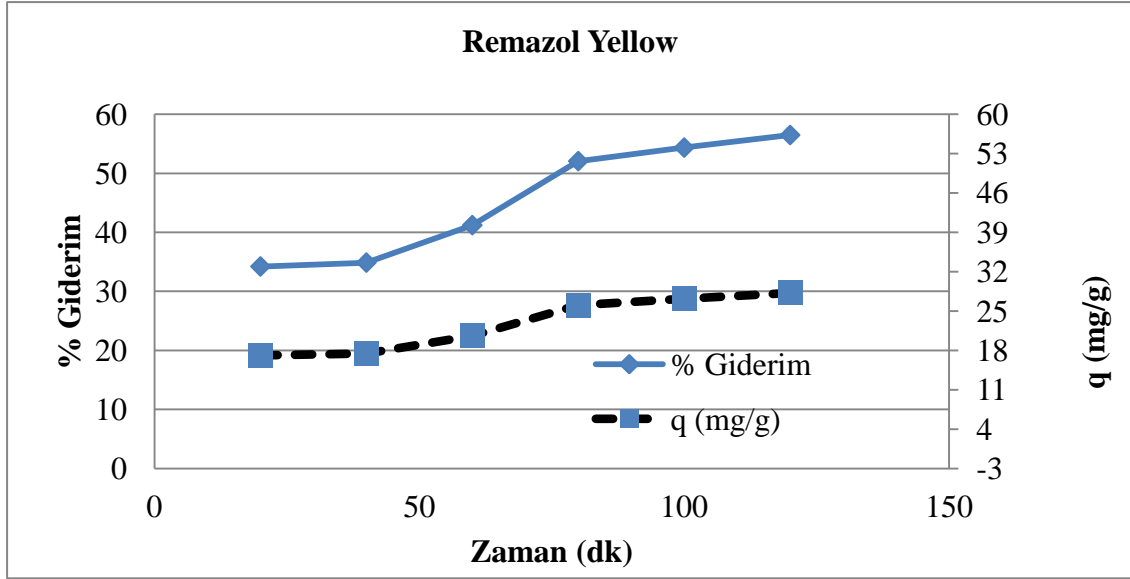
Şekil 7. 12 Remazol Red Boyarmadde Gideriminin 30 °C' de Bekleme Süresi ile Değişimi



Şekil 7. 13 Remazol Yellow Boyarmadde Gideriminin 30 °C' de Bekleme Süresi ile Değişimi



Şekil 7. 14 Remazol Red Boyarmadde Gideriminin 40 °C' de Bekleme Süresi ile Değişimi



Şekil 7. 15 Remazol Yellow Boyarmadde Gideriminin 40 °C’ de Bekleme Süresi ile Değişimi

### 7.3. Kinetik Çalışmalar

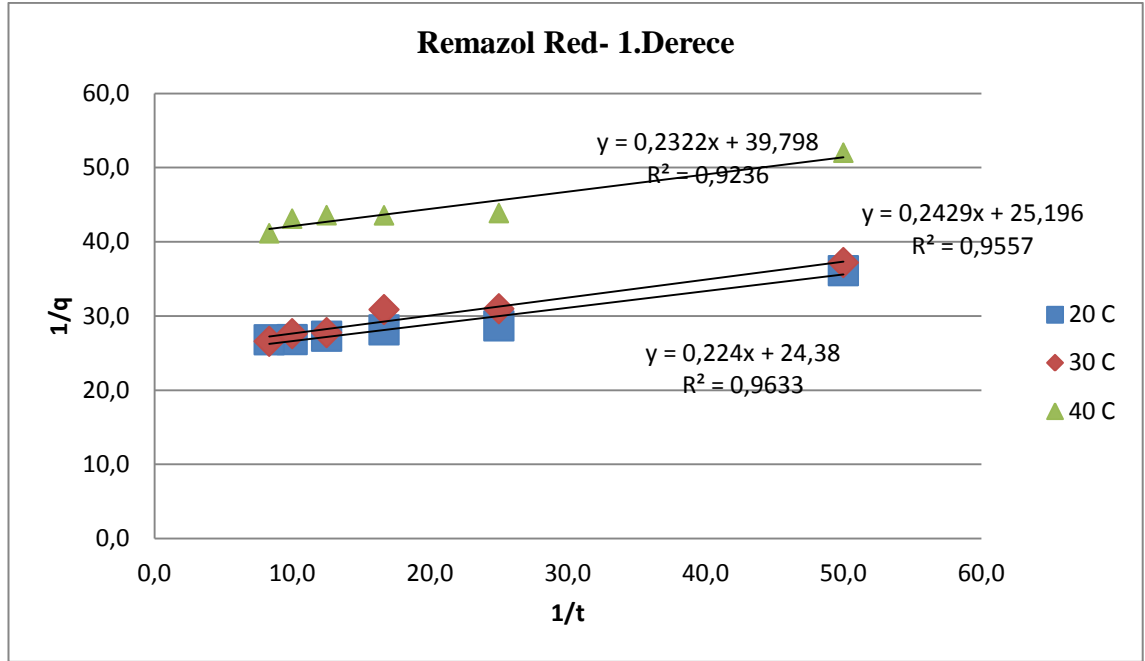
Kinetik verileri ve hız sabitlerini elde etmek için deneysel verilere birinci derece ve yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği uygulanmıştır.

#### 7.3.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Veriler

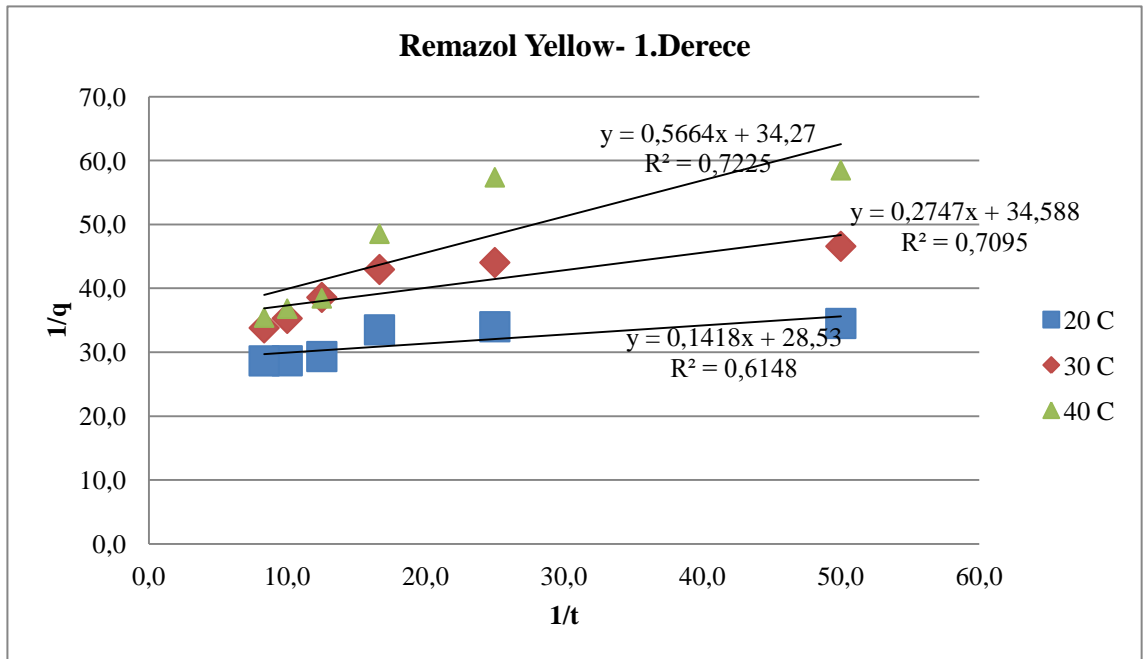
Ayçiçeği küspesi üzerine farklı sıcaklıklarda remazol red ve remazol yellow biyosorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden hız ifadeleri için  $1/t$ 'ye karşı  $1/q$  grafikleri şekil 7.16 ve 7.17 ' de gösterilmiştir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden  $q_m$  ve  $K_1$  değerleri bulunmuş ve çizelge 7.3’ de belirtilmiştir.

Çizelge 7. 3 Remazol Red Ve Remazol Yellow Biyosorpsiyonunun Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Değerleri

	Remazol Red			Remazol Yellow		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
T	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
R <sup>2</sup>	0,963	0,956	0,924	0,615	0,710	0,723
k <sub>1</sub>	9,188	9,640	5,834	4,970	7,942	16,528
q <sub>m</sub>	41,017	39,689	25,127	35,051	28,912	29,180



Şekil 7. 16 Remazol Red Boyar maddesinin 20<sup>0</sup>C, 30<sup>0</sup>C ve 40<sup>0</sup>C' de Yalancı Birinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği



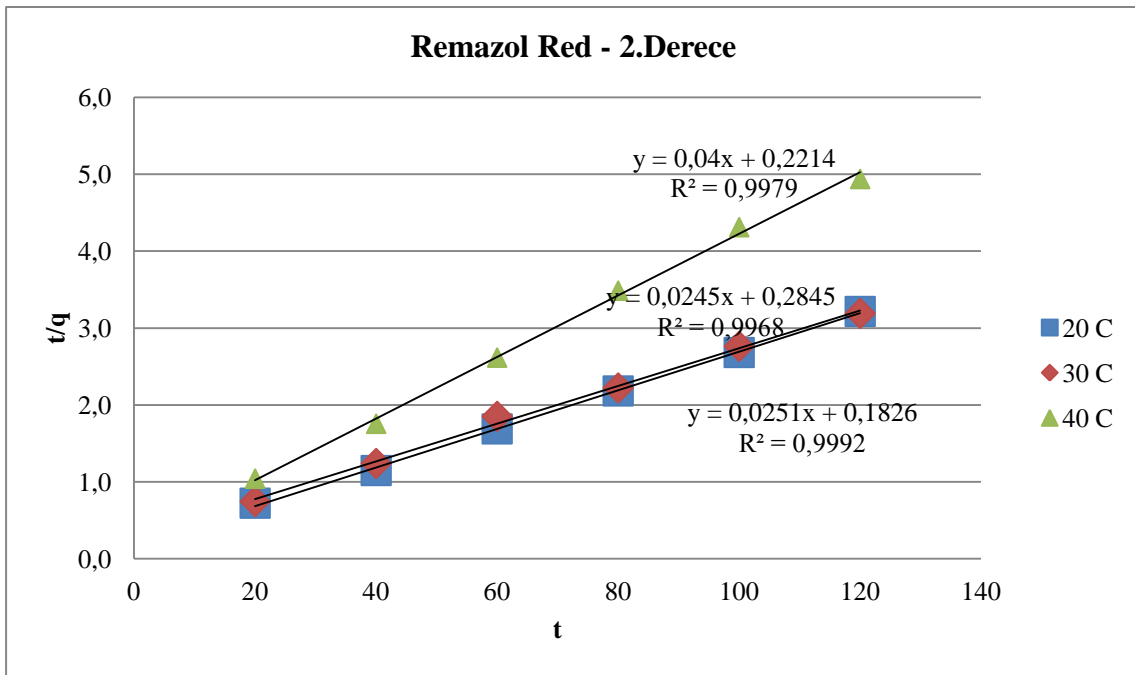
Şekil 7. 17 Remazol Yellow Boyar maddesinin 20<sup>0</sup>C, 30<sup>0</sup>C ve 40<sup>0</sup>C' de Yalancı Birinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği

### 7.3.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Veriler

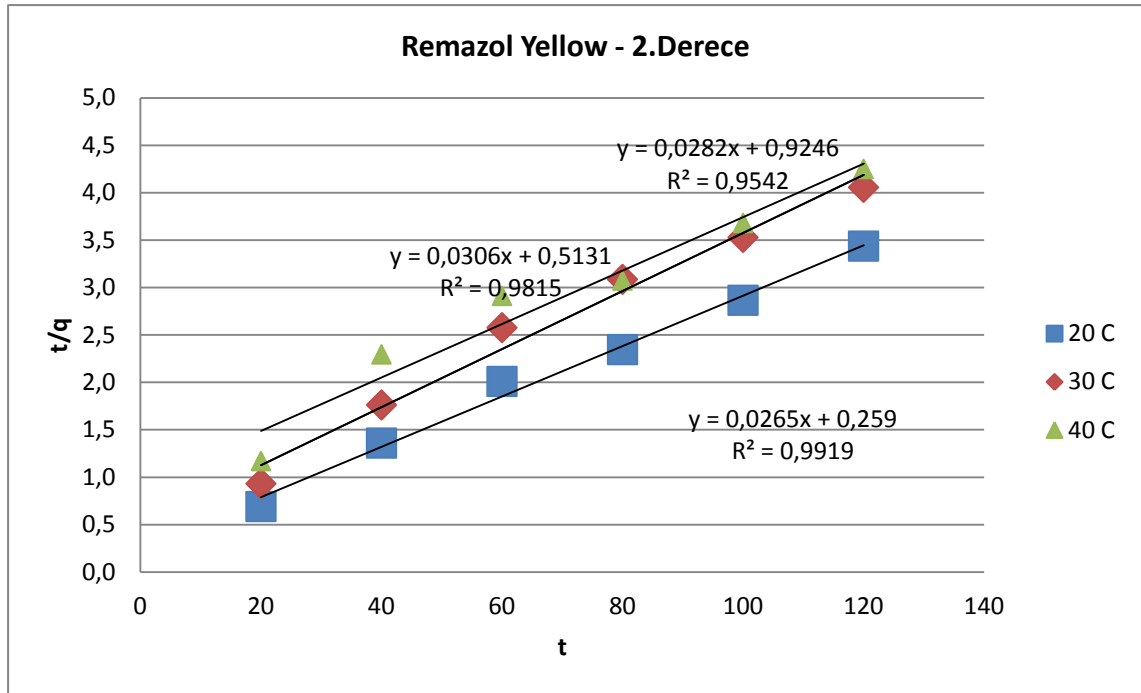
Farklı sıcaklıklarda remazol red ve remazol yellow ayçiçeği küspesi üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci dereceden hız ifadeleri için  $t$ 'ye karşı  $t/q$  grafikleri şekil 7.18 Ve 7.19'da gösterilmiştir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden hesaplanan  $q_m$  ve  $k_2$  ve  $R^2$  değerleri bulunmuş ve çizelge 7.4 'de belirtilmiştir.

Çizelge 7. 4 Remazol Red Ve Remazol Yellow Biyosorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Değerleri

T	Remazol Red			Remazol Yellow		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$R^2$	0,999	0,997	0,998	0,992	0,982	0,954
$k_2$	3,450	2,110	7,227	2,711	1,825	0,860
$q_m$	39,841	40,816	25,000	37,736	32,680	35,461



Şekil 7. 18 Remazol Red Boyar maddesinin 20 °C, 30 °C ve 40 °C' de Yalancı İkinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği



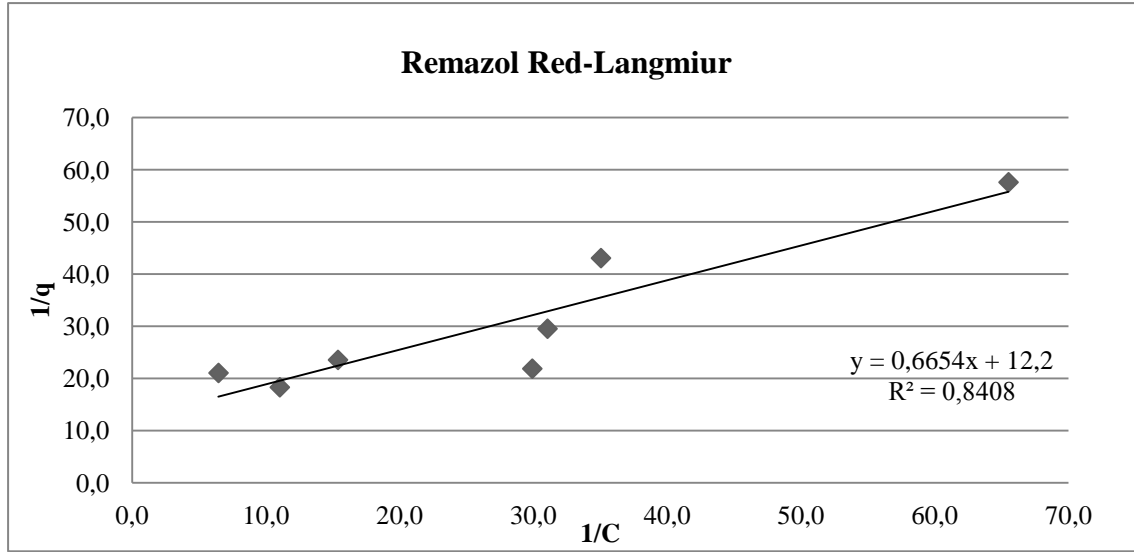
Şekil 7. 19 Remazol Yellow Boyar maddesinin 20 °C, 30 °C ve 40 °C’ de Yalancı İkinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği

Grafiklerde görülen yüksek korelasyon değerleri, remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi üzerine biyosorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluğunu göstermektedir. Bu modelden yararlanarak ayçiçeği küspesi biyosorpsiyonu için hesaplanan maksimum biyosorpsiyon miktarıyla deneysel verilerin uyumlu olduğu görülmektedir.

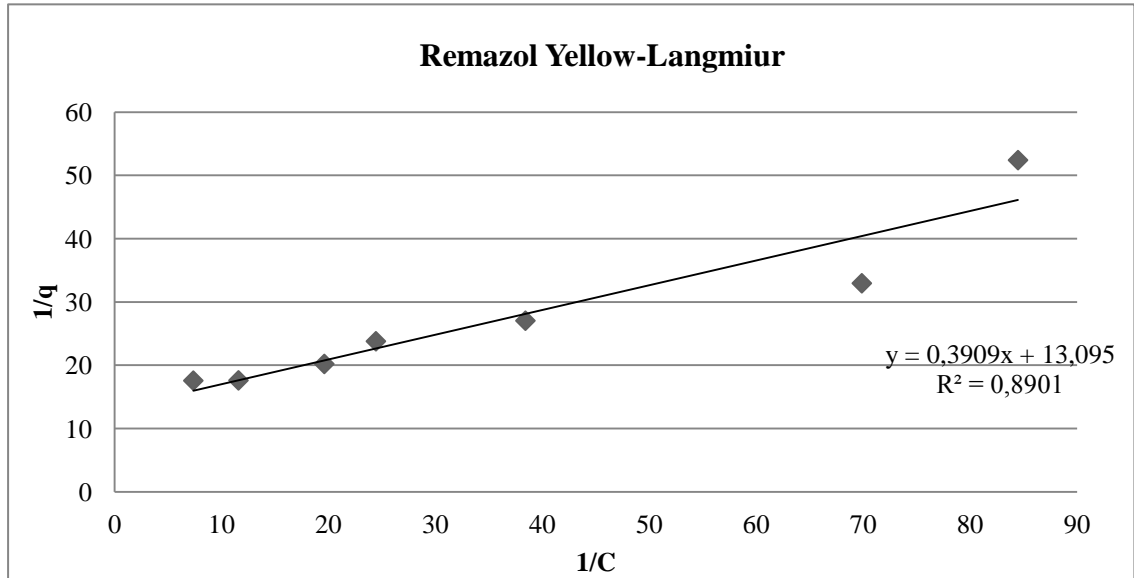
#### 7.4.İzoterm Çalışmaları

Ayçiçeği küspesi üzerine farklı derişimlerdeki (50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ppm) remazol red ve remazol yellow boyarmaddeleri biyosorpsiyon sonuçları kullanılarak Langmuir izotermine ait ve Freundlich izotermine ait deneysel veriler bulunmuştur. Bu veriler kullanılarak Langmuir izotermi için  $1/C$ 'ye karşı  $1/q$  grafikleri şekil 7.20 ve 7.21 'de ve Freundlich izotermi için  $\ln C$ 'ye karşı  $\ln q$  7.22 ve 7.23'de çizilmiştir. Bu grafiklerden Langmuir izotermine ait  $n$ ,  $r^2$ ,  $K_L$  değerleri çizelge 7.5 'de ile Freundlich izotermine ait  $r^2$ ,  $q_m$  ve  $K_F$  değerleri çizelge 7.6'da hesaplanmıştır.





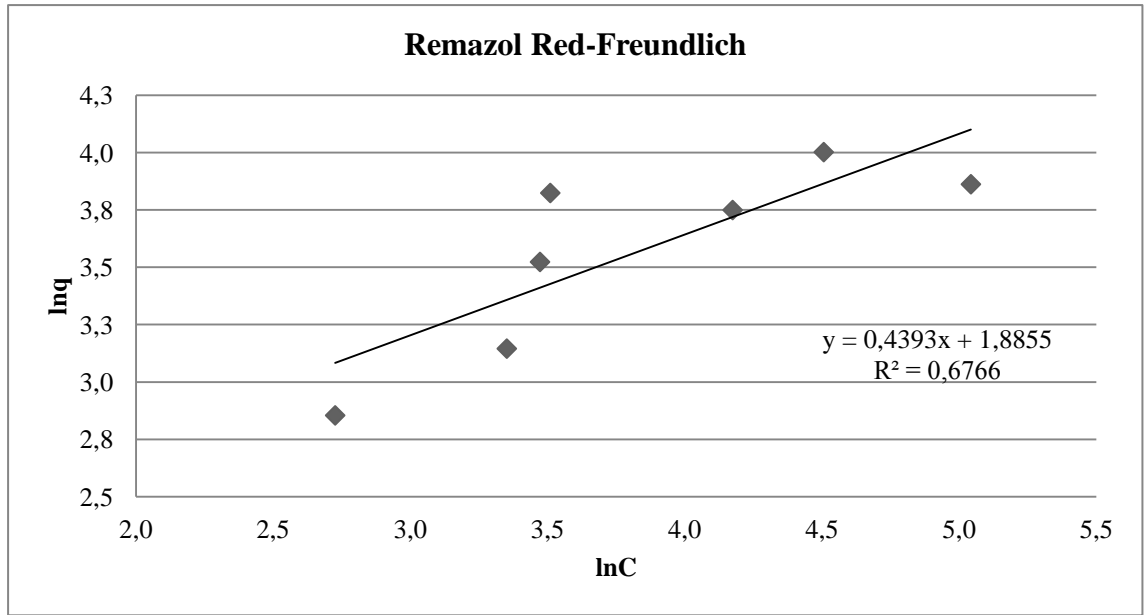
Şekil 7. 20 Remazol Red Boyar maddesinin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi



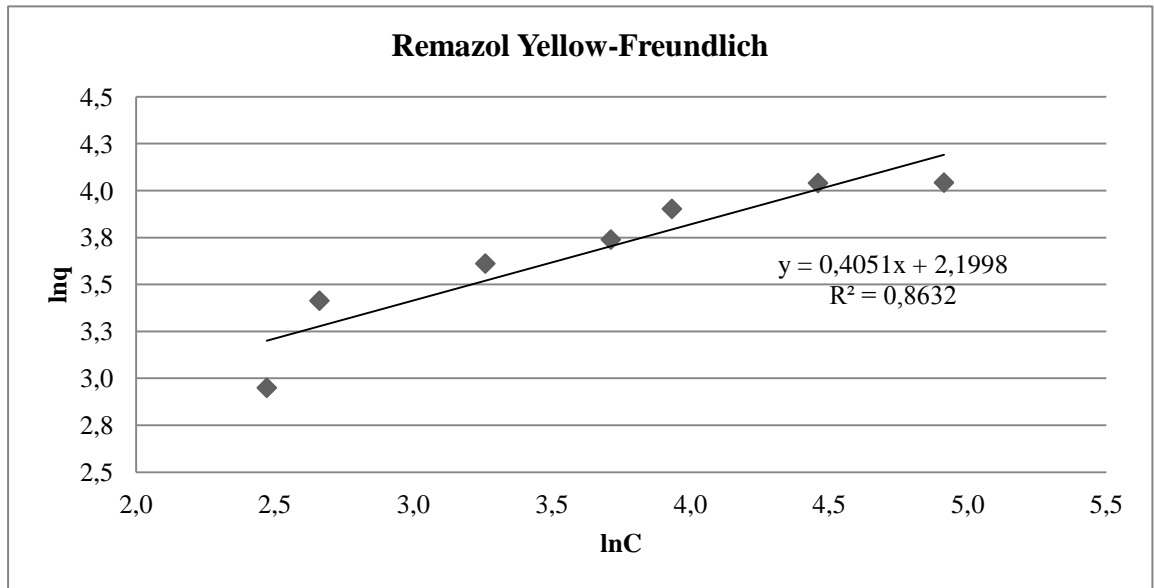
Şekil 7. 21 Remazol Yellow Boyar maddesinin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Çizelge 7. 5 Remazol Red ve Remazol Yellow Boyarmaddelerinin Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Sabitleri

Remazol Red		Remazol Yellow	
İzoterm	Langmuir	İzoterm	Langmuir
qmax	1,503	qmax	2,558
KL	0,055	KL	0,030
R <sup>2</sup>	0,841	R <sup>2</sup>	0,890



Şekil 7. 22 Remazol Red Boyar maddesinin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 7. 23 Remazol Yellow Boyar maddesinin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Çizelge 7. 6 Remazol Red ve Remazol Yellow Boyarmaddelerinin Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Sabitleri

Remazol Red		Remazol Yellow	
izoterm	Freundlich	izoterm	Freundlich
n	2,276	n	2,469
Kf	6,590	Kf	9,023
R <sup>2</sup>	0,677	R <sup>2</sup>	0,863

Remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi üzerine biyosorpsiyonunun derişim ile değişimi incelendiğinde, derişimdeki artışa paralel giderim yüzdesinin azalması ve biyosorpsiyon miktarının artması, derişim ile biyosorbent ve boya arasındaki etkileşimin fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

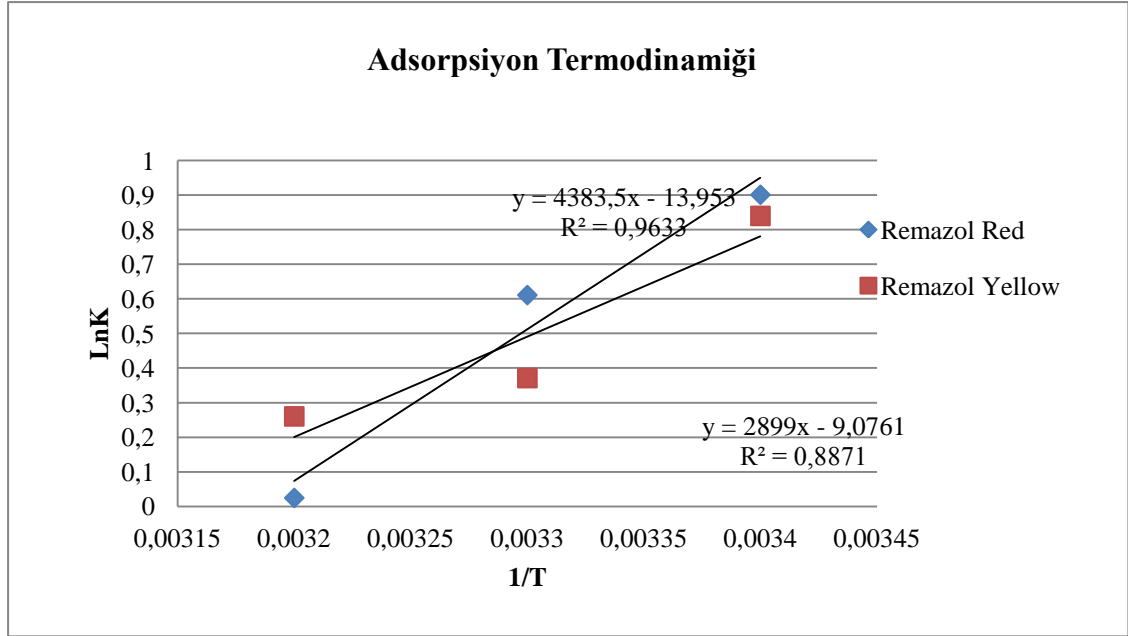
Oda sıcaklığında, her iki adsorpsiyon izotermi için, Langmuir adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon değerlerinin, Freundlich adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon değerlerinin üzerinde olması biyosorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir.

### 7.5.Adsorpsiyon Termodinamiği

Ayçiçeği küspesi üzerine remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin 20,30 ve 40 °C sıcaklıklarda biyosorpsiyonu için, hesaplanan denge sabiti K değerleri kullanılarak 1/T'ye karşı lnK grafikleri Şekil 7.24'de çizilerek eğimlerden hesaplanan entalpi ve korelasyon değerleri gözlemlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu farklı sıcaklıklardaki her bir adsorpsiyon deneyi için elde edilen  $\Delta G$  ve  $\Delta S$  değerleri çizelge 7.7 'de verilmiştir.

Çizelge 7.7 Remazol Red Ve Remazol Yellow Boyarmaddelerinin 20,30 Ve 40 °C'lik Sıcaklıklarda Biyosorpsiyonuna Ait Termodinamik Sonuçları

Boyarmadde	1/T	LnK	$\Delta H$ (kJ/mol)	R <sup>2</sup>	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
Remazol Red	0,0034	0,9014	40,4160	0,9633	-2,1959	145,4331
	0,0033	0,6113			-1,5400	138,4687
	0,0032	0,024693			-0,0642	129,3299
Remazol Yellow	0,0034	0,8402	22,2466	0,8871	-2,0468	82,9127
	0,0033	0,3712			-0,9350	76,5070
	0,0032	0,2604			-0,6777	73,2407



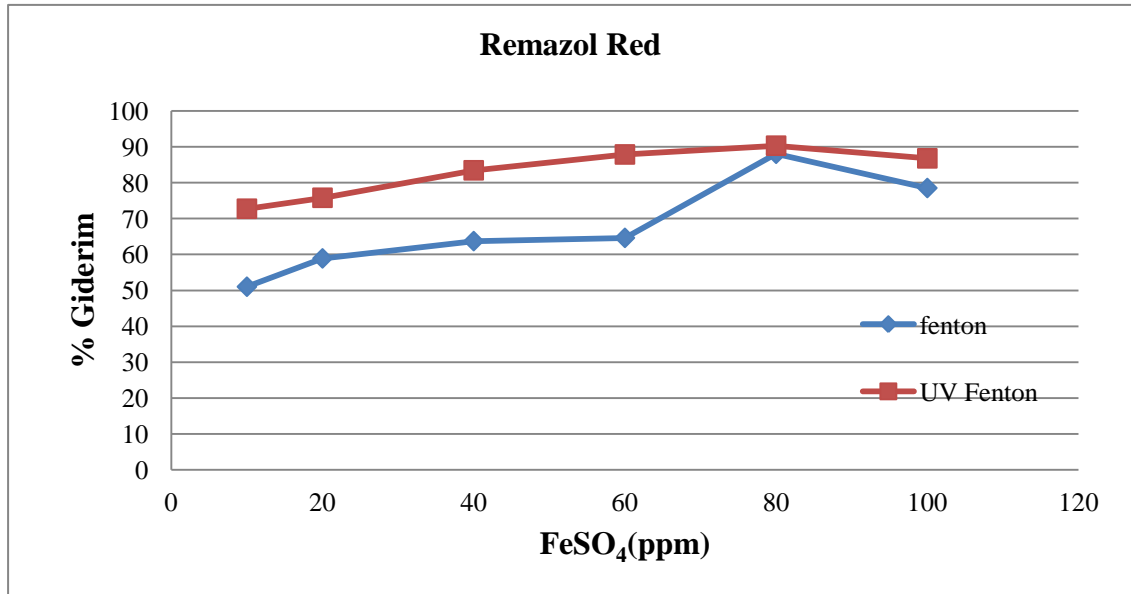
Şekil 7.24 Remazol Red ve Remazol Yellow Boyar maddelerinin Biyosorpsiyonu İçin 1/T'ye Karşı LnK Grafiği

## 7.6.Fenton Deneyleri

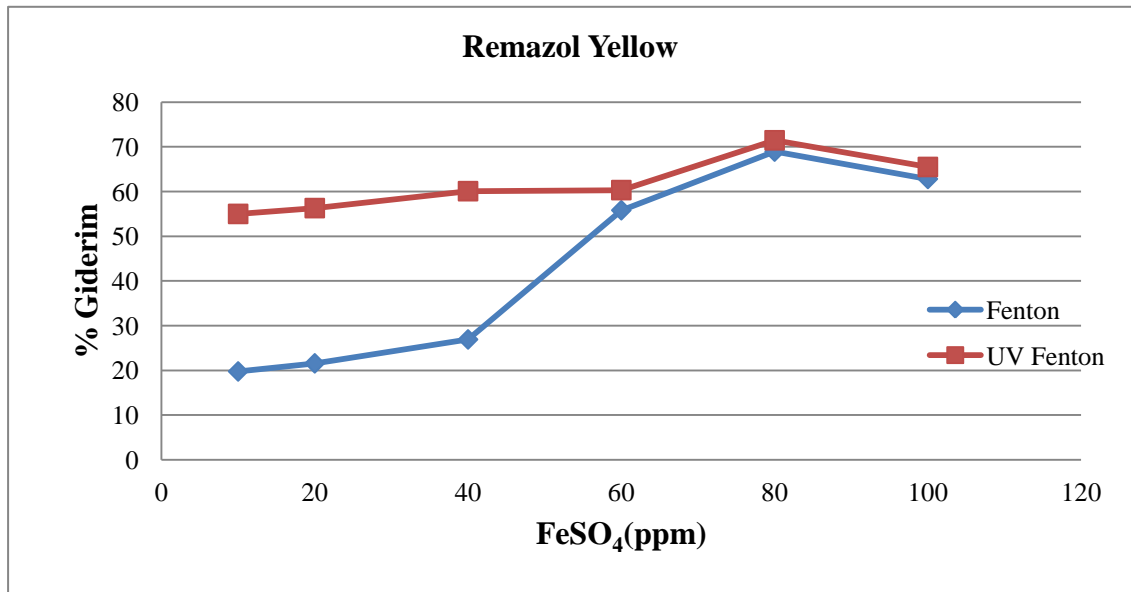
Bu bölümde sulu çözeltiden remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin fenton ve foto-fenton prosesi ile uzaklaştırılması için pH etkisi, hidrojen peroksit etkisi ve  $Fe^{+2}$  miktarı etkisi deneysel olarak incelenmiştir.

### 7.6.1.FeSO<sub>4</sub> Miktarının Etkisi

Bu çalışma kapsamında  $Fe^{+2}$  iyonu kaynağı olarak FeSO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Fenton prosesi çalışmalarında FeSO<sub>4</sub> miktarının etkisini incelemek amacı ile çözeltinin pH'sı ve hidrojen peroksit miktarı sabit tutularak, 10-100 ppm aralığında FeSO<sub>4</sub> miktarını değiştirilerek, 1dk 100 rpm daha sonra 30 dakika süreyle 300 rpm hızla karıştırılıp 30 dakika çökmeye bırakılmıştır. Şekil 7.25'de remazol red boyarmaddesinin giderimi için yapılmış olan FeSO<sub>4</sub> miktarına karşılık çalışmada, fenton uygulamasında 80 mg/L'de %88 renk giderimi verimi ve foto-fenton uygulamasında da 80 mg/L'de %90 renk giderimi verimi bulunmuştur. Şekil 7.26'da ise remazol yellow boyarmaddesinin giderimi için yapılmış olan FeSO<sub>4</sub> miktarına karşılık çalışmada, fenton uygulamasında 80 mg/L'de %68 renk giderimi verimi ve foto-fenton uygulamasında da 80 mg/L'de %71 renk giderimi verimi bulunmuştur



Şekil 7.25 FeSO<sub>4</sub> Miktarına Bağlı Remazol Red Boyarmaddesine Ait Renk Giderimi

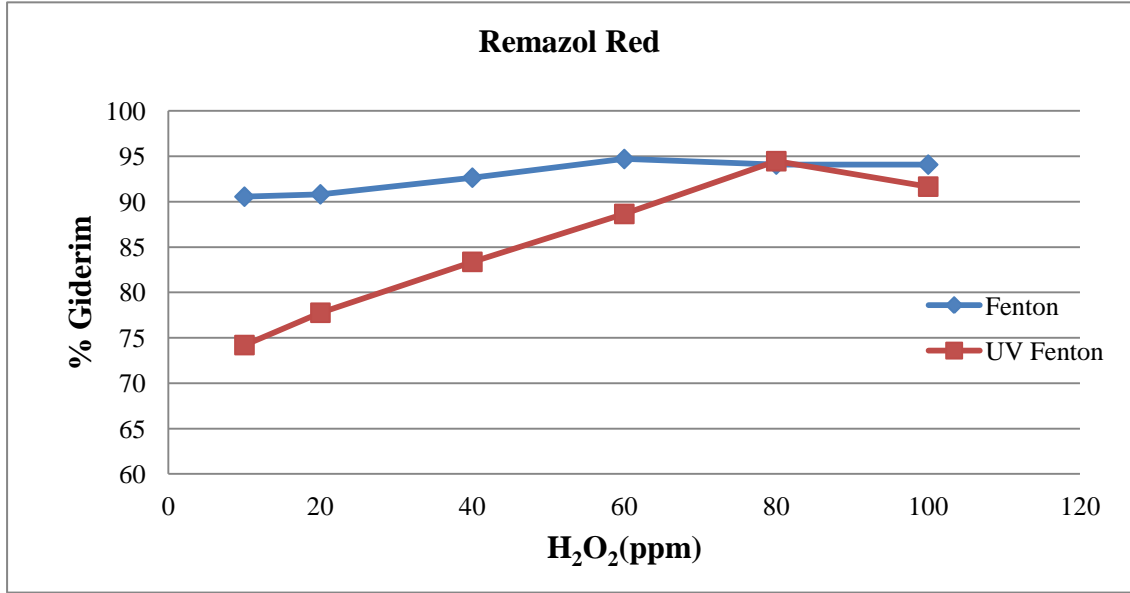


Şekil 7.26 FeSO<sub>4</sub> Miktarına Bağlı Remazol Yellow Boyarmaddelerine Ait Renk Giderimi

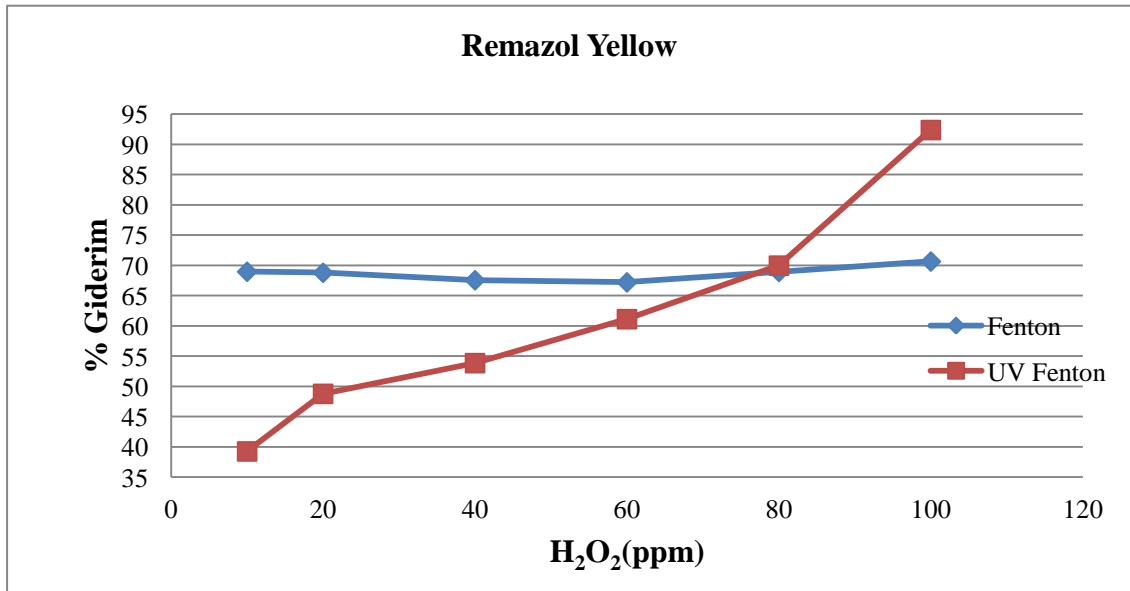
### 7.6.2.Hidrojen Peroksit Miktarının Etkisi

Derişimi 100ppm olan 100 ml'lik remazol red ve remazol yellow boyar maddesi içeren sulu çözeltiye sabit pH 2'de ve 80 ppm FeSO<sub>4</sub> miktarı sabit alınarak, 10-100mg/L aralığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarlarını değiştirerek fenton prosesine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarları etkisi incelenmiştir. Şekil 7.27' de görüldüğü üzere remazol red boyarmaddesinin giderimi için yapılan fenton prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajı 60 mg/L 'de %94 giderim verimi

elde edilirken, foto-fenton prosesinde ise en yüksek giderim %94 ile 80 mg/L  $H_2O_2$  dozajında elde edilmiştir. Şekil 7.28 'de ise remazol yellow boyarmaddesinin giderimi için yapılan fenton prosesinde  $H_2O_2$  dozajı 100 mg/L 'de %70 giderim verimi elde edilirken, foto- fenton prosesinde ise aynı dozda %92 giderim verimi elde edilmiştir.



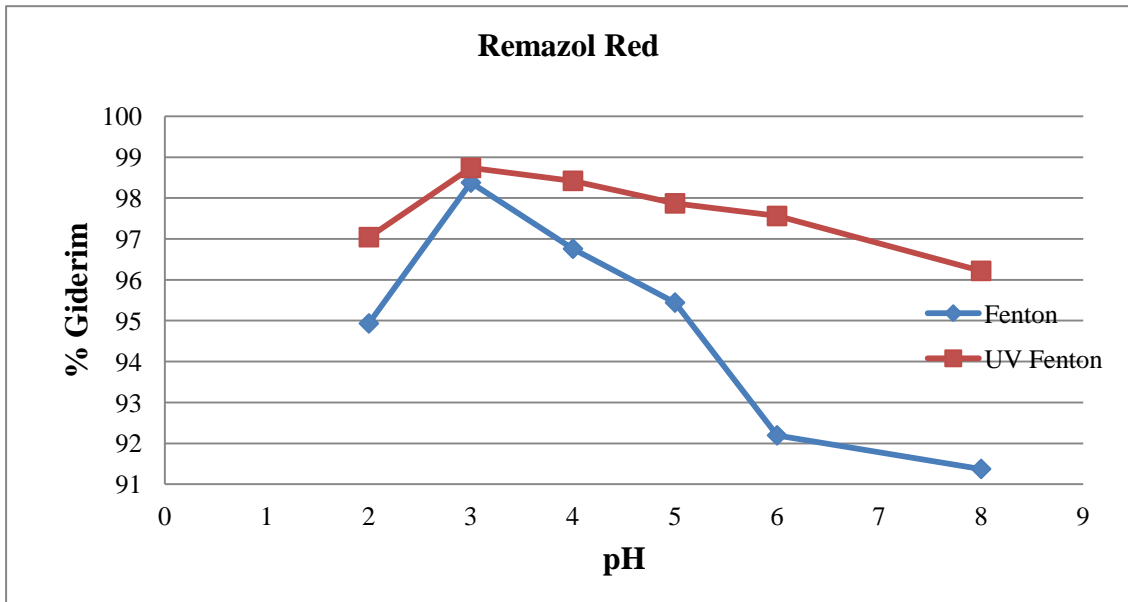
Şekil 7.27  $H_2O_2$  Miktarına Bağlı Remazol Red Boyarmaddelerine Ait Renk Giderimi



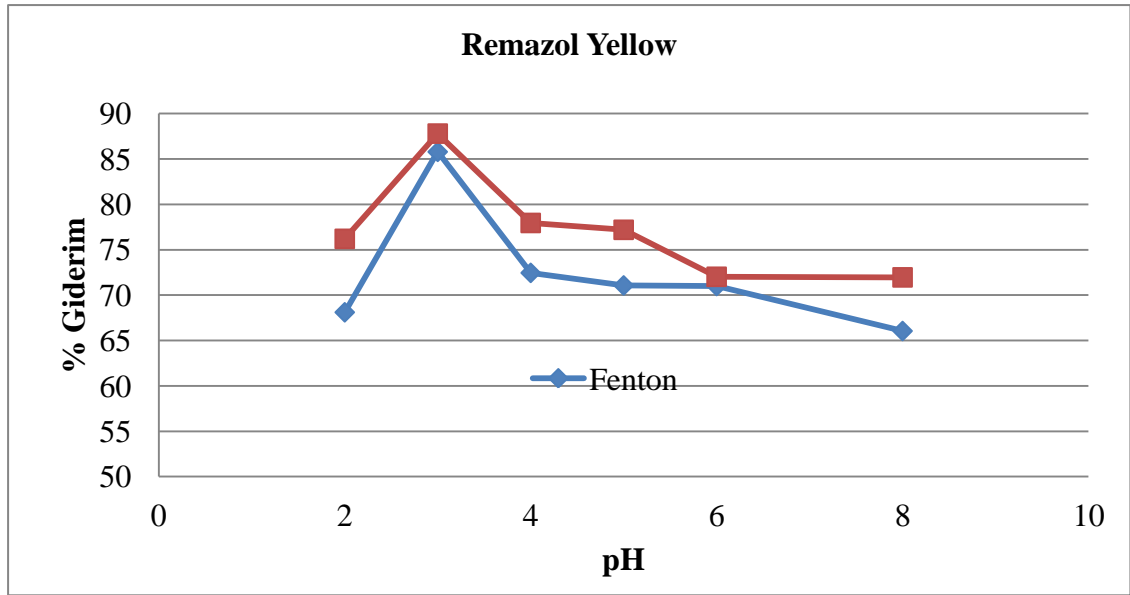
Şekil 7. 28  $H_2O_2$  Miktarına Bağlı Remazol Yellow Boyarmaddelerine Ait Renk Giderimi

### 7.6.3.pH Etkisi

Remazol red ve remazol yellow boyar maddelerinin sulu çözeltilerden gideriminde pH'nın etkisini belirlemeye yönelik çalışmalar, pH 2-8 arasında değerler için, en uygun koşulların belirlendiği  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.29'de görüldüğü üzere remazol red boyarmaddesinin giderimi pH optimizasyonunda en uygun değerler için yapılan fenton prosesinde pH 3'de %98 giderim verimi elde edilirken, foto-fenton prosesimde ise en yüksek giderim %87 olarak elde edilmiştir. Şekil 7.30 'de ise remazol yellow boyarmaddesinin giderimi pH optimizasyonunda en uygun değerler için fenton prosesinde pH3'de %85 giderim verimi elde edilirken, foto-fenton prosesimde ise aynı pH 'da %87 giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 7.29 pH Miktarına Bağlı Remazol Red Boyarmaddesine Ait Renk Giderimi



Şekil 7.30pH Miktarına Bağlı Remazol Yellow Boyarmaddesine Ait Renk Giderimi

#### 7.6.4.Kinetik Çalışma

Kinetik çalışma remazol red için  $\text{FeSO}_4=80\text{mg/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 =60 \text{ mg/L}$  pH=3 ve Hız 100rpm ve remazol yellow için  $\text{FeSO}_4=80\text{mg/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 =100 \text{ mg/L}$  pH=3 ve Hız 100rpm de gerçekleştirilmiştir. Kinetik Denklem ise;

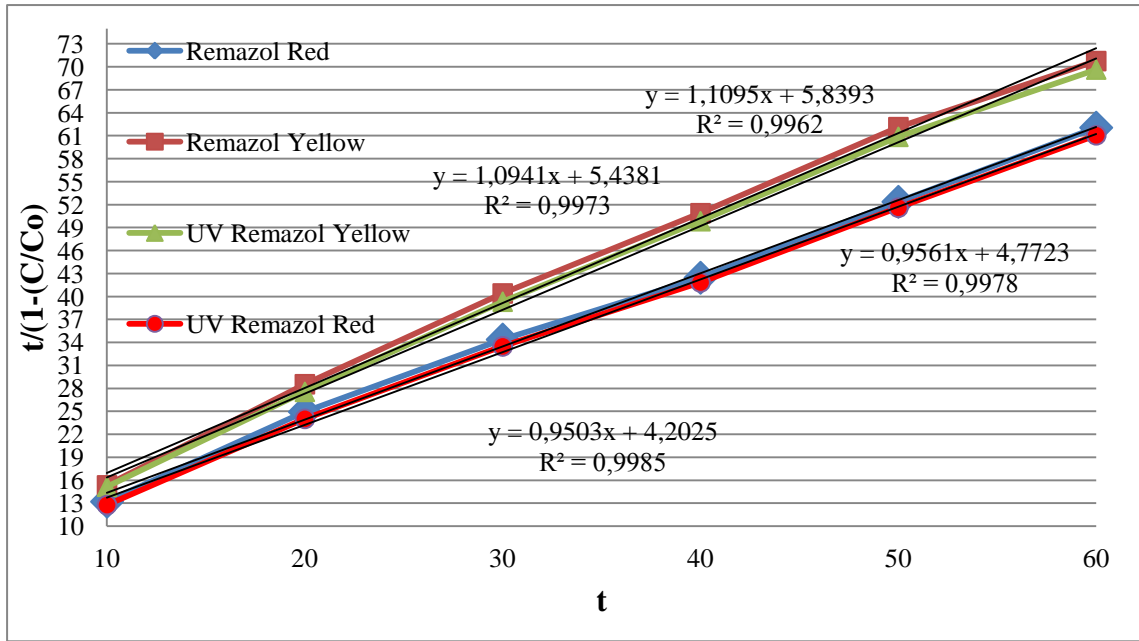
$$\frac{c}{c_0} = 1 - \left( \frac{t}{m+b.t} \right) \quad (7.1)$$

Burada  $C_0$ , başlangıç konsantrasyonu (mg/L),  $C$ ; t anındaki konsantrasyon (mg/L), t: Zaman, b ve m kinetik modelin reaksiyon kinetiği ve prosesin oksidasyon kapasitesini gösteren kinetik sabitlerdir.

$$\frac{t}{1-(C/C_0)} = m + b.t \quad (7.2)$$

$t/(1-C/C_0)$ 'a karşılık olarak zaman grafiği çizilerek, kinetik modelin m ve b katsayıları ile korelasyon katsayıları( $r^2$ ) çizelge7.8'de verilmiştir. Fenton ve foto-fenton prosesleri için elde edilen yüksek korelasyon katsayıları tasarlanan kinetik modelin uygun olduğunu göstermektedir.





Şekil 7.31 Remazol Red ve Remazol Yellow Boyarmaddelerinin Fenton ve UV Fenton Prosesine Ait Kinetik Grafiği

Çizelge 7. 8 Remazol Red ve Remazol Yellow Boyarmaddelerinin Fenton ve UV Fenton Prosesine Göre b,m ve r<sup>2</sup> değerleri

Boyarmadde	Fenton prosesi			UV Fenton prosesi		
	b	m	r <sup>2</sup>	b	m	r <sup>2</sup>
Remazol Red	0,9561	4,7723	0,9978	0,9503	4,2025	0,9985
Remazol Yellow	1,1095	5,8393	0,9962	1,0941	5,4381	0,9973

$$\frac{d(C/C_0)}{dt} = \frac{-m}{(m+b.t)^2} \quad (7.3)$$

Burada t'nin sıfır olması veya çok kısa süreler olması halinde, denklemin eğimim aşağıdaki formüldeki gibi bulunur,

$$\frac{d(C/C_0)}{dt} = -\frac{1}{m} \quad (7.4)$$

Böylece (1/m) değeri ne kadar büyük olursa başlangıç renk giderim hızları da fazla olur. Buna göre UV Fenton prosesinde reaksiyonun ve fenton prosesine göre daha hızlı gerçekleştiği, her iki prosesinde giderimin zaman ile arttığı gözlenmiştir.

### 7.7. Örnek Tekstil Atıksuyu Arıtma Tesis Akış Planı

Atıksu arıtma tesisindeki arıtma üniteleri: ön arıtma, birinci kademe arıtma ve ikinci kademe arıtma olmak üzere üç ana grupta toplanabilir. Bu gruplarda kullanılan elektromekanik ekipman genellikle farklıdır.

Ön arıtma; bir veya birden fazla atıksuyun, bir merkezi veya bölgesel atıksu toplama ve arıtma sistemine verilmeden, bu ortak arıtma sistemine zarar vermeyecek şekilde ve kirletici yüklerini azaltmak için uygulanan özel amaçlı arıtma işlemleridir.

Arıtma tesisine giren atık su ilk ünite olarak koruyucu ekipman olduklarından kaba ızgaralardan geçer. Izgaralar, atıksuda yüzer halde bulunan katı maddeleri sudan ayırmak için kullanılır. En yaygın olarak kullanılan kaba ızgaralar: çubuk ızgaralar, elekler ve öğütücülerdir.

Kaba ızgaralardan geçen atık su kanallar vasıtası ile dengeleme havuzlarına sevk edilir. Arıtma sistemlerinde dengelemenin amacı atıksu karakteristiklerindeki değişiklikleri minimize ederek arıtım kademelerinde optimum şartları sağlamak, arıtma tesisinin sonraki ünitelerini homojen yapıda atıksu ile kararlı bir şekilde beslemektir. Dengeleme ünitesinin boyutu ve tipi atık suyun miktarı ve değişimi ile ilgilidir. Dengeleme havuzunun terfi pompalarından geçen atıksular orta ve küçük boyutlu partiküllerin atıksudan ayrılması için önce çubuk aralıkları giderek incelen, ince ızgaradan geçirilir. Böylelikle atıksudan orta ve küçük ölçekli partikül maddelerin mekaniksel arıtımı sağlanır ve ızgaraların tırmıkları ile toplanan katı atıklar konveyör vasıtasıyla katı atık depolama sahasına iletilmek üzere konteynerlerde toplanırlar.

Izgaralardan geçen atıksular; boyutları, derinlikleri arıtılacak atıksuya göre değişen havalandırma havuzlarına kanallar vasıtasıyla iletilmektedir. Blower ile havuz tabanlarına döşenen boru hatları için hava temini sağlanır. Havuzlara su akışına dikey yönde verilen hava vasıtasıyla kendi ağırlığı ile dibe çöken kum ve diğer katı maddelerin dipteki hareketi sağlanırken, kendi ağırlığı ile çökelemeyen yağ ve organik maddelerin askıda ve yüzeyde kalması sağlanmaktadır. Havuz dibinde çökelen kum ve ağır partiküller yine havuz üzerinde çalışan gezer köprülere monte edilmiş o kum pompaları vasıtasıyla çekilerek havuz kenarında yer alan kum kanallarına aktarılmaktadırlar. Yüzeyde oluşan köpük ve yağlar pompalar vasıtasıyla ızgaralara gönderilir ve orada susuzlaştırıldıktan sonra konteynerlere alınırlar. Kanala alınan

kumlar ızgaralardan geçirildikten sonra konteynerlere iletilerek katı atık depolama sahasına iletilmektedirler.

Havalandırma havuzlarından çıkan atıksu pH havuzuna aktarılır. Asidik ve bazik karakterdeki endüstriyel atıksuların pH'sının ayarlandığı havuzlardır. Atıksuyun pH'nın ayarlanması atıksuyun alıcı ortama deşarj standartlarını sağlaması, biyolojik arıtma öncesinde (adsorpsiyon işleminin belirli pH değerlerinde gerçekleştiğinden) uygun pH değerinin sağlanması, kimyasal çöktürme işleminde reaksiyonların gerçekleşeceği uygun pH değerinin sağlanması bakımından gereklidir.

pH ayarlaması yapılan atıksu; suda çözülmüş maddelerin elverişli bir ara yüzeyde toplanması, çıkış suyunda istenen kalitenin sağlanabilmesi için bir biyosorpsiyon ortamından geçirilir. Biyosorpsiyon havuzundan geçen atık su biyolojik çökeltme havuzuna ve buradan kimyasal arıtma ünitesine aktarılırlar.

Atıksu kimyasal maddenin homojen olarak karışmasını sağlamak amacı ile uygulanan hızlı karıştırma havuzuna alınır. Fenton prosesi ile arıtmak için kimyasal maddelerin atıksuya karıştırılması, çözeltilerinin hazırlanıp pompalar vasıtasıyla dozlanmış şekilde olabildiği gibi, kuru halde de besleme şeklinde yapılabilir. Hızlı karıştırma işleminde yaygın olarak yüksek hızlı mekanik karıştırıcılar kullanılır. Bu işlemde sonra, suyun yavaş bir şekilde karıştırılması, pıhtılaştırma ile oluşan taneciklerin birleşerek daha kolay çöken yumaklar oluşturmasını sağlamak amacıyla yumaklaştırma işlemi uygulanır.

Son çöktürme havuzu sıyrıcı köprüleri; çap boyunca hareket ederek, havuz tabanına çöken kimyasal çamuru sıyrıcısı vasıtasıyla çamur haznesinde toplar, burada biriken çamur, geri devir pompa istasyonunda bulunan geri devir pompaları ile emilir. Çökeltme havuzu yüzeyinde biriken köpükler, yüzeysel sıyrıcılarla toplanarak fazla çamur pompa İstasyonuna gönderilir. Arıtılmış su çökeltme havuzunun üstünden savaklar yardımıyla toplanarak deşarj tankına gönderilir.

Çamur susuzlaştırma stabilize edilmiş çamurun nem içeriğinin azaltılması amacıyla doğal veya mekanik yollarla yapılan işlemleri kapsar. Bu işlemler sonucunda çamurun katı madde şeklinde sistemden uzaklaştırılması sağlanır. Doğal yollarla susuzlaştırma işlemi çamur kurutma yatakları ile, mekanik olarak ise vakum filtreleri, santrifüjler, filtre pres ve belt pres' ler ile sağlanır. Endüstriyel atıksu arıtım örnek tesis planı şekil 7.32'de gösterilmiştir.



## 8.SONUÇLAR

Bu tez kapsamında tekstil endüstrisinde kullanım alanı oldukça fazla olan reaktif grubu boyarmaddelerden olan remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden biyosorpsiyon yöntemi, fenton ve foto-fenton prosesi ile giderimi araştırılmış ve giderime etki eden optimum koşullar belirlenmiştir. Örnek tesis modeli oluşturulmuştur.

Biyosorpsiyon yöntemi ile giderim çalışmalarında biyosorbent olarak ayçiçeği küspesi kullanılmış ve 5 aşamalı bir yöntem izlenmiştir. Biyosorpsiyon verimliliğine etki eden pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorpsiyon miktarı etkisi, elektrolit etkisi, etkileşim süresi ve sıcaklık etkenlerinden her aşamada birisi değiştirilmiş, diğer 4 etken sabit tutularak her bir etkenin optimumu bulunmuştur. Kinetik ve izoterm verileri ve hız sabitlerini elde etmek için deneysel verilere birinci derece ve yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır.

Fenton ve foto-fenton proseslerinde  $FeSO_4$  ve  $H_2O_2$  arasında gerçekleşen reaksiyonun karalılığı ve proses verimliliği için ortamın pH'sına,  $FeSO_4$  dozuna,  $H_2O_2$  miktarına ve reaksiyonun tamamlanması için geçen süre parametreleri değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Deneyler sonucunda her bir etkenin optimumu bulunmuştur.

Yukarıdaki kapsamda yapılan deneysel çalışmalarda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

Biyosorpsiyon deney sonuçları:

- Remazol red ve remazol yellow için uygun pH seçiminde pH2-8 arasında çalışılarak, 100ppm boya derişimindeki, 50ml sulu çözeltiliye 0,1g biyosorbent eklenerek 60 dakika karıştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre optimum pH değeri 2 olarak bulunmuştur. Bundan sonraki çalışmalarda pH değeri 2 olarak ayarlanmıştır.
- Uygun adsorban miktarının seçiminde boya derişimi 100ppmde ve pH2'de sabit tutulmuş ve biyosorbent miktarı 0,05g-0,3g arasında çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum biyosorbent miktarı 0,1g olarak seçilmiş ve sonraki çalışmalarda biyosorbent miktarı 0,1g olarak ayarlanmıştır.

- Başlangıç boya konsantrasyonunu belirlemek için yapılan çalışmalarda 50ppm ile 250ppm arasında değişen konsantrasyonlu 50 ml lik sulu çözeltilere pH2'de sabit tutulmuş ve 0,1gr biyosorbent eklenmiştir. Deneysel sonuçlara göre optimum boya konsantrasyonu 100ppm olarak bulunmuştur.
- Biyosorpsiyona elektrolit etkisini belirlemek amacı ile bulunan optimum çalışma koşullarında 50 ml lik çözeltilere 0,01-0,2 M arasındaki derişimler de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  ve  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  elektrolitleri ilave edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre remazol red için 0,01 M derişimindeki  $\text{NaCl}$  ve  $\text{NaNO}_3$  elektrolit ve remazol yellow için, 0,05 M  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  elektrolitleri ilavesinin giderimi artırdığı gözlenmiştir.
- Sıcaklık ve süre etkisini incelemek için bulunan optimum koşullardaki 50 ml lik sulu çözeltiler 20-40 °C'de 20 ile 120 dakika arasında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Optimum çalışma sıcaklığı 20 °C ve bekleme süresi ise 60 dakika olarak belirlenmiştir.
- Deneysel veriler ile yapılan kinetik çalışmalar sonucunda bulunan yüksek korelasyon değerleri ile, ayçiçeği küspesi üzerine remazol red ve remazol yellow'un biyosorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyumlu olduğu bulunmuştur.
- Deneysel veriler ile Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon değerlerine göre Langmuir adsorpsiyon izoterm modelinin uygunluğu gözlenmiştir.
- Termodinamik verilerinden olan Gibbs serbest enerjisi değerlerinin negatif olması, ayçiçeği küspesi üzerine remazol red ve remazol yellow'un adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Yapılan biyosorpsiyon deneylerinin sonucunda optimum pH değeri 2'de ,başlangıç konsantrasyonu 100ppm,biyosorbent miktarı 0,1gram olan,çalışma süresi 60 dakika ve oda sıcaklığında renk giderimi remazol red için %73 ve remazol yellow için % 70 olarak bulunmuştur.

#### Fenton Foto-Fenton Deneysel Sonuçları;

- Uygun  $\text{FeSO}_4$  konsantrasyonunun seçiminde, sabit pH ve 20ppm  $\text{H}_2\text{O}_2$  miktarında boya derişimi 100 ppm olan 100 ml lik sulu çözeltiye 10-100ppm arasında değişen miktarlarda  $\text{FeSO}_4$  eklenmiştir. Numuneler 30 dakika 300rpm hızla karıştırmanın ardından 30 dakika çökelmeye bırakılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda en uygun  $\text{FeSO}_4$  konsantrasyonu 80ppm olarak bulunmuş ve bundan sonraki deneyler için bu değer kullanılmıştır. Aynı çalışma koşullarında fenton deney düzeneğine UV ışığı altında foto-fenton çalışmaları yapılmış ve en uygun  $\text{FeSO}_4$  konsantrasyonu remazol red için 80ppm ve remazol yellow için 100ppm olarak bulunmuştur.
- $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu 10ppm'den 100 ppm'e kadar arttırılarak, 80 ppm sabit  $\text{FeSO}_4$  konsantrasyonunda uygun  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda remazol red için 60 ppm ve remazol yellow için 100ppm optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu bulunmuş ve bundan sonraki deneyler için bu değerler kullanılmıştır. Aynı çalışma koşullarında fenton deney düzeneğinde, UV ışığı altında foto-fenton çalışmaları yapılmış ve remazol red için 80 ppm ve remazol yellow için 100ppm optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu olarak bulunmuştur.
- Remazol red ve remazol yellow için uygun pH seçiminde pH 2-8 arasındaki numunelere bulunan optimum  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozları eklenerek çalışmalar yapılmıştır. Fenton ve foto fenton deneysel çalışmalar sonucunda optimum pH değeri 3 olarak saptanmıştır.

Fenton ve foto-fenton prosesi ile yapılan deneylerin sonucunda belirlenen optimum koşullar altında renk giderimi sırasıyla remazol red için %98 ile %99, remazol yellow için %85 ile %87 olarak bulunmuştur.

Bu çalışma kapsamında yapılan deneyler sonucunda biyosorpsiyon yöntemi ile ayçiçeği küspesinin atık su arıtımında boyar maddelerin renginin giderimi için düşük maliyetli bir alternatif olarak kullanılabilceği kanaatine varılmıştır. Fenton prosesinin ise uygulanan arıtım alternatifleri ile kıyaslandığında yüksek giderim verimi, uygulamanın basit ve kısa reaksiyon zamanı gerektirmesi gibi avantajları düşüldüğünde

boyarmadde giderimin de uygun bir yöntem olduğuna karar verilmiştir. Atık su arıtımı için örnek tesis planı oluşturulmuştur.



## KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., “ Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 371-379,(2004).
- Akal Solmaz S.K., Birgöl A., “Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon Ve Kimyasal Arıtma Prosesi Kullanarak KOİ Ve Renk Gideriminin Araştırılması” *Uludağ Üniversitesi Ekoloji Dergisi*, 15,62,72-80, (2007).
- Akgün M., “ Süperkritik Su Ortamında Tekstil Atık Sularının Arıtılması” *Tübitak*, Proje No: 104M214 ,Ankara,(2008).
- Aksu, A., Sag, Y., Nourbakhsh, M., Kutsal. T., “Atıksulardaki Bakır, Krom Ve Kurşun İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalarla Adsorplanarak Giderilmesinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi”. *Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences*, 19: 285-93,(1993).
- Aksu, Z., Isoğlu, I.A., “Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution”, *Journal of Hazardous Materials*,B137: 418-430, (2006).
- Anis, P; Eren,H.A., “Boyahane Atık Sularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi”, *Tekstil Terbiye&Teknik*, 3(31),74-79,(1998).
- Anjons, F. S. C., Viera, E.F.S., Cestari, A.R.,” Interaction Of İndigo Carmine Dye With Chitosan Evaluated By Adsorption And Thermochemical Data”, *Journal of Colloid Interface Science*, 253, 243-246,(2002).
- Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodı, N.M., Tabrızi, N.S., “Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies”,*Journal of Colloid and Interface Science*, 288: 371-376, (2005).
- Arıcı Y.,” Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,(2000).
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R. “Microbial Decolorization of Textile-Dye-Containing Effluents: A Rewiew”, *Bioresource Technol.*, (1996).
- Banat, M. I., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R.”Microbial Decolorization of Textile Dye Containing Effluents: A Review”, *Bioresource Technology*, 58, 217-227, (1997).

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Barlas, H., , “Atıksuların arıtımında iyon değiştirici ve membran teknikleri” Yüksek lisans ders notları, *İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü*, İstanbul,(1996)
- Barlas, H., “Endüstriyel Atıksular İçin Renk Parametresi Önerisi” *Türkiye’ de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, Gebze YTE., (1999).
- Batzias, F.A., Sıdıras, D.K., “Dye Adsorption By Calcium Chloride Treated Beech Sawdust İn Batch And .Fixed-Bed Systems”, *J. Hazardous Mater.* B114: 167–174, (2004).
- Bishop, D.F., “Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters”, *Ind. Eng. Chem., Process Design & Development*, 7, 1110-1170,(1968).
- Brosillon, S., Djelal, H., Merienne, N., Amrane, A. “ Innovative integrated process for the treatment of azo dyes: coupling of photocatalysis and biological treatment”, *Desalination*, 222, 331–339,(2008).
- C. Brasquet, J. Roussy, E. Subrenat, P. Le Cloirec,” Adsorption and Selectivity of Activated Carbon Fibers Application to Organics”. *Environ. Technol.* 17,1245–52, (1996).
- Correia, V.M., Stephonson, T. and Judd, S.J. “ Characterisation of Textile Wastewaters- A Rewiev”, *Environmental Technology*, 15, 917-929,(1994).
- Çalık D., “Tekstil Atıksularında Bulunan Reaktif Bir Boyanın Fotokatalitik Oksidasyonu”, Yüksek Lisans Tezi ,*Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,Ankara,(2008).
- Çavuşoglu K, Yalcın E, Ergene A, "The Investigation of Cytotoxic Effects of Refinery Wastewater on Root Tip Cells of Vicia faba L. (Fabaceae)", *Journal of Environmental Biology*. 31 (4): 465–470, (2010).
- Çiçek, H.,” Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Ü. Fen Bil.Ens.*, (2005).
- Çoban,S.,”Genel Tekstil Terbiyesi ve Bitim İşlemleri”,*E.Ü.Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını*,İzmir,(1999).

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Dimile, E.: “Tekstil Terbiye İşletmelerinde Atık Su Renginin Giderilmesi”, Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi*, İstanbul,( 2005).
- Doğan, A., “Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (1989).
- Doğan, M., Alkan, M., “ Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite”,*Chemosphere*, 50(4), 517-528,(2003).
- Dow Chemical Company, Powerful chemical processing tools, Midland,USA, (1998).
- Duygulu, Y.B., Atımtay, A.T., “Bazik Boyaların Sulu Çözeltilerinden Bazalt Tüfleri Üzerine Adsorpsiyonu”, *İTÜ 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu* ,1-8, 2-4,İstanbul, (2004).
- Easton, J. R., “The dye maker’s view, in: Cooper, P. (ed.), Colour in Dyehouse Effluent”, *The Society of Dyers and Colorists, Alden Press*,Oxford, 6-21 ,(1995).
- Edecan M.E.,” Kombine Ultrases/Aktif Karbon Kullanarak Tekstil Boyar Maddesinin Renk Gideriminin Modellenmesi Ve Optimizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,Erzurum, (2006).
- Flaherty, Jr. Ve Huang, C.P., “Batch And Continous Flow Applications Of Fenton’s Reagent And Fenton-Like Chemistry For The Treatment Of Refractory Textile Watewaters”, *Proceeding Of The Second International Symposium Chemical Oxidation*, 3,112-114, (1993).
- Gerçel, Ö., Özcan, A. ve A. Safa, Gerçel H. F., “Preparation of activated carbon from renewable bio-plant of Euphorbia by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions”, *Applied Surface Science*, 253, 4843-4852,(2007).
- Göde, F., “Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atık Sulara Uygulanması”, *S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Konya,(2002).
- Gökkuş Ö., “Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, (2006).
- Gregor, K.H., , “Oxidative Decolorization of textile wastewater with advanced oxidation process”, *Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation*, 2, 161-186,(1992).

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Gupta, Vinod K., Jain, C.K., Ali , İmran, Chandra , S., Agarmal S.,“Removal of Lindane and Malathion From Wastewater Using Bagasse Fly Ash-A Sugar Industry Waste”, *Water Research*, volume 36, Num. 10, s. 2483-2490, (2002).
- Gürçüm B.H.,”Tekstil Malzeme Bilgisi”, *Grafiker Yayınları* , Ankara ,(2005).
- Gürel C.,”Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektrokimyasal Yükseltgeme İle Giderimi” Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir , (2006).
- Gürtekin E., Şekerdağ N.,”Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses” *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, 229-236, (2008).
- Harward, D.O., Trapnel, B. M. W., “Chemisorption”, *Butter worths*, 2nd ed., USA, 67-159 226-257, (1964).
- Hsueh C.L., Huang Y.H., Wang C.C. and Chen C.Y., “Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system”, *Chemosphere*,58, pp. 1409-1414, (2005).
- İsa, M.H., Lang, L.S., Asarı, F.A.H., Azız, H.A., Ramlı, N.A., Dhas, J.P.A.,” Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash”, *Dyes and Pigments*, (2006).
- JR. Perrich, “Activated Carbon Adsorption for Waste Water Treatment CRS Press”, Florida USA, (1981).
- Juttner, K., Galla, U. AND Schmieder, H.,. “Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry”. *Electrochemica Acta*, 45;2575-2594, (2000).
- Kang S.F., Liao C.H. and Chen M.C.,”Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process”, *Chemosphere*,46, pp. 923-928, (2002).
- Kang, S.F. and Chang, H.M., “Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton’s Reagent”, *Water Science and Technology*, 36 (12), pp. 215-222,(1997).
- Karcher, S. Kornmüller, A. and Jekel, M., “Removal of Reactive Dyes By Sorption / Complexation With Cucurbituril”, *Water Science and Technology*, 40(4-5), 425-433, (1999).
- Kayacan, S., “Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Ü. Fen Bil. Enstitüsü*, 85 s,(2007).

## **KAYNAKLAR (devam ediyor)**

- Keskinler B., Çakıcı A., Yıldız E., Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çev. Müh. Böl. Ders Notları, Sayı No:35, Erzurum, (1994).
- Khym, J., , “Fundamentals of ion exchange, Analytical ion Exchange procedures in chemistry and biology”, *Prentice-Hall, Inc*, 0-13-034942-9, 2-23, New Jersey, (1974).
- Kim T., Park C., Yang J. and Kim S., “Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, B112, pp. 95-103, ( 2004).
- KJ. Kennedy, J. Lu, WW. Mohn,” Biosorption of Chlorophenols to Anaerobic Granular Sludge”, *Water Res.* 26, 1085–92(1992).
- Kocaer F.O.,Alkan U., “Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri” *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, (2002).
- Kumud Kumari , T. Emilia Abraham , *Bioresource Technology*, 98 ,1704–1710, (2007).
- Kuo W.G., “Decolorizing Dye Wastewater with Fenton Reagent”, *Water Research*, 26(7), pp. 881-886, (1992).
- Lin, S.H., Liu, W., Y., . “Continuos Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation”. *J. of Environ. Engin. ASCE*, 120: 437-446, (1994).
- Lin, S.H. and Peng, C.F.. “Treatment of textile wastewater by fenton’s reagent”, *Journal of Environmental Science and Health*, 30. 89-101, (1995).
- Machenbach, I., “Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment”, *Membrane Technology*, 96, 7-11, (1998).
- Malik, P. K., Saha, S. K., , “Oxidation Of Direct Dyes With Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion As Catalyst”, *Separation And Purification Technology*, 31, 241-250, (2003).
- Malik, P.K., “Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36”, *Dyes and Pigments*, 56: 239-249, (2003).
- Mckay, G., Porter, J.F., Prasad, G.R.,”The Removal Of Dye Colours From Aqueous Solutions By Adsorption On Low-Cost Materials”, *Water Air Soil Pollut.* 114: 423–438, (1999).

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Meriç S., Kaptan D. and Olmez T., “Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton’s oxidation process”, *Chemosphere*, 54, pp. 435-441, (2004).
- Metcalf, L. And Eddy, H. P., “Waste Water Engineering”, Mc. Graw Hill, USA, 346-353, (1972).
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., “Decolourisation Of Reactive Orange 4 By Fenton And Photo-Fenton Oxidation Technology”, *Dyes And Pigments*, 63, Pp. 315-321, (2004).
- Muslu Y., “Çözümlü Problemlerle Temel Prosesler”, *Aktif Yayın*, İstanbul, (2000).
- Namasıvayam, C., Arası, D.J.S.E., “Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud”, *Chemosphere*, 34 (2): 401-417, (1997).
- Namasıvayam, C., Dinesh Kumar, M., Selvi, K., Begum Ashruffunissa, R., Vanathi, T., Yamuna, R.T., “Waste Coir Pith A Potential Biomass For The Treatment Of Dyeing Wastewaters”, *Biomass Bioenergy*, 21: 477–483, (2001).
- Nas Z.M, “Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Gebze, (2006).
- Naumczyk, J. Szyprkiewicz, L. and Zilio-Grandi, F. “Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters”, *Water Science and Technology*, 34(11), 17-24, (1996).
- Nerud, F., Baldrian, P., Gabriel, J., Ogbeifun, D., “Decolorization Of Synthetic Dyes By The Fenton Reagent And The Cu/Pyridine/HB2BOB2B System”, *Chemosphere*, 44, 957-961, (2001).
- O’mahony, T., Guibal, E., Tobin, J.M., “Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass”, *Enzyme and Microbial Technology*, 31: 456-463, (2002).
- Ölmez T., “Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi*, İstanbul, (1999).
- Özacar, M., Sengül, Ü.A., “ Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions
- Özcan, Y., “Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği”, *Fatih Yayınevi*, İstanbul, (1978).
- Özdemir A.F., “Atık Sulardan Boya Giderimi İçin Yeni Bir Yöntem” Yüksek Lisans Tezi *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2008).

## **KAYNAKLAR (devam ediyor)**

- Peralto-Zamora, P., Kunz, A., Gomez de Morales, S., Pelegrini, R., Capos M.P., Reyes, J. and Duran, N. "Degradation of Reactive Dyes I. A Comparative Study of Ozonation, Enzymatic and Photochemical Processes", *Chemosphere*,38: 835-852, (1999).
- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G. "A Demonstration of Reuse of Spent Dye bath Water Following Color Removal with Ozone", *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37, (1995).
- Peternel, I., Koprivanac, N., Kusic, H., "UV-based processes for reactive azo dye mineralization". *Water Research* ,40, 525 – 532, (2006).
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., "Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw", *Water Research*, 36: 2824-2830, (2002).
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P., "Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative", *Bioresource Technology*, 77,247-255, (2001).
- Sabah, E. Ve Çelik, M.S., "Sepiyolit oluşumu, özellikleri ve kullanım alanları", 4-55, İstanbul, (1998).
- Sarikaya, Y., "Fizikokimya", *Gazi Kitapevi*, Ankara, 633-653, (1993).
- Sheng, H. L. and Chih, C. C., "Treatment of Landfill Leachate by Combined Electro-Fenton Oxidation and Sequencing Batch Reactor Method", *Water Research*, vol. 34, pp. 4243-4249, (2000).
- Sheng, H. Lin, Ming., Chen, L., "Purification Of Textile Wastewater Effluents By A Combined Fenton Process And Ion Exchange", *Desalination*, 109, 121-130, (1997).
- Silva, J.P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J.J., Gonçalves, I., Ferreira-Dias, S., "Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains", *Separation and Purification Technology*, 40: 309-315, (2004).
- Sílvia C.R. Santos, Rui A.R. Boaventura., *Applied Clay Science* 42, 137–145, (2008).
- Slokar, Y. M. and Marechal, A.M.L. "Methods of Decoloration of Textile Wastewaters", *Dyes and Pigments*,37(4), 335-356, (1998).
- Socha K., "Treatment of Textile Effluents", *Textile Month*, 12, 52-56,(1991).
- Solozenko E.G., Soboleva N.M. and Goncharuk V.V., "Decolorization of Azodye Solutions by Fenton Reagent", *Water Research*, 29(9), pp. 2206-2210, (1995).

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Spetch, O., Wurdack, I. Ve Wabner, D., “Fenton’s Reagent İn Der Abwasserreinigung”, *Entsorga-Magazin Entsorgungswirtschaft*, Technische Universitaet Münchene 11/96, (1996).
- Strickland, A.F. and Perkins, W.S. “Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation”, *Textile Chemist and Colorist*, 27(5), 11-15, (1995).
- Şeker A.F, “Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon İle Gideriminin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Gebze, (2007).
- T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant and P. Nigam, “Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Rewiev on Current Treatment Technologies With A Proposed Alternative”, *Bioresource Technology*, 77, 247-255, (2001).
- Tanyıldızı, M.Ş., “Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu Ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Ü. Fen Bil. Ens.*, (1999).
- Tatlı, İ. A., “Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2003).
- Topacık D., Koyuncu İ., “Membran Teknolojisi ile Amonyum İyonu Giderimi Üzerine Bir Araştırma”, *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, Cilt 3, Sayı 1, s. 15-23, İstanbul, (1998).
- Tünay, O., Kabdaslı, I., Eremektar, G. ve Orhon, D. “Color Removal From Textile Wastewaters”, *Water Science and Technology*, 34(11), 9-16, (1996).
- Tünay, O., Tameroğlu O., Baykal N., Afs,arunal F. and Ödemis E.,”Pretreatment of textile processing wastewaters”, *Wat. Sci. Tech.*, (1990).
- Üner, H., “Bir Tekstil Endüstrisi Boya Atıksularının Kimyasal Arıtılabilirliği”, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2002).
- Vlyssides, A.G. Papaioannou, D. Loizidoy, M. Karlis, P.K. and Zorpas, A.A. “Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater”, *Waste Management*, 20, 569-574, ( 2000).



## **KAYNAKLAR (devam ediyor)**

- Wang, F.; Smith, D. W.; Gamal El-Din, M., “Application Of Advanced Oxidation Methods For Landfill Leachate Treatment – A Review”, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2, 6; Academic Research Library, pg. 413, (2003).
- Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G. “The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent”, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114, 38-41, (1998).
- Wu, J., ve Wang T.,” Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor”, *Water Research*, 35(4), 1093-1099, (2001).
- Xu, Y. and Lebrun, R.E. “Treatment of Textile Dye Plant Effluent by Nanofiltration Membrane”, *Separ. Sci. Technol.* 34: 2501-2519, (1999).
- Y. Fu, T. Virarahavan,” Removal of A Dye From An Aqueous Solution By The Fungus *Aspergillus niger*”. *Water Quality Res. J. Can.*, (2000).
- Yakartepe M. ve Yakartepe Z., “Tekstil Terbiye Teknolojisi” *T.K.A.M.*, İstanbul, (1995).
- Yalçuk, A.,. “Sürekli Karıştırmalı Reaktörlerde *Rhizopus Arrhizus* İle Çoklu Metal Karışımlarında Yarışmalı Biyosorpsiyonun İncelenmesi”. Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (1999).
- Yavuz, Y., “Tekstil Atıksularında Boyar maddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü*, Eskişehir, (1998).
- Yıldırım, E., “Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2003).
- Yıldız, S., “Fizikokimya”, 1. Baskı, *Bizim Büro Basımevi*, Konya, (1995).
- Yılmaz, B., “Selülozik Materyallerin Tek Banyoda Kombine Proses İle Boyanmasında Optimizasyon”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2005).
- Zollinger H., “Color Chemistry”, *Wiley-Vch*, Switzerland, (2003).