

DİSPERS BOYARMADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARINDA RENK GİDERİMİ

Ömür GÖKKUŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2006
SİVAS

DİSPERS BOYARMADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARINDA RENK GİDERİMİ

Ömür GÖKKUŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Fehiman ÇİNER

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Doç. Dr. Ulusoy BALI

Üye Yrd. Doç. Dr. Ünsal AÇIKEL

Üye Yrd. Doç. Dr. Fehiman ÇİNER

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

...../...../2006

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Halil GÜRSOY

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİSPERS BOYARMADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARINDA RENK GİDERİMİ

Ömür GÖKKUŞ

Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Fehiman ÇİNER

Tekstil endüstrisi ülkemizde en hızlı gelişen sanayi dallarından birisidir. Bu endüstri çok çeşitli üretim proseslerine sahip olması nedeniyle yüksek kirlilik yükü ve atıksu miktarı, çözünmüş madde konsantrasyonu ve değişik yapıda boyarmaddeler içermektedir. Tekstil endüstrisi atıksularının başlıca kirlilik kaynağı boyama ve son işlemlerden gelmektedir. Boyama ve tekstil proseslerinden kaynaklanan atıksuyun kompozisyonu, boyarmaddenin özelliğine, tipine ve ilave edilen bileşenlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak günden güne ve her saat önemli ölçüde değişmektedir. Tekstil boyaları arasından özellikle kromoforik yapılu dispers azo boya preparatlarının geniş kullanım alanı, toksik aromatik aminlere anoksik/anaerobik ortamlarda indirgenme yoluyla kolayca dönüşmeleri, ayrıca biyolojik aktif çamur ve çeşitli kimyasal oksidasyon proseslerine karşı inert olmaları, endüstriyel kirlenme kontrolü açısından önemli bir sorun teşkil etmektedir.

Bu tez kapsamında dispers boyarmadde içeren tekstil atıksularında renk giderimi amaçlanmıştır. Bu çalışmada tekstil endüstrisinde elyaf boyamada kullanılan boyarmaddelerden C.I. Dispers Yellow 119 ve C.I. Dispers Red 167'nin kimyasal koagülasyon ve Fenton prosesi ile arıtılmasında optimum koşullar belirlenmiştir.

Kimyasal koagülasyon, yüksek çözünürlüğe sahip boyaların gideriminde verimli olmayabilir, dispers boyaların gideriminde iyidir ancak büyük miktarda çamur oluşturur. Fenton prosesi ise, asidik pH'ta demir iyonu ve H₂O₂ kullanımıyla gerçekleşir. Reaksiyonda kuvvetli oksidatif hidroksil radikali (HO[•]) üretilir ve Fe⁺² iyonları Fe⁺³ iyonlarına okside olur. Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonlarının ikisinde koagülant olduğundan Fenton prosesi koagülasyon ve oksidasyon fonksiyonlarının her ikisine de sahiptir.

Kimyasal koagülasyonda FeSO₄, FeCl₃ ve Alum gibi koagülant maddelerin 10 – 400 mg/l'lik dozlarında KOI ve renk giderim verimleri araştırılmıştır. Fenton prosesinde ise Kuo (1992)'de verilen prosedürün modifiye edilmiş şekli kullanılmıştır. Kimyasal koagülasyon deneyleri sonucunda Dispers Yellow 119 boyarmaddesi için 75 mg/l FeSO₄ konsantrasyonunda ve pH 6'da %99 renk ve %80 KOI giderimi, 100 mg/l FeCl₃ konsantrasyonunda ve pH 6'da %99 renk ve %85 KOI giderimi ve 200 mg/l Alum konsantrasyonunda ve pH 7'de %99 renk ve %91 KOI giderimi elde edilmiş, Dispers Red 167 boyarmaddesi için 100 mg/l Fe⁺² dozunda ve pH 7'de %98 renk ve %77 KOI giderimi, 150 mg/l Fe⁺³ konsantrasyonunda ve pH4'de %99 renk ve %90 KOI giderimi ve 250 mg/l Alum konsantrasyonunda ve pH 6'da %98 renk ve %70 KOI giderimleri elde edilmiştir.

Fenton prosesinde ise Dispers Yellow 119 için optimum pH, sıcaklık ve yavaş karıştırma süresi sırasıyla 3, 30°C ve 15 dakika olarak belirlenmiş ve bu optimum şartlarda 50 mg/l Fe⁺² ile 75 mg/l H₂O₂ kullanıldığında %99,7 renk giderimi ve %98,7 KOI giderimi elde edilmiştir. Dispers Red 167 için optimum pH, sıcaklık ve yavaş karıştırma süresi sırasıyla 3, 60°C ve 25 dakika olarak belirlenmiş ve bu optimum şartlarda 50 mg/l Fe⁺² ile 100 mg/l H₂O₂ kullanıldığında %94,9 renk giderimi ve %96,1 KOI giderim verimlerine ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Dispers boya, fenton prosesi, kimyasal koagülasyon, KOI, renk, Dispers Red 167, Dispers Yellow 119.

SUMMARY

M. Sc. Thesis

DECOLORIZATION OF TEXTILE WASTEWATERS CONTAINING DISPERSE DYESTUFF

Ömür GÖKKUŞ

M. Sc. Thesis

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Assis. Prof. Dr. Fehiman ÇİNER

Textile industry is one of the most developing industrial branches in our country. This industry, because it has various production processes, includes high pollution load, wastewater amount, soluble substances concentration, and various-structured dyeing materials. The main pollution source of textile wastewater comes from the dyeing and finishing processes. The composition of wastewater from dyeing and textile processes varies greatly from day to day and hour to hour, depending on the dyestuff type and the concentration of fixing compounds which are added. Among the commercial textile dyes, particularly chromophoric structured disperse dyes are of environmental interest because of their widespread use, their potential for formation of toxic aromatic amines and their low removal rate during aerobic waste treatment as well as advanced chemical oxidation.

In this thesis, decolorization of textile wastewater containing disperse dyestuff was aimed. In this study, it has been aimed to determine the optimum conditions in the treatment of Dispers Yellow 119 and Dispers Red 167, the dyeing materials used for dyeing fibers by chemical coagulation and Fenton process.

Chemical coagulation may not remove highly soluble dyes and it may be good for disperse dyes, but it produces a large quantity of sludge. The Fenton process employs ferrous ions and H_2O_2 under acidic pH conditions. In reaction, strong oxidative hydroxyl radical ($HO\cdot$) is produced and the ferrous ions are oxidized to ferric ions. Since both ferrous and ferric ions are coagulants, the Fenton process can therefore have the dual functions of oxidation and coagulation in the treatment process.

In chemical coagulation, COD and color removal ratios have been investigated in dosages of 10 - 400 mg/l of the coagulant materials, such as $FeSO_4$, $FeCl_3$ and alum. In the Fenton process also, the modified type of the procedure given by Kuo (1992) was used.

The results of chemical coagulation experiments, %99 color and %80 COD removal at pH 6 with 75 mg/l for $FeSO_4$ dosage, %99 color and %85 COD removal at pH 6 with 100 mg/l for $FeCl_3$ dosage and %99 color and %91 COD removal at pH 7 with 200 mg/l for $Al_2(SO_4)_3$ dosage for Dispers Yellow 119 dyestuff have been obtained. %98 color and %77 COD removal at pH 7 with 100 mg/l for $FeSO_4$ dosage, %99 color and %90 COD removal at pH 4 with 150 mg/l for $FeCl_3$ dosage and %98 color and %70 COD removal at pH 6 with 250 mg/l for $Al_2(SO_4)_3$ dosage for Dispers Red 167 dyestuff were obtained.

In the Fenton processes, optimum pH, temperature and slow-mixing time for Dispers Yellow 119 were obtained as 3, 30°C and 15 min respectively. At this optimum conditions, %99,7 color and %98,7 COD removal for Dispers Yellow 119 with 50 mg/l for Fe^{+2} and 75 mg/l for H_2O_2 were obtained. It were also obtained as 3, 60°C and 25 min for Dispers Red 167 and at this optimum conditions, %94,9 color and %96,1 COD removal were achieved with 50 mg/l for Fe^{+2} and 100 mg/l for H_2O_2 .

Keywords: Disperse dye, Fenton process, chemical coagulation, COD, color, Dispers Red 167, Dispers Yellow 119

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmasında yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Fehiman ÇİNER'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim

Laboratuvar çalışmalarında büyük yardımlarını gördüğüm arkadaşım Çevre Mühendisi Turgay BİŞGİN'e, büyük maddi ve manevi desteklerini gördüğüm aileme ve tezin tüm aşamalarında emeği geçen herkese ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa No

ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	iv
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNİN TANIMI	3
2.1. Endüstrinin Tanımı	3
2.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri.....	3
2.2.1. Haşılama	3
2.2.2. Yıkama ve haşıl giderme	4
2.2.3. Ağartma	4
2.2.4. Merserize etme.....	4
2.2.5. Boyama.....	4
2.2.6. Apreleme	5
2.3. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması	5
2.3.1. Pamuklu Tekstil Endüstrisi	5
2.3.2. Yünlü Tekstil	5
2.3.3. Sentetik Tekstil	5
2.4. Tekstil Endüstrisinin Altkategorilere Ayrılması	5
2.5. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler	7
2.5.1. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	8
2.5.2. Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması ve Kullanımları	10
2.5.3. Boyarmadde Atıksularının Alıcı Ortamlardaki Etkileri	12
2.6. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kirletici Parametreler.....	13
2.6.1. Renk.....	14
2.6.2. Renk ölçüm yöntemleri.....	14
2.6.2.1. Spektrofotometrik yöntem	14
2.6.2.2. Tristumulus filtre yöntemi	15
2.6.2.3. Görsel karşılaştırma metodu	15
2.6.3. Renklilik sayısı	15
3. RENK GİDERME YÖNTEMLERİ	16
3.1. Adsorbsiyon.....	16
3.2. Membran Prosesler	18
3.3. İyon Değişimi	18
3.4. Kimyasal Çöktürme ve Yumaklaştırma.....	19
3.4.1. Alüminyum sülfat çöktürmesi	20
3.4.2. Demir sülfat çöktürmesi.....	20
3.4.3. Demir klorür çöktürmesi.....	21
3.5. Kimyasal Oksidasyon.....	21
3.6. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	23
3.6.1. UV oksidasyon prosesleri	23
3.6.2. O ₃ /H ₂ O ₂ Oksidasyonu.....	25
3.6.3. Foto-Fenton Prosesi (UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺² Prosesi)	26
3.6.4. Fenton Prosesi (FeSO ₄ /H ₂ O ₂)	27
3.6.4.1. Fenton prosesini etkileyen faktörler.....	31
3.7. Biyolojik Yöntemler	32
3.7.1. Aerobik yöntemler	33
3.7.2. Anaerobik yöntemler	33
3.7.3. Biyosorpsiyon	34
3.8. Renk Giderimi Amacıyla Yapılan Çalışmalar	35
4. MATERYAL VE METOT	37

4.1. Deneylerin Yürütülmesi	37
4.1.1. Fenton prosesi	37
4.1.2. Kimyasal Çöktürme	38
4.1.3. Renk Ölçümü	38
4.2. Analitik Yöntemler	39
4.2.1. Kullanılan Alet ve Kimyasal Maddeler	39
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	40
5.1. Sentetik Boya Çözeltisinin Özellikleri	40
5.2. Kimyasal Arıtılabilirlik Sonuçları	45
5.2.1. Fenton Prosesi	45
5.2.1.1. Dispers Yellow (Y 119) ile hazırlanan sentetik çözeltiye uygulanan Fenton prosesi sonuçları	45
5.2.1.2. Dispers Red (R 167) ile hazırlanan sentetik çözeltiye uygulanan Fenton prosesi sonuçları	51
5.2.2. Kimyasal çöktürme	56
5.2.2.1. Dispers Yellow (Y 119)'un kimyasal çöktürme deney sonuçları	56
5.2.2.2. Dispers Red (R 167)'nin kimyasal çöktürme deney sonuçları	62
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	69
7. KAYNAKLAR	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 4.1. Deneysel Çalışmaların Gerçekleştirildiği Jar Testi Düzenegi.....	38
Şekil 5.1. Y 119'un maksimum dalga boyunun belirlenmesi	40
Şekil 5.2. R 167'nin maksimum dalga boyunun belirlenmesi.....	41
Şekil 5.3. Y 119 için absorbansın boyarmadde konsantrasyonuna bağlı değişimi (495 nm)	41
Şekil 5.4. R 167 için absorbansın boyarmadde konsantrasyonuna bağlı değişimi (460 nm)	42
Şekil 5.5. Y 119'un boya konsantrasyonu - elektriksel iletkenlik ilişkisi	42
Şekil 5.6. R 167'nin boya konsantrasyonu - elektriksel iletkenlik ilişkisi	43
Şekil 5.7. Y 119'un santrifüjlenmemiş örneği için KOI eşdeğerinin belirlenmesi	43
Şekil 5.8. R 167'nin santrifüjlenmemiş örneği için KOI eşdeğerinin belirlenmesi.....	44
Şekil 5.9. Y 119'un santrifüjlenmiş örneği için KOI eşdeğerinin belirlenmesi	44
Şekil 5.10. R 167'nin santrifüjlenmiş örneği için KOI eşdeğerinin belirlenmesi	45
Şekil 5.11. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderim veriminin pH'ya bağlı değişimi	46
Şekil 5.12. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderim veriminin Fe ⁺² konsantrasyonu ile değişimi	47
Şekil 5.13. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderim veriminin H ₂ O ₂ konsantrasyonu ile değişimi	48
Şekil 5.14. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderim veriminin YK süresi ile değişimi	49
Şekil 5.15. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderim veriminin sıcaklıkla değişimi.....	50
Şekil 5.16. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderim veriminin pH'ya bağlı değişimi	51
Şekil 5.17. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderim veriminin Fe ⁺² konsantrasyonu ile değişimi	52
Şekil 5.18. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderim veriminin H ₂ O ₂ konsantrasyonu ile değişimi	53
Şekil 5.19. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderim veriminin YK süresi ile değişimi	54
Şekil 5.20. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderim veriminin sıcaklıkla değişimi	55
Şekil 5.21. Dispers Yellow (Y 119) için FeSO ₄ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimlerinin pH ile değişimi	57
Şekil 5.22. Dispers Yellow (Y 119) için FeSO ₄ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin Fe ⁺² konsantrasyonu ile değişimi	58
Şekil 5.23. Dispers Yellow (Y 119) için FeCl ₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi	59
Şekil 5.24. Dispers Yellow (Y 119) için FeCl ₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin Fe ⁺³ konsantrasyonu ile değişimi	60
Şekil 5.25. Dispers Yellow (Y 119) için Al ₂ (SO ₄) ₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi	61
Şekil 5.26. Dispers Yellow (Y 119) için Al ₂ (SO ₄) ₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin Al ₂ (SO ₄) ₃ konsantrasyonu ile değişimi	62
Şekil 5.27. Dispers Red (R 167) için FeSO ₄ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi	63
Şekil 5.28. Dispers Red (R 167) için FeSO ₄ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin Fe ⁺² konsantrasyonu ile değişimi	64
Şekil 5.29. Dispers Red (R 167) için FeCl ₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi	65
Şekil 5.30. Dispers Red (R 167) için FeCl ₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin Fe ⁺³ konsantrasyonu ile değişimi	66
Şekil 5.31. Dispers Red (R 167) için Al ₂ (SO ₄) ₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi	67
Şekil 5.32. Dispers Red (R 167) için Al ₂ (SO ₄) ₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin Al ₂ (SO ₄) ₃ konsantrasyonu ile değişimi	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Altkategorilerde Atıksu Oluşturan İşlemler	7
Çizelge 2.2. Tekstil endüstrisinde kullanılan boya renk özellikleri	8
Çizelge 2.3. Balıklar Üzerinde Çeşitli Boyaların Etkileri	13
Çizelge 2.4. Işık absorpsiyonu ve renk	16
Çizelge 3.1. Çeşitli oksitleyici elemanlarının oksidasyon potansiyelleri	27
Çizelge 3.2. Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	28
Çizelge 3.3. Literatürde Bulunan Fenton Proses Uygulamalarından Örnekler	31
Çizelge 5.1. Dispersol Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi	46
Çizelge 5.2. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderimi – Fe^{+2} konsantrasyonu ilişkisi	47
Çizelge 5.3. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderimi - H_2O_2 konsantrasyonu ilişkisi	48
Çizelge 5.4. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderimi – YK süresi ilişkisi	49
Çizelge 5.5. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderimi – sıcaklık ilişkisi	50
Çizelge 5.6. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi	51
Çizelge 5.7. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderimi – Fe^{+2} konsantrasyonu ilişkisi	52
Çizelge 5.8. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderimi – H_2O_2 konsantrasyonu ilişkisi	53
Çizelge 5.9. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderimi – YK süresi ilişkisi	54
Çizelge 5.10. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderimi – sıcaklık ilişkisi	55
Çizelge 5.11. Dispers Yellow (Y 119) için $FeSO_4$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi	56
Çizelge 5.12. Dispers Yellow (Y 119) için $FeSO_4$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – Fe^{+2} konsantrasyonu ilişkisi	57
Çizelge 5.13. Dispers Yellow (Y 119) için $FeCl_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi	58
Çizelge 5.14. Dispers Yellow (Y 119) için $FeCl_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – Fe^{+3} konsantrasyonu ilişkisi	59
Çizelge 5.15. Dispers Yellow (Y 119) için $Al_2(SO_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi	60
Çizelge 5.16. Dispers Yellow (Y 119) için $Al_2(SO_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonu ilişkisi	61
Çizelge 5.17. Dispers Red (R 167) için $FeSO_4$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi	62
Çizelge 5.18. Dispers Red (R 167) için $FeSO_4$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – Fe^{+2} konsantrasyonu ilişkisi	63
Çizelge 5.19. Dispers Red (R 167) için $FeCl_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi	64
Çizelge 5.20. Dispers Red (R 167) için $FeCl_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – Fe^{+3} konsantrasyonu ilişkisi	65
Çizelge 5.21. Dispers Red (R 167) için $Al_2(SO_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi	66
Çizelge 5.22. Dispers Red (R 167) için $Al_2(SO_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi - $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonu ilişkisi	67

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Kaliteli bir yaşam sürdürmek için gerekli olan besin, su, hava, ısı ve benzeri kaynaklar asırlardır insanlar tarafından kullanılmaktadır. Ancak günümüzde temel gereksinimleri karşılamaya yetmeyen kaynaklar çevre üzerindeki baskıyı arttırmaktadır.

Sanayi devriminden günümüze kadar endüstri dallarında gözlenen gelişime paralel olarak ortaya çıkan endüstriyel kirlenme, ekolojik dengenin bozulmasına yol açmaktadır. Özellikle, endüstrileşmeye bağlı olarak üretilen atıksular, alıcı ortamın özümleme kapasitesini aşmakta ve kirlenme tehlikesiyle karşı karşıya bırakmaktadır.

Endüstriyel kirlenmenin boyutlarının ortaya konması aşamasında tekstil endüstrisi önemli bir paya sahiptir. Tekstil endüstrisi dünyada gelişmiş ülkelerin ekonomisinde olduğu kadar, gelişmekte olan ülkelerin ekonomisinde de büyük rol oynamaktadır. Kullanılan hammadde, işletmedeki üretim tipi, üretimde kullanılan teknoloji ve kimyasal madde farklılığı gerek atıksuların miktarı, gerekse atıksularda bulunan kirleticilerin tür ve konsantrasyonlarında değişkenliğe neden olmaktadır. Bu nedenle tekstil endüstrisi atıksularının deşarj edilmeden önce arıtma işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir.

Sentetik boyarmaddeler tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya üretim faaliyetlerinde kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önüne alındığında, bu atıkların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır (Kaptan, 2002).

Renk, boyama işlemlerinin yapıldığı tekstil endüstrisi atıksularının en karakteristik parametrelerinden biridir. Alıcı ortamda hem estetik hem de ekolojik denge açısından ciddi problemler yaratmaktadır. Renkli sular güneş ışınlarının geçişini engelleyerek, fotosentez hızını yavaşlatmaktadır. Bu da ortamın çözünmüş oksijen değerinin azalmasına ve dolayısı ile doğal ekosistem içerisindeki biyolojik mekanizmaların olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksuları ve diğer renkli atıksuların arıtılmasında kimyasal ve biyolojik yöntemler yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Konvansiyonel parametreler bakımından etkili olan bu sistemler, boyarmaddelerin yüksek moleküllü bileşikler olması nedeniyle renk giderimi bakımından biyolojik arıtmanın fazla etkili olmadığını, kimyasal yöntemlerin daha verimli olduğunu göstermiştir.

Ülkemizde 4 Eylül 1988 tarih ve 19199 sayılı Resmi Gazete ile yayımlanan "Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği" kullanılmış suların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılması ve geri kazanılması gerekliliğini ortaya koymuştur. Yönetmelikte evsel ve endüstriyel atıksularda renk için bir sınırlama getirilmemiştir. Buna karşın gelişmiş ülkelerin atıksuların kanalizasyona ve alıcı ortama deşarj edilmesinde renk parametresine getirdiği sınırlamalar ile konvansiyonel parametrelerin limit değerlerinin de azaltılması, klasik arıtma sistemlerinin dışında yeni ve renk giderimi bakımından etkili kimyasal yöntemlerin (oksidasyon, çöktürme ve adsorbsiyon vb.) araştırılması yolunu açmıştır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Tekstil atıksularında çözülmüş veya koloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı kullanılan boyarmaddelerdir. Boyamada kimyasal ve biyolojik ayrışmaya karşı dirençli boyarmaddelerin kullanılması istenildiğinden, oluşan boyarmadde atıkları da biyolojik ayrışmaya karşı dirençlidir. Boyarmaddelerin yüksek moleküllü bileşikler halinde olmaları ve çevresel açıdan taşıdıkları önem nedeniyle arıtılabilirliklerinin araştırılması ve arıtma seçeneklerinin ortaya konulması büyük bir öneme sahiptir.

Konvansiyonel arıtma yöntemleri içinde yer alan kimyasal çöktürme ile renk giderimi kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Dispers ve vat boyalar gibi düşük çözünürlükteki boyaların rengi kimyasal çöktürme ile kolaylıkla giderilirken çözülmüş boyarmaddelerden kaynaklanan renk istenilen verimde giderilememektedir. Benzer durum çözülmüş boyarmaddelerin biyolojik arıtımında da söz konusu olup, bu tip boyarmaddeleri içeren atıksuların biyolojik arıtımla renk giderimi verimli olamamaktadır.

Bu nedenle, uygulanan boyarmaddelerin özellikleri renk giderme yöntemlerinde önemli değişikliklere ve alternatif yöntemlerin uygulanması gerekliliğine sebep olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde kullanım alanı oldukça fazla olan ve polyester elyafı boyamada kullanılan dispers boyarmaddelerin kimyasal çöktürme (koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme) ve Fenton prosesi ile giderilebilirliğinin incelenmesi ve buna etki eden faktörlerin (optimum koagülant dozları, optimum demir sülfat ve hidrojen peroksit miktarları vb.) belirlenmesidir.

Yukarıdaki amaç doğrultusunda aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

Bölüm 2’de, endüstrinin tanımı, tekstil endüstrisi genel prosesleri, tekstil endüstrisinin sınıflandırılması, tekstil endüstrisinin alt kategorilere ayrılması, tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin tanımlanması, tekstil endüstrisi atıksularında kirletici parametrelerin tanımlanması yapılmış ve tekstil endüstrisi atıksularında renk gideriminde kullanılan yöntemler incelenmiştir.

Bölüm 3’te renk giderimi amacıyla kullanılan fiziksel, kimyasal, biyolojik yöntemler ve ileri oksidasyon yöntemleri incelenmiştir.

Bölüm 4’te deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde takip edilen aşamalar anlatılmıştır. Bu amaçla renk ve KOI gideriminde Fenton prosesi ve kimyasal çöktürme için izlenecek materyal ve metotlar verilmiştir.

Bölüm 5’te hazırlanan sentetik çözeltilere uygulanan Fenton prosesi ve kimyasal çöktürme deney sonuçları verilerek deney sonuçları yorumlanmıştır.

Bölüm 6’da elde edilen deney sonuçları birbiriyle karşılaştırmalı olarak yorumlanmış ve çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesi yapılmıştır.

Son olarak yapılan değerlendirmeler sonucunda elde edilen sonuçlar açıklanmış ve uygulanabilecek bir takım öneriler getirilmiştir.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNİN TANIMI

2.1. Endüstrinin Tanımı

Tekstil endüstrisi kategorisi tabii ve fabrikasyon elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsar. Fabrikasyon elyafların üretimi ve giyim sanayii bu kategori dışındadır. Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir (Tünay, 1996).

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama proseslerinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur (Kocaer ve Alkan, 2002).

2.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri

Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler, işlenen elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerler. Endüstride uygulanan ana işlemler, haşılama, haşıl sökme, ağartma, merserize etme, boyama, apreleme olmak üzere gruplandırılabilirler (Kırdar, 1995).

Tekstil endüstrisinde işlenen genel elyaf çeşitleri ise pamuklu, yünlü ve sentetik elyaflardır. Kullanılan elyafın özelliğine bağlı olarak bazı farklı üretim işlemlerine de rastlanmaktadır; örneğin, yünlü ürünlere uygulanan karbonizasyon işlemi pamuklu ürünlerde merserizasyon adını alır yada pamuk ve sentetik elyaflarda başlangıçta yıkamayı gerektirecek bir kirlilik bulunmamasına karşılık, yün elyafların çok kirli olmasından dolayı elyafın iplik haline getirilebilmesi için önceden yıkama işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Yünlü dokuma endüstrisini kirleticilik bakımından diğer tekstil gruplarından ayıran en önemli fark bu yıkama işlemidir (Kırdar, 1995).

2.2.1. Haşılama

İnce kumaşların dokunması esnasında çok ince iplik kullanılır. Fakat bu incelikteki iplik, dokuma sırasında maruz kalacağı gerilimlerin etkisiyle kopar. Bu tür durumlarda, nişasta ve dekstrin gibi maddeler kullanılarak kumaş geçici olarak sağlanmaktadır. Bu işleme haşılama denir (Kırdar, 1995; EPA, 1997; EPA, 2000).

Haşıl maddesi, dokuma sırasında meydana gelebilecek aşınma ve kopmaları önlemek için çözgü ipliklerine uygulanır. Böylece çeşitli mekanik zorlamalarla karşı karşıya kalan lifler birbirine daha iyi yapışarak, daha kapalı, daha sağlam bir hale gelir ve kayganlıklarının artması sağlanarak dokumada performans artırılır (Kanlıoğlu, 2000).

Haşıl maddeleri çoğunlukla doğal nişastalar, modifiye selülozlar ve sentetiklerdir. Sentetik ipliklerde haşıl maddesi olarak nişasta bileşikleri yerine polivinil alkol, karboksil metil selüloz ve poliakrilik asit gibi maddelerin kullanımı biyolojik oksijen ihtiyacını azaltır. Atıksulardaki biyolojik oksijen ihtiyacını artıran en büyük etkenler arasına haşıl maddeleri girmektedir (Kestioğlu, 1992).

2.2.2. Yıkama ve haşıl giderme

Yıkama prosesi elyaf üzerindeki tozun ve kimyasal maddelerin giderildiği bir ön yıkamayı ve enzimatik veya ön işlemler ile bazı yardımcı maddelerin uzaklaştırıldığı haşıl sökme kademelerini içermektedir. Bu işlem, tekstil atıksularında toplam kirlilik yükünün yaklaşık %50'sini oluşturur. Boyama ve apreleme için temiz kumaş hazırlamak amacıyla sodyum hidroksit, klor, silikatlar, sodyum bisülfid ve deterjanlar, nişastanın hidrolizi için asitler ve enzimler kullanılır. Uygulanan elyafın cinsine göre; kullanılacak kimyasal, suyun sıcaklığı ve temas süreleri değişir. Yıkama toplam atık yükünün %30 artmasına sebep olur. Boyama proseslerinden önce haşıl maddelerinin giderilmesi önemlidir. Aksi halde haşıl maddeleri boyanın elyafa nüfus etmesini engeller veya boyanın rengini değiştirir (Kırdar, 1995; EPA, 1997; EPA, 2000).

2.2.3. Ağartma

Haşıl sökme ve yıkama ile giderilemeyen renk verici maddeleri gidermek için ağartma prosesi uygulanır. Doğal renklendiricileri gidermek için bu aşamada hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit, sodyum klorür ve SO₂ gazı gibi maddeler kullanılır. Bunlardan hidrojen peroksit özellikle pamuklu kumaşların ağartılmasında kullanılır. Peroksit su ve oksijene bozunur ve çözünmemiş katı parçalar yada gözlenebilen artıklar bırakır. Peroksit ilavesi atık akımında oksijen miktarını artırır (Kırdar, 1995; EPA, 1997; EPA, 2000).

Ağartma prosesi 3 adımda gerçekleştirilir;

Kumaş; ağartıcı maddeler, aktifleştirici katkı maddeleri, stabilizör ve diğer gerekli kimyasallarla doyurulur.

Kumaşın, yeterli sıcaklıkta, yeterli süre ağartıcıyla teması sağlanır. Kumaş yıkanır ve kurutulur (Kırdar, 1995; EPA, 1997).

Tekstil atıksularında toplam BOİ'nin yaklaşık %5'i ağartma prosesinden gelmektedir (EPA, 1997).

2.2.4. Merserize etme

Merserizasyon işleminin asıl amacı pamuk elyafının parlaklığını düzenlemektir. Merserizasyon sonucu, pamuk lifleri daha pürüzsüz bir görünüm kazanır. Doğal pamuklu elyaftan %20 daha kuvvetli bir hal alır ve boyamada affinitesi artar. Pamuklu dokumaların ağartılması NaOH çözeltisi ile yapılmaktadır. Bu uygulama, daha çok dokumanın boyanabilmesi ve absorblama karakterini düzeltebilmek içindir. Merserizasyondan çıkan atıksular yüksek alkalinite ihtiva eder (Kırdar, 1995; EPA, 1997; EPA, 2000).

2.2.5. Boyama

Boyama işlemi bir çok yolla ve yeni boyalar, yardımcı kimyasallar eklenerek yapılır. Kirlilik yükünün %20 - %40 ' ını oluşturmasına karşılık yüksek derecede renklilik ve çok miktarda atık oluşturur (Kırdar, 1995; EPA, 1997; EPA 2000).

2.2.6. Apreleme

Fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen kumaşın işlenmesi apreleme olarak adlandırılır. Apreleme işlemi ile görünüş, yumuşaklık, sağlamlık, pürüzsüzlük ve parlaklık gibi özelliklerin daha iyi olması sağlanır. Kullanılan maddeler; nişasta (kola) ve dekstrin kolası, doğal ve sentetik balmumu, sentetik reçineler, amonyum ve çinko klorit, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli özel kimyasallar içerir. Bu kimyasalların kullanımı ile aşınma kalitesi düzelir, su geçirmeme, yanmama ve küflenmeme gibi özellikler sağlanır (Kırdar, 1995; EPA, 1997; EPA 2000).

2.3. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması

2.3.1. Pamuklu Tekstil Endüstrisi

Pamuk elyafı, iplik yapımı, dokuma hazırlık ve ürünlerin terbiyesi olarak üç aşamada işlenir. İplik yapımı, açma temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi işlemleri kapsar. Bunlar çoğunlukla mekanik kuru işlemlerdir. Dokuma, hazırlık işlemleri, bobin ve çile hazırlanması, çözgüler, haşılama ve dokuma işlemlerini kapsar, bu işlemler de kuru işlemlerdir. Terbiye işlemlerinde önemli miktarlarda su kullanımı vardır. Başlıca terbiye işlemleri; haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, kasar, boyama ve apreleme işlemlerdir (Tünay, 1996).

2.3.2. Yünlü Tekstil

Pamuklu tekstil ile aynı aşamalarda gerçekleştirilen yünlü tekstil işlemlerinde ilk ve en önemli fark yünün (yaprak, yapağı) yıkanmasıdır. Çok kirli yağlı atıksu oluşturan bu işlem ayrı bir altkategori oluşturur. İlk aşamada yüne, taraklama gibi işlemler yapılır ve kamgarn veya strayhgarn iplik olarak sentetik madde katkıları da yapılarak bobinlere sarılır ve dokunur. Terbiye işlemleri arasında karbonizasyon, dinkleme, yıkama, boyama ve apre işlemleri yapılır. Boyamada başlıca asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra sıcak su veya kimyasal maddeler ile fiksaj yapılır. Apre işlemleri keçeleşmezlik işlemi ve pamuklu kumaşlara uygulanan diğer işlemleri kapsar (Tünay, 1996).

2.3.3. Sentetik Tekstil

Selülozik ve organik polimerlerin elyafları pamuk ve yünlülere karıştırılarak veya ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apre işlemlerinden geçer. Boyamada asit, bazik dispers, naftol gibi boyalar kullanılır. İpek, iplik üretiminde ipek çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama işlemleri bulunur. Halı üretimi lateks ile taban kaplaması işlemlerini içerir. Keçeleştirilmiş ve dokusuz yüzeyli kumaş üretimi de keçeleştirme, yıkama, boyama vb. işlemleri kapsar (Tünay, 1996).

2.4. Tekstil Endüstrisinin Alt Kategorilere Ayrılması

Alt kategorizasyonun amacı, aynı kategori içinde olmakla birlikte üretim farklılıkları olan veya aynı ürünü farklı proses ve yöntemlerle üreten proseslerin atıksularında oluşacak karakter farklılıklarını ortaya koymaktır. Kirlenme karakterizasyonu ve kontrol önlemleri ancak bu şekilde kontrol içerisinde homojen birimlerin değerlendirilmesiyle gerçekleştirilebilir (Tünay, 1996).

Tekstil endüstrisi yapısı gereği değişken olduğundan, bu endüstri için sağlıklı uygulanabilirliği olan kirlenme bazlı bir altkategorizasyon oluşturabilmek, ancak endüstriye ilişkin detaylı veri toplanması ve daha sonra verilerin değerlendirilmesi ile gerçekleştirilebilir (Germirli ve diğ., 1996).

Tekstil endüstrisi hammaddeleri, üretim işlemleri, ürünler, su kullanımı ve atıksu özellikleri kriterleri dikkate alınarak altkategorilere ayrılmaktadır. Temel alt kategoriler 10 tanedir (Tünay, 1996).

Bunlar:

1. Yapağı yıkama
2. Yün son işlemleri
3. Dokunmuş kumaş son işlemleri
4. Örgü kumaş son işlemleri
5. Açık elyaf ve iplik son işlemleri
6. Halı son işlemleri
7. Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi
8. Keçeleştirilmiş kumaş üretimi
9. Az su kullanılan işlemler
10. Koza işleme ve doğal ipek üretimidir.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmelięine göre tekstil endüstrisi atıksuları aşağıdaki gibi 7 kategoriye ayrılmaktadır.

- 1- Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye
- 2- Dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri
- 3- Pamuklu tekstil ve benzerleri
- 4- Yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri
- 5- Örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri
- 6- Halı terbiyesi ve benzerleri
- 7- Sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri

Çizelge 2.1'de altkategorilere göre atıksu oluşturan işlemler verilmiştir.

Çizelge 2.1. Altkategorilerde Atıksu Oluşturan İşlemler (SKKY, 1988)

ALTKATEGORİLER	İŞLEMLER
1. Yapağı Yıkama	Yıkama Durulama
2. Yünlü Kumaş Son İşlemler	Boyama Ağartma Yıkama Durulama Karbonizasyon ve Yıkama Dinkleme ve Yıkama
3. Az Su Kullanılan İşlemler	Haşılama
4. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri	Haşıl Sökme Pişirme-Yıkama Merсерize-Yıkama Ağartma-Yıkama Boyama-Yıkama Basma Apre-İkmal
5. Örgü Kumaş Son İşlemler	Yıkama Pişirme ve Ağartma Boyama-Yıkama Basma Apre-İkmal
6. Halı Üretimi Son İşlemleri	Boyama ve Baskı Kurutma Lateks Kaplama
7. Stok ve Elyaf Son İşlemleri	Boyama Ağartma Merсерizasyon Yıkama

2.5 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

Boyarmaddeler organik yapıda olup, çözelti veya süspansiyon halinde çeşitli yöntemlerle cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir reaksiyona girerek birleşirler ve cismin yüzey yapısını değiştirerek renk oluştururlar. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, zararlı atık olarak kabul edilmektedirler. Boyalar kompleks organik bileşikler olup, biyolojik olarak indirgenmeye uygun değİldirler.

Boyarmaddeler genellikle suda çözünebilir yapıda oldukları halde, bazıları proses sırasında çözünebilirlik kazanır ve sonra çözünemez duruma gelirler (Ölmez, 1999).

Tüm renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubunu içerirler. Bu grupları taşıyan bileşiklere kromojen denir. Bir kromojenin boyarmadde olması için molekülde kromofordan başka oksokrom denilen amino [- NH₂], yer değİştiren amino [NHR, -NR₂], hidroksil [-OH], metoksil [-OCH₃], sülfonik [SO₃H] ve karboksil [COOH] gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün suda çözünmesi ve elyafa karşı afiniteye sahip olmasını da sağlar. Kromofor grupları; nitro [R.NO₂], nitrozo [-N₂O], azo [-N=N-], karbonil [C=O], etilenik çifte bağ [-C=C-], tiyokarbonil [-C=S] gibi çifte bağlı gruplardan oluşur (Ölmez, 1999).

Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre yada boyama özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Bu iki sınıflandırma şekli arasında çok az ilişki vardır. Örneğin kimyasal yapı bakımından büyük bir gruba meydana getiren azo boyarmaddeleri, boyama özelliklerine göre yapılan bir sınıflandırmada her grupta yer alırlar. Boyamada boyar maddelerin kimyasal yapısından boyama özellikleri bakımından hangi gruba girdiği daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Ölmez, 1999).

Çizelge 2.2’de tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler sınıflandırılarak özellikleri verilmiştir.

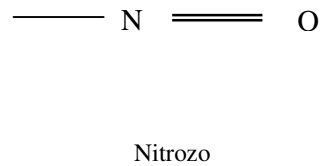
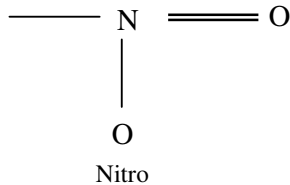
Çizelge 2.2 Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların özellikleri (EPA, 1997)

Boya Sınıfı	Tanımlaması	Tipik Uygulamaları
Asit Boyalar	Suda çözünebilir anyonik bileşenlerdir	Yün, naylon
Bazik Boyalar	Suda çözünebilir, zayıf asidik boyar maddelerdir ve oldukça parlak boyalardır	Akrilik, bazı polyesterler
Direkt Boyalar	Suda çözünebilir, anyonik bileşenler olup mordantsız selülozklere doğrudan uygulanabilir.	Pamuk, rayon ve diğer selülozklere
Dispers Boyalar	Suda çözünmeyen boyalardır	Polyester, asetat ve diğer sentetikler
Reaktif Boyalar	Suda çözünebilir, anyonik bileşenlerdir ve bu boyalar en geniş sınıf aralığına sahiptir.	Pamuk, diğer selülozıklar yün
Sülfür Boyalar	Sodyum sülfatın sülfür içeren organik bileşenleridir	Pamuk, diğer selülozıklar
Vat Boyalar	En eski boyalardır ve kimyasal yapıları oldukça karışıktır. Suda çözünmezler	Pamuk, diğer selülozıklar

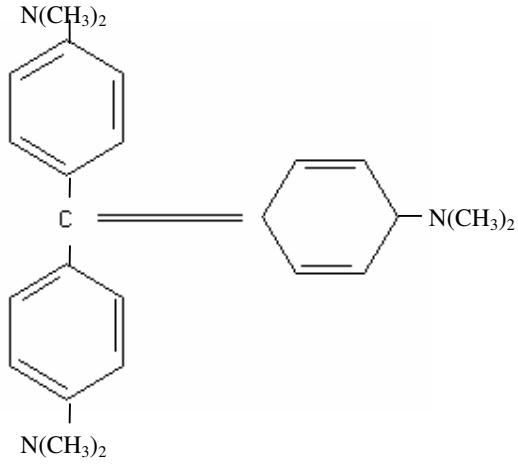
2.5.1. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması;

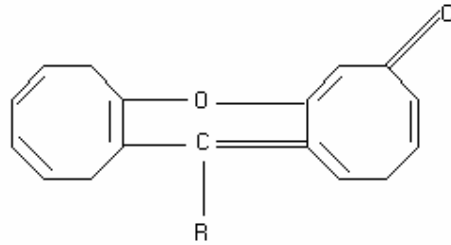
a) Nitro ve Nitrozo boyar maddeler



b) Trifenilmetan boyarmaddeler



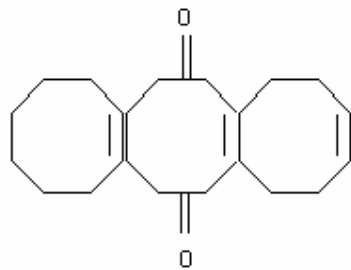
c) Fitaleyn ve Ksanten boyarmaddeler



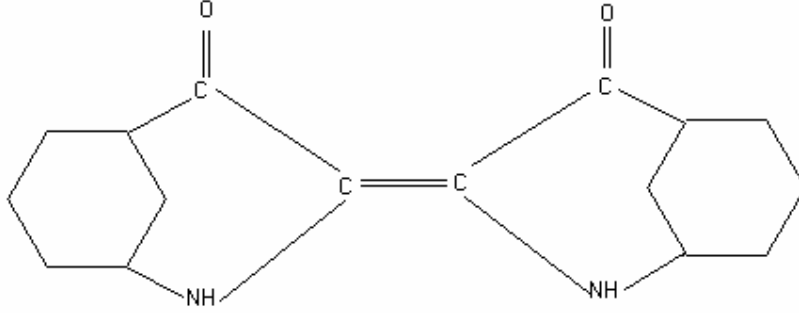
d) Azo boyarmaddeler



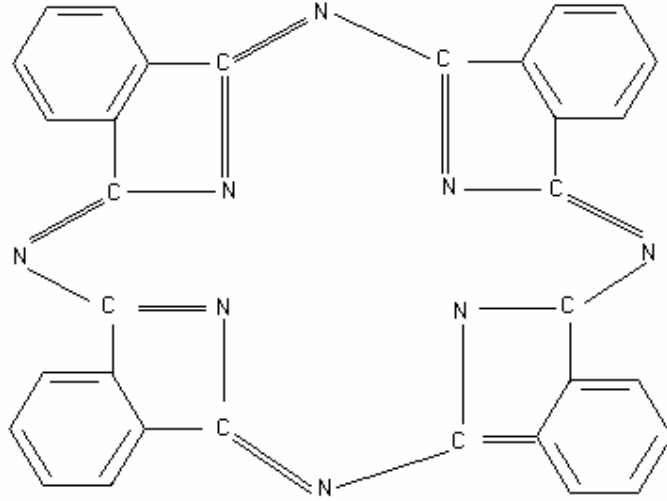
e) Antrokinon boyarmaddeler



f) İndigo boyarmaddeler



g) Fitalosiyenin boyarmaddeler



2.5.2. Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması ve Kullanımları

Bu sınıflandırmada, boyama teknolojisinde boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemle elyafı boyadığına bakılır ve boyar maddenin sınıflandırılması boyama özelliklerine göre yapılır (Dikmen, 1998).

Bazik (katyonik) boyarmaddeler

Bunlar organik bazların hidroklorürleri şeklinde veya asetat tuzları şeklindedir. Yani renkli kısım katyondur. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik olarak etki ettiklerinden sulu çözeltide boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla, elyaf-boyarmadde tuzunu meydana getirir (Özcan ve Ulusoy 1984; Dikmen, 1998).

Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetidir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla boyama yapılır. 80-90°C de polyakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyarlar ve kumaştan ayrılmazlar (Özcan ve Ulusoy 1984; Dikmen, 1998).

Asit boyarmaddeler

Molekülde bir yada birden çok sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerirler. Renkli bileşen boyarmadde anyonudur ve anyonik sınıfa girerler. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasına yararlar (Özcan ve Ulusoy 1984; Dikmen, 1998).

Direkt boyarmaddeler

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Pek çoğu yapı bakımından azo-boyarmaddeleri grubuna girer (Özcan ve Ulusoy 1984; Dikmen, 1998).

Direkt boyarmaddelerin ucuz olmaları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bazıları ise kağıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar (Özcan ve Ulusoy 1984; Dikmen, 1998).

Mordan boyarmaddeler

Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Boyamadan önce mordanlama yapılır ve mordan olarak Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Daha sonra krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir (Dikmen, 1998).

Reaktif boyarmaddeler

Elyaf üzerine kimyasal kovalent bağ ile bağlanan bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek, poliamid boyamada kullanılırlar. Boyama sürekli, yarı sürekli yapılabilir (Dikmen, 1998).

Küpe boyarmaddeler

Küpe boyarmaddeler moleküllerinde en az iki oksijen atomu ihtiva eden bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Bunlar suda çözünmezler; fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilir leuko bileşiklerine dönüşürler. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı mukavemetleri oldukça yüksektir (Özcan ve Ulusoy 1984; Dikmen, 1998).

Dispers boyarmaddeler

Amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Dikmen, 1998). Polyester elyaf, yüksek kristalinite ve belirgin hidrofob özellik gösterdiğinden büyük molekülü boyarmaddeler elyaf içerisine kolay nüfuz edemezler. Elyaf kimyaca aktif grup içermediği için boyarmadde

anyon ve katyonlarını da bağlayamaz, polyesterin kullanılmasında en çok kullanılan boyarmaddeler dispers boyarmaddelerdir (Özcan, 1984).

Dispers boyarmaddelerin dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat elyaf içine difüzyon oldukça yavaştır. Öyle ki dengeye varmak için gerekli olan zaman çok fazla olduğundan bu koşullar altında boyama pratik değildir. Normal basınç altında çalışan ve maksimum 100 °C'a kadar ısınan cihazlarda poliesterin ancak difüzyon hızı yüksek olan küçük molekülü dispers boyarmaddelerle açık ve orta şiddetteki renklere boyanması mümkündür. Orta renk şiddetinde boyama istenildiğinde, genellikle %2-5 arasında dispers boyarmaddeler kullanılır.

Dispers boyarmaddelerin bazıları termofiks koşullarda (özellikle buhar kuru değilse) dayanıklı değildir. Süblimleşmeye yatkınlıkları fazladır. Bu durum naylona bitişik malzemenin boyanmasına neden olmaktadır (Özcan, 1984).

Sülfür boyalar

Sülfür boyalar nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir. Genellikle koyu mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renkleri kullanılır (Dikmen, 1998).

Geliştirilmiş boyarmaddeler

Bu boyalar pamuk ve poliamid elyaflarının boyanmasında kullanılır. Her ne kadar ışığa karşı mukavemetleri az ise de boyanan elyafın çabuk yıkanmasından dolayı tercih edilirler (Dikmen, 1998).

Anilin siyahı

Oksitleyici bir boyadır, çözülmez bir pigmenttir ve anilinin oksitlenmesiyle elde edilir. Pamuk ve poliamid elyafının boyanmasında kullanılır. Mükemmel parlaklık şiddetinden ve ekonomik olmasından dolayı tercih edilir (Dikmen, 1998).

2.5.3. Boyarmadde Atıksularının Alıcı Ortamlardaki Etkileri

Atıksularda çok çeşitli bileşikler bulunabildiğinden alıcı ortamlardaki etkileri farklı olabilmektedir. Alkoller ve doymuş karboksilik asitler biyolojik olarak yükseltgenebildiklerinden alıcı sulardaki çözünmüş oksijenin tükenmesine yol açabilmektedirler. Alkollerde dahil olmak üzere çeşitli organik bileşikler biyokimyasal ayrışma süreçlerine etki ederler.

Bazı bileşikler 2,5 mg/l derişimde mikroorganizmalara karşı toksik olmadıkları halde, ikisi yada üçü bir arada bulduklarında biyolojik ayrışmayı tamamen inhibe edebilmektedirler. İzopropil eter, imnoetil alkol, etilendiamin ve trietanolamin gibi bileşiklerin ayrışması için 50 günden uzun bir süreye gerek olduğu bilinmektedir. Sülfürler, polisülfürler ve hidrosülfürler gibi bazı bileşikler ise alıcı ortamlarda ani ve büyük bir oksijen tüketimine neden olmaktadır (Yavuz, 1998).

İnorganik asitler, ağır metal tuzları ve toksik organik bileşikler yüzeysel sulardaki biyokimyasal dengeyi bozar, bazen de kısa veya uzun mesafelerdeki biyolojik yaşamı tamamen ortadan

kaldırabilirler. Organik maddelerin ve boyar maddelerin balıklar üzerinde toksik etkiler yaptığı çeşitli araştırmacılar tarafından gösterilmiştir. Hidrazin 0,7 mg/L gibi çok düşük derişimlerde bile çok toksiktir. Diğer bileşikler için belirtilen sınır derişimler; sodyum bisülfid 4 mg/l, diamilamin 5 mg/l, fenol 10 mg/l, dimetilamin 30 mg/l, amilasetat 50 mg/l, asetik asit 100 mg/l şeklindedir. Boyalar için verilen sınır derişimleri ise viktorya mavisi 10 mg/l, metil viyolet 6B 10 mg/l, parlak yeşil boyalar 10 mg/l'dir (Yavuz, 1998).

Boyaların balıklar üzerindeki etkileri Çizelge 2.3'de özetlenmektedir.

Çizelge 2.3. Balıklar Üzerinde Çeşitli Boyaların Etkileri (Şengül, 1991)

Boya	Derişim (mg/l)	İnceleme periyodu (gün)	Etki
Metilen mavisi	217.5-177.5	7	Belirgin
Metilen mavisi	157.5-57.5	7	Belirgin
Krizoidin	5	0.3	Belirgin
Bismark Krizodini	8	4	Belirgin
Bismark Krizodini	5	4	Hiçbir etki yok
Nortensa Sarısı	85	4	Belirgin

Günümüzde, boyaların zehirli özellikler taşıdığı, bazı boyaların çalışma ortamında belirlenen düzeylerde tutulması gerekliliği, az miktarda fakat uzun süreli maruz kalmalarda kronik etkilerin göz önünde tutulma zorunluluğu boya ile çalışan işçiler üzerinde araştırılarak bulunmuştur.

Benzidin türevli boyarmaddelerin insan sağlığı üzerinde kanserojen etki yaptığı bilinmektedir. Bu etki nedeniyle başta ABD olmak üzere gelişmiş ülkeler tarafından, benzidin ve benzidin türevi boyarmaddelerin üretilmesi, tüketilmesi ve ülkeye sokulması yasaklanmıştır. Buna karşılık ülkemizde her yıl 50 ton benzidin ithal edilmektedir. Ayrıca, diğer yerli ve ithal girdilerle birlikte 250 ton benzidinli boya madde üretilmekte ve 250 ton boyarmadde ithal edilmektedir (Yavuz, 1998).

2.6. 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 fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç grupta toplanabilir (Arıcı, 2000):

1- Fiziksel Parametreler

- Çözünmemiş bileşikler
- Sıcaklık
- Koku
- Renk
- Radyoaktivite

- Köpük
 - Korozyon
 - Çözünmüş oksijen
- 2- Kimyasal Parametreler
- Organik ve inorganik bileşikler
 - Asidite ve alkalilik
 - pH
 - Toplam organik karbon
 - Kimyasal oksijen ihtiyacı
 - Klor iyonu
 - Klor ihtiyacı
 - Sertlik (Kalsiyum ve Magnezyum)
 - Toplam çözünmüş tuzlar
 - Fenol
 - Yağ ve hidrokarbonlar
 - Spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag)
- 3- Biyolojik parametreler
- Biyolojik oksijen ihtiyacı
 - Patojenik bakteriler
 - Kimyasal zehirlilik

2.6.1. Renk

Endüstriyel atıksuların arıtımında “renklilik”, üzerinde her geçen gün daha fazla durulan parametre olmaya başlamış bulunmaktadır. Genel olarak gittikçe daralan deşarj limitleri ve arıtılan suların geri kullanım ihtiyacı renkliliği ön plana çıkarmaktadır (Barlas, 1999).

Tekstil atıksuları, boyarmaddelerin yanı sıra boyamada kullanılan yardımcı kimyasal maddeler içermektedir. Tekstil atıksuları biyolojik olarak ayrışabilmektedir fakat toksik bileşenlerden (kromat, sülfür, H₂O₂ gibi) dolayı biyolojik proseslerde olumsuzluklara neden olmaktadır.

Tekstil endüstrisinde boyama sonucu oluşan renkli atıksular çevre açısından önemli sorunlara yol açmaktadır. Boya moleküllerine, boyanan maddenin türüne ve boyama işlemi özelliğine göre katkı maddelerinin ilave edilmesi arıtmayı zorlaştırmaktadır. Bu maddeler, birden fazla aromatik halka ve çift bağ taşınması sebebiyle biyolojik ayrışabilirlikleri az, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Toksik özelliklerinden dolayı da kanserojendir (Arıcı, 2000).

Ülkemizdeki kanunlarda ve yönetmeliklerde (TSE ve Su Ürünleri Kanunu’nda yer alan yetersiz bir değinme hariç tutulursa) renk parametresi yer almamaktadır. Özellikle Avrupa Birliği ülkelerindeki ithalatçıların gündeme getirdikleri ISO 9000, ISO 14000 ve EKOTEKS 100 gibi

standartlar ve ekolojik etiketler bu ülkelere tekstil ürünleri ihraç eden işletmeleri, atıksularının renklerini de gidermeye zorlamaktadır (Barlas, 1999).

2.6.2. Renk ölçüm yöntemleri

2.6.2.1. Spektrofotometrik yöntem

Spektrofotometre yardımıyla renk ölçümü, absorpsiyon ya da transmittans değeri belirlenerek yapılır. Bir çözeltinin rengi, içinden geçen ya da tutulan ışığın fiziksel veya yoğunlukla psikolojik rengi demektir. Spektrofotometre yardımıyla absorblama miktarı tespit edilir ve renklilik miktarı hassas bir şekilde belirlenir (Demir, 2002).

2.6.2.2. Tristimulus filtre yöntemi

Filtre fotometrisi içindeki fotoelektrik pil ve özel ışık kaynağı ile donatılmış 3 adet tristimulus filtresi, genel kontrol amaçlarına uygun renk verileri oluşturmak için kullanılır. Çözelti vasıtasıyla her üç filtre içinde tristimulus ışık iletkenliği oranı tespit edilir. İletkenlik değerleri daha sonra trikromatik sabitlere ve renk karakteristiği değerlerine dönüştürülür (Demir, 2002).

2.6.2.3. Görsel karşılaştırma metodu

Bu metoda göre renk, numunenin bilinen konsantrasyonlarındaki renk çözeltileri ile görsel olarak karşılaştırılması sonucu tespit edilir. Karşılaştırma aynı zamanda kalibre edilmiş cam disklerle de yapılabilir. Platin-kobalt metodu (Hazen Metodu) standart bir metottur. 1 mg/l platin ile üretilen renk, standart birim olarak kabul edilir. Ölçümlerde 500 mg/l platin içeren K_2PtCl_6 'dan stok çözelti hazırlanır. Uygun tonu sağlamak için kobalt klorür eklenir. Stok çözeltinin rengi 500 birimdir. Çalışma standartları bu çözelti seyreltilerek hazırlanır. Standart çözeltiler, "Nessler Tüpleri" olarak adlandırılan camdan yapılmış renk karıştırma tüplerine konur. 0'dan 700'e kadar olan tonlarda çalışılır. Eğer numune 70 birimden fazla renge sahipse, ölçüm numunesinin destile su ile seyreltilmesinden sonra yapılır ve sonuçlar seyrelme göz önüne alınarak hesaplanır. Bu metod, içilebilir suların ve doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölçümlerinde kullanılır. Aşırı renkli ve endüstriyel atıksular için uygun değildir (Demir, 2002).

2.6.3. Renklilik sayısı

Hazen (Pt-Co) renk ölçüm yöntemi sadece doğal suların renk ölçümlerinde kullanılabilir. Hekzakloroplatinat standart çözeltisi numunenin gözle karşılaştırılmasıyla rengin "mg/l Pt-birimi" şeklinde belirlendiği bu yöntemde çevre kirlenici metaller kullanıldığı için özellikle Avrupa Birliği ülkelerinde Hazen yöntemi terk edilmektedir.

Barlas (1999), bir çalışmada atıksu deşarjının kontrolünde ön plana çıkan "renk parametresi" ile ilgili esasları Avrupa Birliği normları arasında yer alan ve uygulaması son derece kolay olan bir renk parametresi (RES)'i önermiştir. 1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre doğal sular ve açık renkli endüstriyel atıksuların rengi optik bir cihaz yoluyla

ölçülmektedir. Burada söz konusu olan, numunenin 0.45 µm membran filtreden süzülmesinden sonra ölçülen “gerçek renk” tir.

Bir su numunesinin renginin şiddeti, en yüksek maksimum absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir ve ekstinksiyonun bir spektrofotometre yardımıyla ölçülmesiyle de kantitatif olarak belirlenir. Genel olarak sarı – kahverengi renge çalan suların çoğu ve evsel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları $\lambda = 436$ nm boyunda ölçülürler. Endüstriyel atıksuların rengini 1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre belirleyebilmek için görünür ışık spektrumu içinde yer alan üç dalga boyu seçilmiştir. Bu dalga boyları ve getirilen sınır değerleri aşağıda verilmiştir:

$$\lambda (1) = 436 \text{ nm (sarı)} \quad : \quad 7 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda (2) = 525 \text{ nm (Kırmızı)} \quad : \quad 5 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda (3) = 620 \text{ nm (Mavi)} \quad : \quad 3 \text{ m}^{-1}$$

$\lambda (1) = 436$ nm'de ölçüm zorunludur. $\lambda (2)$ ve $\lambda (3)$ dalga boylarında ise belirlenen değerlerde çok az sapmalar olabilir. Karakterizasyonun daha iyi olabilmesi için ekstinksiyon maksimumuna yakın değerlerde de ölçüm yapılması faydalı olur. Ölçümden önce çözünmemiş maddelerin girişimini önlemek için su numunesi filtre ya da santrifüj edilmelidir (Demir, 2002).

Çizelge 2.4'de renk spektrum tablosu verilmektedir.

Çizelge 2.4. Işık absorpsiyonu ve renk (Özcan, 1984)

Absorblanan ışık		Bileşiğin rengi (Komplementer renk)
Dalga boyu (nm)	Renk	
400 – 440	Viole	Sarımsı yeşil
440 – 480	Mavi	Sarı
480 – 490	Yeşilimsi mavi	Turuncu
490 – 500	Mavimsi yeşil	Kırmızı
500 – 560	Yeşil	Eflatun
560 – 580	Sarımsı yeşil	Viole
580 – 595	Sarı	Mavi
595 – 605	Turuncu	Yeşilimsi mavi
605 – 750	Kırmızı	Mavimsi yeşil

3. RENK GİDERME YÖNTEMLERİ

3.1. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon teknikleri konvansiyonel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorbsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumunu sağlar. Adsorbsiyon proses, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Aktif Karbon: Adsorbsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir (Kocaer ve Alkan, 2002). Aktif karbonun adsorbent olarak kullanılmasıyla boyarmadde gideriminde başarı sağlanmıştır ancak maliyeti oldukça yüksektir (Lee ve diğ., 1996).

Tekstil atıksularının arıtılmasında sabit yataklı kolonlar kullanılmaktadır. Aktif karbon, karbonunun gaz aktivasyonu tarafından iki adımda üretilir; bunlar; karbonizasyon ve aktivasyondur. Proseste aktif karbon üretimi gözenekli yüzeylerden önemli bir taşınım ve iyi bir mekanik sertlik sağlamaktadır (Walker and Weatherley, 1997).

Kar amaçlı aktif karbon eldesinde genellikle Hindistan cevizi kabuğu, odun yada kömür gibi doğal materyaller kullanılabilir, fakat aktif karbonun hazırlanmasında neredeyse hiç karbon içermeyen maddeler de kullanılabilir (Rozada ve diğ., 2002).

Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Kil : Tekstil atıksularında, boyarmaddelerin gideriminde etkin ve ucuz materyallerin araştırılması son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır. Bu materyallerden biride kildir. Killerin çeşitli kirleticileri tutması adsorbsiyon olayı ile açıklanmaktadır (Turabik ve Kumbur, 2002).

Kilin adsorbsiyon kapasitesi, ince tane yapılı silikat minerallerinde bulunan negatif yükten ileri gelmektedir. Bu negatif yük pozitif yüklü türlerin adsorbsiyonu ile nötralize olmaktadır. Killerin $800 \text{ m}^2/\text{g}'$ a ulaşan geniş yüzey alanı da yüksek adsorbsiyon kapasitelerine katkıda bulunmaktadır.

Zeolit : Zeolit, adsorbant olarak kullanılan doğal kil mineralidir. Potansiyel adsorbantların kullanılarak endüstriyel atıksulardan renkli ve renksiz organik kirleticilerin giderilmesi, adsorbsiyon proseslerinin önemli bir uygulaması olarak gösterilebilir. Zeolit yapısındaki kanallar ve değişebilir katyonlar sayesinde iyon değiştirici, adsorban ve az oranda katalizör olarak uygulama alanına sahiptir.

Doğal zeolitin formülü $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{30}] 24 \text{ H}_2\text{O}$ olarak verilmektedir. Zeolitin iyon değiştirme kapasitesi 1.8-2.5 miliekivalant/gr olup, iyon değiştirme özelliğine sahip diğer kil minerallerine göre 2-4 kat daha fazla iyon değiştirme kapasitesine sahiptir (Armağan ve diğ., 2004).

Bentonit : Simektit grubu kil minerallerinin birini veya daha fazlasını büyük oranda içeren killere genel olarak “bentonit” adı verilir (Grim, 1968; Turabik ve Kumbur, 2002).

Bentonit, kile göre daha az kompleks arıtım işlemleri, sıcak ve asidik arıtmaları içerir. İnorganik ve organik molekül ya da iyonları adsorblama ve değiştirme güçleri yanında katalitik etkileri de yüksek olan bentonitler, en yaygın olarak kullanılan hammaddelerdir (Sarıkaya ve diğ., 1989).

Turabik ve Kumbur (2002) tarafından yapılan çalışmada Ünye/Ordu bentonitinin kimyasal bileşimi, kristal yapısı, kation değiştirme kapasitesi ve yüzey alanı gibi fizikokimyasal özelliklerinin sülfürik asit aktivasyonu ile değişimi incelenerek orijinal ve asitle aktiflendirilmiş killer üzerine üç farklı azo boyar maddenin adsorbsiyonunu tespit ederek, bentonitin, kilin asit aktivasyonunun adsorblama özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir.

3.2. Membran Prosesler

Membran iki fazı birbirinden ayıran ve özel bir şekilde kimyasal veya organik bileşiklerin transferini sınırlayan bir filtrasyon aracıdır. Membran kullanılarak uygulanan filtrasyon teknikleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodializ olarak 4'e ayrılmaktadır. 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, bazılarında izin vermeyen) membran bulunan iki çözeltinin ozmatik basınç vasıtasıyla iyon konsantrasyonlarının eşitlenmesinden ibarettir (Topacık ve Koyuncu, 1998).

Yöntemde 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 (Kocaer ve Alkan, 2002).

Membran sistemleri kullanıldığı zaman ortaya çıkan oldukça önemli bir konu ise membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılmasıdır. Bu sistemin tekstil endüstrisinde kullanılabilmesi için membran sistemin ve membranda yoğunlaşan maddenin arıtımının beraber sunulmasıdır. Membran sistemi tek başına sorunu çözmeyecektir (Başbüyük ve diğ., 1998).

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).

Membran filtrasyon sistemi ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucu, süzüntü suyunun %97-99 oranında geri kazanıldığı ve boyaların %99-100 oranında tutulduğu rapor edilmektedir. Yine benzer olarak, küçük molekül ağırlığına sahip boyalar için kullanılan nanofiltrasyon (NF) prosesi ile oldukça yüksek KOI (%79-81), renk (%96) ve yüzey aktif madde (%99) giderimi elde etmişlerdir (Çapar ve diğ., 2003).

3.3. İyon Değişimi

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı oluşu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyarmadde içeren atıksulardaki hem katyonik, hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson ve diğ., 2001).

3.4. Kimyasal Çöktürme ve Yumaklaştırma

Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözülmüş maddeler ve kolloidler giderilir. En çok kullanılan kimyasallar arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Ayrıca renk gideriminde kaba öğütülmüş kil, aktif silika ve kireç ile beraber Fe(II) ve Fe(III) tuzları kullanılmaktadır. Boyar maddeler çöktürme esnasında flokların içinde tutularak veya metal hidroksitlere bağlanarak çökerler. Metal hidroksitler hem çöktürücü hem de koagülant olarak etki ederler (Arıcı, 2000).

Ancak son yıllarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlamıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi verimi ve daha az çamur oluşumunu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimini sağlayamamaktadır.

Katyonik boyalar ayrıca kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagule olmakta veya hiç koagule olamamaktadır. Asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyalar ise koagule olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilmesi bile çöktürme verimini pek arttırmamaktadır. Bu bakımdan yukarıda bahsedilen tipteki boyar maddelerin kimyasal çöktürme ve yumaklaştırma ile uzaklaştırılmasında pek iyi sonuçlar alınmamaktadır. Öte yandan sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagule olmakta ve bu nedenle son derece kolay çökeltme olup iyi bir renk giderimi sağlanabilmektedir. Kimyasal çöktürme ve yumaklaştırma işlemi bu tür boyalar için oldukça uygun bir renk giderim yöntemidir (Başbüyük ve diğ., 1998).

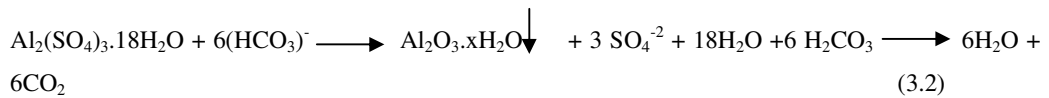
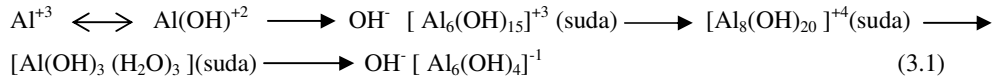
Sıcaklık, pH, tuz konsantrasyonu, boyarmadde cinsi ve konsantrasyonu renk giderimini etkileyen parametrelerdir. Çöktürme ve yumaklaştırma ile optimum koşullar sağlandığında %80-90 verim elde edilebilir (Arıcı, 2000).

Çöktürme ve yumaklaştırma yönteminin dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanmaktadır (Arıcı, 2000):

- Optimum çöktürme/yumaklaştırma koşulları birçok denemeden sonra bulunur. Fakat bu denemeler genellikle pahalıdır, zaman alır ve renk giderimi gerektiren her atıksu için tekrarlanır.
- Katyonik yumaklaştırıcıların fazlalığı amonyak konsantrasyonunun artmasına neden olur.
- Boyarmaddeye bağlı olarak %4-10 oranında kalıntı renk oluşur.
- Dispers boyaların renginin giderilebilmesine karşılık çözünür haldeki boyarmaddelerin çözünür haldeki boyarmaddelerin rengi giderilememektedir.
- Aşırı koagülant kullanılması halinde büyük miktarda çamur oluşmaktadır.
- Devamlı olarak kimyasal madde kullanımı işletme maliyetini artırmaktadır.

3.4.1. Alüminyum sülfat çöktürmesi

Alüminyum sülfat kirli, beyaz-gri kristaller şeklindedir. İri parçalar halinde pirinç büyüklüğünde daha ince taneler halinde veya toz halinde satılmaktadır. İçinde % 17 oranında $Al_2(SO_4)_3$ vardır. Bu, asit bir tuzdur ve madenlerin çoğu ile bazı beton çeşitlerine korozif etki yapar. 100 kısım 0 °C suda 86,9 kısım alüminyum sülfat erir. Alüminyum sülfatın suda pıhtılaşma yapabilmesi suyun alkalinitesiyle doğrudan orantılıdır. Suyun alkalinitesi düşük olursa beklenenden daha az bir pıhtılaşma gerçekleşir. Eğer alkalinite düşükse böyle durumlarda alkaliniteyi yükseltmek için CaO veya soda ilave edilir (Kaptan, 2002).

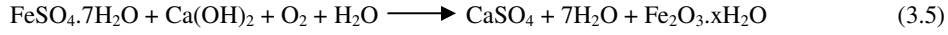


3.4.2. Demir sülfat çöktürmesi

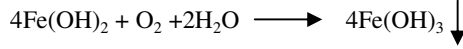
Demir sülfat yaklaşık $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ şeklinde, kolayca eriyebilen yeşil bir kristaldir. Demir sülfat asidik bir tuzdur. Suların alkaliniteleri ve pH dereceleri, pıhtı oluşumunu meydana getirmek üzere demir sülfat ile reaksiyona girebilmeleri için çok düşüktür. Zira reaksiyonlarda aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi suda eriyik halde mevcut olan oksijen tarafından sağlanacak oksidasyon işlemi meydana gelmez. Böylece koagülasyonu sağlamak üzere suya kireç ilave ederek, bikarbonat alkaliliği karbonat alkaliliğine çevrilir ve alkalilik yükseltilir (Duran, 1997)



Suda mevcut eriyik oksijenle fazla $Ca(OH)_2$ in etkisi altında, demir hidroksit pıhtılaşarak polimerize olur ve hidrodemiroksit meydana gelir.

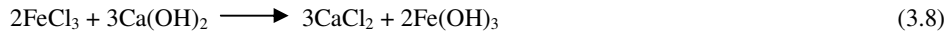
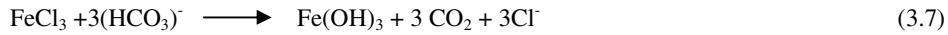


Şayet pH, ilave edilen kireç etkisi ile 9,5'un üstüne çıkarsa demir sülfat sudaki eriyik oksijen ile oksitlenerek aşağıdaki reaksiyonu verir (Kaptan, 2002).



3.4.3. Demir klorür çöktürmesi

Demir klorür suya eklendiği zaman aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



Demir hidroksit polimerize olarak hidrodemiroksit floklarını meydana getirir. Bu floklar alümandan daha ağırdır ve daha kısa zamanda meydana gelir. Pıhtılaşan demir hidroksit iyi bir koagülant meydana getirir (Kaptan, 2002).

3.5. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanır. Bu proses indirgenme-yükseltgenme prosesi olarak da bilinir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüştürülmesidir (Arıcı, 2000).

Kimyasal oksidasyon istenmeyen kimyasal bileşiklerin ve beraberinde atıksuyun içerdiği rengin oksitlenerek azaltılması ve uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla ozon, klor veya hidrojen peroksitin kullanıldığı işlemleri kapsamaktadır (Tünay, 1996).

Kimyasal oksidasyon, genelde bir son arıtma olarak veya istenmeyen bileşiklerin azaltılarak daha sonraki arıtma işlemleri için kirlilik yükünün azaltılması için ön arıtma olarak uygulanmaktadır ve rengin yanında ilave organik madde giderimini de sağlamaktadır. Biyolojik arıtma uygulanmayan atıksulara biyolojik arıtma girişinde, kalıcı KOI ve renk giderimi için biyolojik arıtma çıkışında serbest veya bileşik haldeki elementlerin değerliklerinin yükseltgenme - indirgenme reaksiyonları kullanılmak suretiyle yaygın olarak kullanılan bir metottur (Dikmen, 1998).

Ozon

Ozon (O₃) oksijenin üç atomlu bir allotropu olup kendine has bir kokuya ve mavimsi renge sahiptir. Bazen "aktif" veya "atomik" oksijen olarak adlandırılır.

Ozon oldukça kuvvetli bir oksidan olup, oksidasyon etkisini



denklemini çerçevesinde gerçekleştirir. Ozon hidroksil radikalinden daha zayıf ve dolayısıyla seçici bir oksitleyicidir. Bu nedenle birçok oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesinde denenen ve tercih edilen bir oksitleyicidir (Rice, 1997).

Boyarmaddelerin ozonla oksidasyonu çok sayıda araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Boyalarda renk gideriminde alternatif kimyasal arıtımda en yaygın olarak ozonlama prosesi kullanılmaktadır. Bu proses sadece suda çözünebilen, hidrofilik yapılu tekstil boyalarının (reaktif, asit ve direkt boyalar) parçalanmasında etkili olmuştur (Lin and Liu, 1997; Arslan ve Balcıoğlu, 2000).

Bu çalışmalar genel olarak birçok boyar madde grubu ile denenmiş ancak sentetik numuneler, tek boyarmadde kullanılarak hazırlanmıştır (Carriere et al., 1993).

Tekstil endüstrisinde boyama prosesinde bir veya birden fazla boyarmaddenin bir arada kullanıldığı unutulmamalıdır (Ölmez ve diğ., 2002).

Çalışmalar genellikle azo boyar maddeler üzerine yoğunlaşmıştır. Shu ve Hang (1995) sekiz değişik azo boyanın ozonla dekompozisyonunu inceledikleri çalışmalarında boyaların ozonla oksidasyonunun pseudo birinci derece kinetiğine uyduğunu, giriş ozon konsantrasyonunun oksidasyon hızını çok az etkilediğini ifade etmişlerdir. Giriş boya konsantrasyonunun dekompozisyon süresini etkilediğini belirten araştırmacılar, ozonlanma sonrası oluşan ara ürünlerin biyolojik indirgenabilirliğinin arttığını da ifade etmişlerdir. Araştırmacılar pH'ın ozonla oksidasyon üzerine fazla bir etkisinin olmadığını ancak yüksek pH değerlerinde sıcaklığın artırılması ile reaksiyon hızının arttığını, bazik çözeltilerin oksidasyon hızının asit çözeltilere oranla daha büyük olduğunu yüksek boya konsantrasyonlarında ve bazik ortamda ozon tüketiminin asit ortama göre daha fazla olduğunu belirtmişlerdir (Ölmez, 1999).

Szpyrkowicz ve diğ. (2001), üç dispers boyanın karışımı sonucu elde edilen 1425 mg/l KOI'ye sahip sentetik atıksuya 0,5 g/l ozon dozu uyguladıklarında %90 renk giderimi elde ederken, KOI giderim verimini %10 bulmuşlardır.

Ozonla gerçekleşen reaksiyonlar oldukça hızlı olmasına rağmen maliyet yüksektir. Ayrıca pek çok boyar madde kükürt, klorür ve klor içerdiğinden dolayı parçalanma ürünleri bazen oldukça toksik olabilmektedir (Başbüyük ve diğ., 1998).

Oğuz ve diğ. (2004), Bomaplex Red C-RL tekstil boyasının 1000 ppm'lik çözeltisi ile yarı kesikli ozon reaktöründe sıcaklık, pH, ozon-hava karışımı debisi, elektrik potansiyeli gibi farklı parametreler kullanarak yaptıkları çalışmaların sonucunda KOI giderim verimini %53 olarak bulmuşlardır.

Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl^- 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.

Kapdaşlı ve diğ. (1995) tarafından yürütülen bir çalışmada, ham ve biyolojik arıtılmış atıksuların 500 – 2000 mg Cl_2 /lt değişen konsantrasyonlarda NaOCl ile işleme tabi tutulması halinde rengin tamamen giderildiği sonucunu elde etmişlerdir. 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. Son yıllarda alıcı ortamdaki olumsuz etkilerden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Hidrojen Peroksit (H₂O₂)

Hidrojen peroksit, suda çözünen ve sulu çözeltide oldukça kararlı olan bir bileşiktir. Ekonomiktir ve elde edilmesi kolaydır. Oksidasyon gücü oldukça yüksek olan hidrojen peroksitin asit ortamdaki reaksiyonu aşağıda verilmektedir (Arıcı, 2000).



Sudaki organik maddeleri oksitleyerek zarar vermeyecek hale dönüştürür. Hidrojen peroksit reaksiyona girdiğinde oluşan OH⁻ radikali aktif görev görür ve oksidasyon olayını gerçekleştirir (Arıcı, 2000).

Hidrojen peroksit, çeşitli organik maddelerin metal iyonları katalizliğinde oksidasyon için kullanılmaktadır (Soyhan, 1998).

Demir oksidasyonunda, klor gideriminde ve çeşitli organik maddelerin özellikle metal iyonları katalizi eşliğinde oksidasyonu için kullanılır (Tünay, 1996; Dikmen, 1998).

3.6. İleri Oksidasyon Prosesleri

Konvansiyonel kimyasal oksidasyon tekniklerinin kimyasal sınırlamaları, bir ışık kaynağının varlığında veya yokluğunda, güçlü oksidasyon elemanlarının (O₃, H₂O₂) ve/veya katalizörlerin (Fe, Mn, TiO₂) kullanıldığı, ileri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılan gelişmeler yoluyla aşılabılır. İleri oksidasyon prosesleri (AOPs) genellikle, ayrışmaya karşı dirençli ve tehlikeli kirleticileri içeren yeraltı suyu, yüzey suyu ve endüstriyel atksuları gidermek için çok güçlü ve seçici olmayan oksitleyici elemanların (hidroksil radikalleri) oluşumunu kapsar (Alaton ve diğ., 2001).

3.6.1. UV oksidasyon prosesleri

En yaygın kullanılan ticari UV prosesleri, H₂O₂ ve O₃ içeren klasik oksidantların UV ile fotokimyasal ayrışması sayesinde hidroksil radikallerinin üretimini kapsamaktadır.

Nowell ve Hoigne tarafından 1992 yılında UV radyasyonu kullanılarak klorun fotokimyasal ayrışması ile hidroksil radikallerinin oluşumu ticari bir amaç gözetilmeksizin incelenmiştir. Sadece UV radyasyonu ile gerçekleştirilen proseslerde pH için en uygun değer 7 (nötral) olması öngörülmektedir. Direkt foto-oksidasyon yönteminin ilk 15-30 dakikada daha etkili olduğu, daha sonraki sürelerde oksidasyon hızının azaldığı, ek olarak TOC giderimi gözlenmediği belirtilmektedir (Çatalkaya ve diğ., 2003).

UV/H₂O₂ Oksidasyonu

Bu yöntemde boya molekülleri, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülür. Parçalanma yüksek konsantrasyondaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir.

Aritmada sadece hidrojen peroksit kullanıldığında oksijenin dekompozisyonu problemlidir ve peroksit UV ile aktive edilebilmektedir. H_2O_2 – UV arıtma yöntemine etki eden faktörler; hidrojen peroksit konsantrasyonu, UV radyasyonunun şiddeti, pH, boya yapısı ve boya banyo dekompozisyonudur. Genellikle pH 7’de, dekolorizasyon daha iyidir. Yüksek radyasyon şiddetlerinde optimal hidrojen peroksit konsantrasyonu farklı boya sınıfları için değişmekte olup, eğer boya banyoları oksidasyon temsilcisi bulundurmuyorsa peroksidin oksidasyon potansiyeli de artacaktır (Slokar ve diğ., 1996).

H_2O_2 ’in UV ile uyarılması sonucu



hidroksil radikalleri oluşur (Benitez ve diğ., 1996).

Düşük basınç altında UV kaynağı olarak cıva ampulünün kullanımıyla, 254 nm’de tipik UV radyasyonu üretilmiştir. Ancak bu ışık kaynağı UV/ H_2O_2 prosesi için en iyi seçim olmayabilir çünkü, 254nm’de H_2O_2 ’in molar adsorbans katsayısı düşüktür ve yaklaşık 220nm’de mevcut H_2O_2 ’in UV radyasyonu maksimum adsorbans değerindedir (EPA,1998).

UV/ H_2O_2 prosesi etkili renk giderimi için asidik ortamlara ihtiyaç duymaktadır ve kullanılan hidrojen peroksit miktarının aşırı dozajı renk giderimini olumsuz etkilemektedir. Azbar ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmaya göre, polyester ve asetat elyaf boyalı atıksulara UV/ H_2O_2 oksidasyonu uygulanmış ve pH=3’de gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda %90 KOI ve %85’lik bir renk giderim verimine ulaşılmıştır. Ancak pigment boyalar için bu arıtma yöntemi uygun değildir. Çünkü bu boyalar film tabakası şeklindedir ve bunların giderilmesi oldukça güçtür (Üstün, 2003).

UV/TiO₂ Oksidasyonu

Çeşitli organik bileşiklerin heterojen fotokatalitik oksidasyonu ile ilgili yapılmış çok sayıda deneysel çalışma bulunmaktadır. Bazı çalışmalar reaksiyon hızındaki değişikliklerin ekstrem pH değerlerinde göz ardı edilebileceğini göstermektedir. Ancak pH değerlerinin adsorbsiyon ve fotokatalitik ayrışma etkinliği üzerine önemli bir etkisi bulunmaktadır. Bu etki, tüm yüzey yükünün güçlü bağıllığıyla ve çözelti pH’ına TiO₂ partiküllerinin adsorblayıcı özellikleri ile açıklanmaktadır. pH 4, 7, 9 ve 11’de gerçekleştirilen çeşitli adsorbsiyon testlerinde, anyonik reaktif boyaların, toz haldeki TiO₂ ile belirli bir reaksiyon süresi sonunda asidik pH’da iyi bir adsorbsiyon gerçekleştiği gösterilmiştir (Alaton ve diğ., 2001).

TiO₂ foto-oksidasyonu ile boyalı atıksuların biyolojik olarak ayrışabilirliğinin ve renk gideriminin artırabileceği belirlenmiş ve bu proses ile yaklaşık olarak %95’lik renk giderim verimi elde edilmiştir (Gülkaya, 2001).

Kuşvuran ve diğ. (2004), UV/TiO₂ tarafından Reactive Red 120 azo boyasının farklı pH’larda ve boyarmadde konsantrasyonlarında fotokatalitik bozunmasını inceledikleri bir seri

deneysel çalışma yürütmüşlerdir. 30 dakikalık illumination zamanında ve pH 3'te %90'lık maksimum bozunma gözlenmiştir.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda UV/TiO₂'nin atıksu arıtımı için O₂ bulunan ortamda kullanılabilceğini ve kompleks organik maddeler halinde makul sürelerde tatmin edici giderim sağlaması için H₂O₂ kullanımı gerekebileceğini, bunun dozunun da bir optimumda tutulması gerektiğini göstermektedir. Uygulamalarda atıksu içerisinde renk ve bulanıklık sorunları ile karşılaşılabilmesi söz konusu olabilmektedir (Tünay, 2002).

UV/O₃ Oksidasyonu

Ozon UV ışığını son derece hızlı absorbe eder ve UV verildiği anda suda ozon konsantrasyonu 0,2 mg/l'nin altına düşer. Absorpsiyonun maksimum olduğu dalga boyu düşük basınçlı civa buharlı lamba emisyonuna (253.7 nm) karşı gelir. 220 nm'nin altı ve 300 nm'nin üstünde pratik olarak absorpsiyon gerçekleşmez. Reaksiyon sonucunda oluşan hidroksil radikalleri organik maddelerle bilinen şekilde reaksiyon verirler. Aslında oluşan reaksiyonlar ozonun direkt reaksiyonu ile radikal reaksiyonlarının toplamıdır. Ancak radikal reaksiyonları yanında ozonun direkt reaksiyonları daha yavaş ve daha hızlıdır (Tünay, 2002).

Ozonun UV ($\lambda=254$) ile fotolizi;



olarak verilir. Hidrojen peroksitin fotolizi çok yavaştır. Reaksiyonlar esas olarak O₃ ile H₂O₂ arasında geçer (Tünay, 2002).

O₃/UV prosesi sonucunda oluşan hidroksil radikallerinin ürünleri ve arıtım sonucu çökelen madde miktarları çok fazla değildir. Bu oksidasyon sistemleri, ozon ve UV ışığının yüksek üretim maliyetleriyle birlikte çok fazla teknik uzmanlık gerektirmektedir (Gülkaya, 2001).

Azbar ve diğ. (2003), UV/O₃ sistemleri ile pH= 3-9 aralığında polyester ve elyaf boyalı atıksularla yürüttükleri deneysel çalışmalarda, pH=9 da optimum %94 KOI ve %93 renk giderim verimi elde etmişlerdir.

3.6.2. O₃/H₂O₂ Oksidasyonu

Hidrojen peroksit zayıf bir asittir. İyonlaşma reaksiyonu



$$K_a = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 2.24 \times 10^{-12} \quad (25 \text{ C}^\circ)$$

olarak verilir (Paillard ve diğ., 1988).

Ozon hem hidrojen peroksit ile hem de hidroperoksit iyonu ile reaksiyon verir. Ancak hidroperoksit ile olan reaksiyon, hidrojen peroksit ile olan reaksiyona göre çok hızlıdır. Bu nedenle hidrojen peroksit ile olan reaksiyon ihmal edilebilir. Hidroperoksit ile reaksiyon



şeklinde verilebilir. Reaksiyon hızı

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3][HO_2] \quad (3.15)$$

ifadesi ile belirlenir. $K_1 = (2.8 \pm 0.5)10^6 M^{-1}s^{-1}$ dir (25⁰ C). Reaksiyon hızı hidroperoksit (veya hidrojen peroksit), pH ve ozon konsantrasyonuna bağlıdır. Oluşan radikaller :



reaksiyonları ile hidroksil radikallerini verirler. Meydana gelen hidroksil radikali organik madde (M) ile reaksiyon verir. Buna paralel olarak ozon da M ile reaksiyon verir ve M oksidasyonu için hız,

$$\frac{d[M]}{dt} = k_{M,OH}[OH^{\bullet}] + k_{M,O_3}[O_3] \quad (3.18)$$

şeklinde ifade edilir. Ancak hidroksil radikali ile reaksiyon hızı ozonla reaksiyon hızından çok büyük olduğundan ozonla reaksiyon terimi ihmal edilir (Tünay, 2002).

Paillard ve diğ. (1988) oksalik asit kullanarak H_2O_2/O_3 sisteminde optimum koşulları araştırmış, çeşitli klorlu organik maddelerin oksidasyonunu incelemiştir.

Yelmez (2001) farklı H_2O_2 / O_3 (M/M) oranlarında yürüttüğü çalışmada artan oranlarda KOİ giderim veriminin arttığını belirtmiştir (Tünay, 2002).

3.6.3. Foto-Fenton Prosesi (UV/ H_2O_2/Fe^{+2} Prosesi)

Son yıllarda diğer ileri oksidasyon yöntemlerinden birisi olan, Foto-Fenton prosesi oldukça önem kazanmıştır. Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları, Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir (Alaton ve Gürses, 2004).

Foto-Fenton prosesinin esası, Fe^{+2} ve H_2O_2 'in reaksiyona girmesi sonucu, hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. UV radyasyonu ile gerçekleşen Foto-Fenton prosesinin reaksiyonu ise şöyledir;



Sonuç olarak, Foto-Fenton prosesinde hidroksil radikallerinin daha fazla oluşması nedeni ile gerekli olan reaksiyon süresi daha kısa olup, reaksiyon koşullarının optimize edilebilmesi daha da kısalmaktadır (Çatalakaya ve diğ., 2003).

Foto-Fenton prosesi ile tehlikeli ve toksik madde içeren atıksuların, optimum reaksiyon koşullarının (pH, hidrojen peroksit konsantrasyonu ve demir konsantrasyonu gibi) sağlanması durumunda, kısa sürelerde etkili bir şekilde artırılacağı düşünülmektedir. Ayrıca ileri oksidasyon proseslerinin, biyolojik arıtma ünitelerine ön arıtma olarak entegre edilmesi ile, biyolojik arıtma ünitelerinin stabilitesi artırılabilir ve özellikle toksik endüstriyel atıksuların giderme verimliliklerinin iyileştirilmesi mümkün olabilmektedir (Çatalakaya ve diğ., 2003).

Balcıoğlu ve diğ. (2000), UV destekli fotokatalitik metodunu 75 mg/l RB5 çözeltilisinin rengini gidermek için uygulamışlar ve pH 3, 0.5 mM FeSO₄ ve 5 mM H₂O₂ konsantrasyonunda %97 KOI giderimi elde etmişlerdir.

Muruganandham ve Swaminathan (2004) tarafından yapılan çalışmada, Reaktif Orange 4 (RO4) reaktif azo boyası ile optimum koşullar altında gerçekleştirilen renksizleştirme çalışmalarında Foto-Fenton prosesinin Fenton prosesine göre daha etkili olduğu bulunmuştur.

3.6.4. Fenton Prosesi (FeSO₄/H₂O₂)

Fenton metodu, 1894 yılında H.J.H Fenton tarafından keşfedilmiştir. Fe(II) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) arasındaki birim reaksiyonu açıklamakta, zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin (OH[•]) meydana geldiğini belirtmektedir. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptirler. Hidrojen peroksit – ferro iyonu sistemi Fenton reaktifi olarak bilinmektedir. Çizelge 3.1’de çeşitli oksitleyici elemanların oksidasyon potansiyelleri verilmektedir.

Çizelge 3.1. Çeşitli oksitleyici elemanlarının oksidasyon potansiyelleri (Water Quality Association, Ozone Task Force, 1997)

Oksitleyici Eleman	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Hidroksil Radikali	2.84
Ozon	2.07
Hidrojen Peroksit	1.78
Hipoklorit	1.48
Klor	1.36
Hipobromit	1.33
Klorindioksit	0.95

* Klor (=1.00) baz alınarak hazırlanmıştır.

Son yıllarda atıksuların arıtımı için ilgi, Fenton prosesleri gibi fotokimyasal ileri oksidasyon yöntemleri üzerine odaklanmıştır. Fenton prosesi tekstil endüstrisi atıksularında renk giderimi amacıyla en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu proses oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin

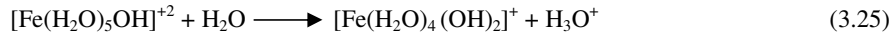
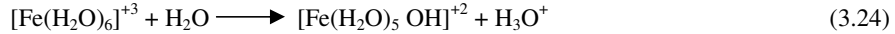
avantajlarını aynı anda içermektedir. Fenton oksidasyon prosesi 4 evrede meydana gelir. Bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon, koagülasyon ve çöktürmedir (Kuo, 1992).

Bu proste 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 istenmeyen kirletici madde tamamıyla giderilebilmektedir (Muruganandham ve Swaminathan, 2004).

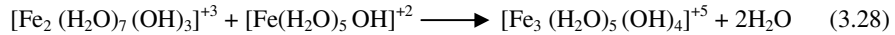
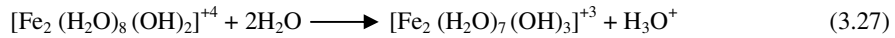
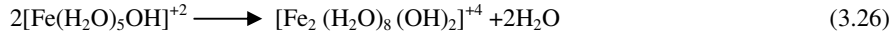
Hidrojen peroksit ve demir iyonları asidik ortamda daha karardır. Asidik koşullar altında, aşırı demir iyonlarının bulunduğu ve organik madde içeren sulu bir sisteme hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki redoks reaksiyonları meydana gelir (Walling and Kato, 1971).



Oluşan hidroksil radikali (OH^\cdot) RH gibi doymamış boya molekülünü parçalayarak boya molekülündeki kromofor veya kromojen yapıyı yok ederler. Böylece bu boyalar kimyasal olarak bozularak renksiz hale gelirler. Yukarıdaki redoks reaksiyonlarında oluşan demir iyonları hidroksil iyonlarıyla reaksiyona girerek demir hidroksi komplekslerini oluşturur ve aşağıdaki koagülasyon reaksiyonları meydana gelir (Kuo, 1992).



pH 3,5 – 7 aralığında yukarıdaki kompleksler oluşur.



Atıksuda geriye kalan rengi giderilmiş olan boya molekülleri yumaklaştırılarak çöktürülmektedir. Bu nedenle proses KOI'yi düşürerek oksidasyonun dezavantajını kapatır ve arıtma sonrasında çamur oluşumunu minimize ederek koagülasyonun etkisini arttırabilir (Kaptan, 2002).

Çizelge 3.2'de Fenton prosesinin avantaj ve dezavantajları verilmektedir.

Çizelge 3.2. Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları (Üstün, 2003).

Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım maliyeti düşük	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtma için zehirliliğin indirgenmesi	Çamur oluşumu ve bunun uzaklaştırılması masrafı
KOI azaltılması	Tuz oluşumu
Kısmi oksitlenme, toksik ve erimeyen bileşiklerin tamamıyla etkisizleştirilmesi	Uygun kimyasal reaksiyon ortamlarının sürdürülmesinin güçlüğü
Uygulanması kolay olan proses	Köpüklenme
Hidrolik bekleme süresi az	Demir katalizörler hidroksil lekeleri meydana getirmektedir.

Günümüzde kullanılmakta olan birçok metot tek başına rengin giderilmesinde etkili olamamaktadır. Örneğin, koagülasyon prosesi, dispers boyar maddelerden kaynaklanan rengin giderilmesinde etkilidir, ancak suda çözünebilen boyar madde türlerinde aynı verimi elde edememektedir. Koagülasyon prosesi sırasında çok büyük miktarda çamur oluşmakta (Fenton çamuru) ve arıtma maliyetini arttırmaktadır. Sonuç olarak bu metodun boya atıksularının hepsini etkili bir şekilde renksizleştirilmesi ve ekolojik bakımdan güvenli olması beklenmektedir. Bunun yanı sıra, hidrojen peroksit boyama işleminde sık kullanılan bir ön işlem kimyasal maddesidir, bu nedenle bu metodun atıksu arıtımında diğerlerine göre ekonomik bakımdan daha etkili bir metot olması beklenmektedir (Kuo, 1992).

Fenton reaksiyonu genellikle dizi şeklinde ilerlemekte ve genelde aşağıdaki şekilde uygulanmaktadır.

- Başlangıçta asidik koşullar sağlanır, pH değeri asitle 2-4 aralığına getirilir
- Demir (II) tuzu eklenir.
- Daha sonra hidrojen peroksit ilave edilir ve hidroksil radikalleri oluşur.
- Reaksiyon (Oksidasyonla organik kimyasallar daha hafif moleküllere dönüşür. Demir (II), demir (III)'e yükseltgenir).
- Kostik soda solüsyonu veya kireç sütü ile nötralizasyon sağlanır. pH 7-8 aralığına getirilir.
- Katıların ayrılması işlemi (1-1.5 saat bekletme süresi sonunda çökeltme gerçekleştirilir. Çökeltme sonucunda Fenton çamuru oluşur).

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 H₂O₂ ve 500 mg/l FeSO₄, 50 C° de pH < 3,5 olarak bulmuştur.

Lin ve Lo (1997) Fenton prosesini 0,2 g/l olarak hazırlanan polivinil alkol (PVA) ve direkt boya ya da polivinil alkol reaktif boya sentetik tekstil numunelerine uygulamışlar, iki basamaklı Fenton prosesinin tek basamaklı Fenton prosesine oranla KOI ve renk gideriminde daha başarılı olduğunu görmüşlerdir. Bu çalışmada optimum pH 3, optimum sıcaklık 30 C° olarak gözlenmiştir. FeSO₄/H₂O₂ oranının konsantrasyon bazında 400/1000 olması halinde %86'lık bir KOI giderimi elde edilmiştir.

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_4 ilavesiyle %83'lük KOI giderimi elde edilmiştir. Diğer taraftan 100 mg/l H_2O_2 ilavesiyle pH 4'de KOI giderimi %96'ya artmıştır.

Solozenko ve diğ. (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.

Park ve diğ. (1999) renkli atıksularda ön arıtma veya aktif çamur işlemlerinden sonra Fenton prosesi ile biyolojik olarak ayrışamayan organik maddelerin ve rengin giderilmesi üzerine çalışmışlardır. pH 3, sıcaklık $30\text{ }^\circ\text{C}$, karıştırma süresi 30 dakika ve 0,4 $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı için %58,9 KOI, %45,7 absorban giderimi elde etmişlerdir.

Szpyrkowicz ve diğ. (2001), ozon, hipoklorit, Fenton reaktifi ($\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2$) ve elektrokimyasal proseslerle dispers boyaların oksidasyonu ve yöntemlerin karşılaştırılması ile ilgili bir çalışma yürütmüşlerdir. Buna göre, hipoklorit oksidasyonu ile %35lik renk giderimi elde edilmiştir. 0,5 g/L ozon dozunda %90'a varan renk giderimi elde edilirken, %10 gibi düşük KOI giderim verimine ulaşılmıştır. Elektrokimyasal prosesler asidik pH'larda ve 40 dakikalık elektroliz süresinde %79 KOI ve %90 renk giderimi sağlamıştır. Optimum pH 3, hidrojen peroksit ve demir sülfat dozu 600 ve 500 mg/L olan Fenton prosesinde renksiz ve çıkış suyu KOI'si 100 mg/L'ye eşdeğer en iyi artım sonucuna ulaşılmıştır.

Kang ve diğ. (2002), PVA (polivinil alkol) ve R94H reaktif boyası içeren tekstil atıksuyunun Fenton prosesiyle ön-oksidasyonu ve koagülasyonu ile ilgili yaptıkları deneysel çalışmalarda; H_2O_2 ve Fe^{2+} 'nin düşük dozlarında 5 dakikalık reaksiyon süresinde %90 maksimum renk giderimine ulaşılmıştır. Rengin öncelikle Fenton prosesiyle, KOI'nin ise Fenton oksidasyonundan ziyade Fenton koagülasyonu ile giderildiği saptanmıştır. Fenton prosesi ve demir (III) koagülasyonu arasındaki giderim veriminin oranı 5,6 ve KOI giderimi için 1,2 dir.

Swaminathan ve diğ. (2003) ticari iki boya (Red M5B ve Blue MR) ve boya sentezinde kullanılan boya ara ürününün (H-asit) Fenton sistemi gibi ileri oksidasyon prosesi ile ayrıştırılması ve renksizleştirilmesi incelemiştir. Maksimum renk ve KOI giderimi $10 - 25\text{ mg/L Fe}^{+2}$, 400 - 500 mg/L H_2O_2 dozunda ve pH 3,0'da elde edilmiştir.

Meriç ve diğ. (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. 100 mg/L RB5 konsantrasyonu için optimum pH 3,0, sıcaklık $40\text{ }^\circ\text{C}$, FeSO_4 100 mg/L ve H_2O_2 400 mg/L konsantrasyonlarında %71 KOI ve %99 renk giderimi elde edilmiştir. 100 mg/L RB5'in 24 saatlik yeni doğmuş *Daphnia magna*'ya %100 toksisite etkisi olmuştur. 200 mg/L RB5 konsantrasyonunda pH 3, $40\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 0,05 $\text{FeSO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ molar oranında %84 KOI ve %99'dan fazla renk giderimine ulaşılmıştır.

Tekstil ve boyama proseslerinde yaygın olarak kullanılan dispers ve reaktif boyaların kimyasal koagülasyon ve Fenton oksidasyonu tarafından KOI ve renk giderimlerinin karşılaştırılması Kim ve diğ. (2004) tarafından yapılmıştır. Buna göre Fe^{+3} koagülasyonu ile birlikte Fenton oksidasyonu %90 KOI ve %99 boya giderimi sağlanmıştır. Reaktif boyalara kıyasla dispers boyaların

daha düşük çözünürlüğe, yüksek süspans katı madde konsantrasyonuna ve düşük $KOI_{\text{çöz}} / KOI_{\text{top}}$ oranına sahip olduğu, ilave edilen Fe^{+3} koagülant madde başına KOI ve renk gideriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden kimyasal koagülasyonla dispers boyalar reaktif boyalardan daha hızlı bir şekilde renksizleştirilir. Buna karşın reaktif boyalar yüksek çözünürlüğü, düşük süspans madde konsantrasyonu ve yüksek $KOI_{\text{çöz}} / KOI_{\text{top}}$ oranları nedeniyle dispers boyalara kıyasla Fenton oksidasyonuna daha kolay uygulanabilirliğe sahiptir.

Hsueh ve diğ. (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_2O_2 konsantrasyonu 200 ppm değerinde iken %28 - %37 arasında TOC giderimi elde etmişlerdir.

Fenton prosesi ile ilgili literatürde yapılan çalışmalardan bazıları Çizelge 3.3'de özetlenmektedir.

Çizelge 3.3. Literatürde Bulunan Fenton Proses Uygulamalarından Örnekler

	Çalışılan Boya	pH	T (°C)	Karıştırma süresi (dak)	$FeSO_4$	% KOI	% Renk
					H_2O_2		
Kuo (1992)	Reaktif boyalar	3.5	50	30	0.42	88	97
	Tekstil atıksuyu	3.5	50	30		90	97
Kang ve Chang (1997)	Tekstil ikincil arıtma çıkışı	3-5	-	30	1.0	78	94
Park ve diğ. (1999)	Reaktif Red	5	20	-	0.10	54.2	91.2
	Reaktif Yellow	4	20	-	0.08	52.6	18.1
	Tekstil endüstrisi çıkış suyu	3	20	-	0.40	58.9	45.7
Szpyrkowicz ve diğ. (2001)	Dispers Yellow Dispers Red Dispers Blue	3	-	-	550/600	85	100
Kang ve diğ. (2002)	R94H reaktif boya	4	-	5	25/100		95
Swaminathan ve diğ. (2003)	Red M5B, Blue MR azo boyları H-acid boya ara ürünü	3	-	120	$\frac{10-25}{400-500}$	78-82	-
Kim ve diğ. (2004)	Dispers Yellow 54 Dispers Blue 106	-	-	30	Molar oran 1 / 0,20 1 / 0,28	%48-56,2	83,3-85
	Reactive Yellow 84 Reactive Blue 49	-	-	30	1 / 0,37 1 / 0,20	% 70-80,3	92-95,8
Meriç ve diğ. (2004)	Reactive Black 5	3	40	20	100 / 400	71	99

3.6.4.1. Fenton prosesini etkileyen faktörler

Sıcaklık, pH, demir sülfat ve hidrojen peroksit miktarlarındaki değişiklikler Fenton prosesinin arıtma verimliliğini etkileyen parametrelerdir.

pH'nin Etkisi

Asidik koşullarda Fenton reaksiyonunun verimi daha yüksektir. pH değeri 3,5'tan düşük olduğu zaman, hidrojen peroksit ve Fe^{+2} daha kararlıdır. Diğer taraftan pH >4 olduğunda Fe^{+2} iyonları kararsızdır ve kolayca demir hidrokso kompleksleri üretmeye meyilli 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 hidrosil radikallerinin azalması nedeniyle sınırlanmaktadır (Muruganandham ve Swaminathan, 2004).

Sıcaklığın etkisi

Yüksek sıcaklıklarda renk giderimi düşük sıcaklıklara göre daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık hidrojen peroksidin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalmaktadır. Fenton prosesinde 30 C° veya 40 C° sıcaklık iyi bir seçimdir (Arıcı, 2000).

Demir sülfat miktarının etkisi

Demir sülfat miktarının artması veya azalması renk giderme veriminde etkilidir. Daha yüksek dozaj, daha iyi etki demektir. Demir sülfat dozunun artması, redoks reaksiyonlarının tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olmaktadır (Arıcı, 2000).

Hidrojen peroksit miktarının etkisi

Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında renk giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür. Artırılmış suda hidrojen peroksit kalması girişim yaparak KOI değerinin artmasına neden olmaktadır. Yüksek miktarlarda hidrojen peroksidin suda bulunması ise, yüksek KOI demektir (Arıcı, 2000).

3.7. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılmıyor olmaları, uygulamalarının sınırlı olmasına neden olmuştur (Kocaer ve Alkan, 2002).

Literatürde biyolojik arıtma esnasında renk giderimi konusunda yapılmış çalışmalar mevcuttur. Biyolojik arıtmadaki sınırlı renk giderimi temel olarak yumaklaştırma ve aktif çamurdaki katı maddelere adsorbsiyon ile gerçekleşir (Porter ve diğ., 1976).

Pagga ve Brown (1986) farklı tipteki 87 boyarmadde üzerinde yürüttükleri kısa süreli biyolojik parçalanma deneysel çalışmalarında, bu boyarmaddelerin biyolojik arıtmaya karşı dayanıklı olduğunu ve renk gideriminin adsorbsiyon mekanizması ile gerçekleştiğini bulmuşlardır. Grau (1991), biyolojik arıtmadaki kısmi renk gideriminin boyarmaddelerin aktif çamura adsorbsiyon ile gerçekleştiğini belirtmiştir (Ölmez ve diğ., 2002).

Genel olarak tekstil atıksularının arıtımında aktif çamur kullanılmakta olup, yakın bir zamana kadar tatmin edici boyutta çalışan bir biyolojik arıtma tesisi kurulamamış ve genel olarak aktif çamur sistemi uygulandığı içinde arıtmadan çıkan sular her zaman renkli olmaktadır. Bu konuyla, ilgili pek çok araştırma olmasına rağmen özellikle tekstil atıksularının sürekli değişen bileşiminden dolayı bakteriyi canlı tutmak zorlaşmaktadır. Halihazırdaki sistemler pratik olmaktan çok uzak olup uygulamalarında sorunlarla karşılaşmaktadır (Başbüyük ve diğ., 1998).

Biyolojik yöntemler hem maliyet hem de çevre açısından daha uygun arıtma teknikleri olarak karşımıza çıkmakta ancak boyaların kolay parçalanabilir olmamalarından dolayı arıtmadaki etkinlikleri düşük olmaktadır. Bu sebeple biyolojik arıtma uygun mikroorganizma türlerinin tespiti/izolasyonu ve bunları kullanan yeni arıtım süreçlerinin araştırılması son yıllarda büyük önem kazanmıştır (Acuner ve Dilek, 2002).

3.7.1. Aerobik yöntemler

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı, yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki bir çok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenilememekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda bazı mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir.

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksitatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlemeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarlarından geçişlerin zor olmasıdır. Azo, diazo ve reaktif boyarmadde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştirmediği belirlenmiştir. Atıksudaki azo boyarmaddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur sistemlerinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişler ve azo boyarmadde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamıştır (O'Neill ve diğ., 2000).

Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur. Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik

maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küflerin lignin, peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir. Ancak beyaz küflerin ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4,5 – 5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kocaer ve Alkan, 2002).

3.7.2. Anaerobik yöntemler

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler, karbonhidratlar, yağlar ve proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ana ürünlere dönüştürebilirler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbondioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünür reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtımın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleştirilmesi 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 taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağını indirgemektedir. Böylece anaerobik bağlanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağını kırmakta ve renk giderimi sağlamaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır (Robinson ve diğ., 2001).

Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmaktadır (Chinwetkitvanich ve diğ., 2000).

Sponza ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleştirilebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürlerine ve boya derişimine bağlı olarak %23 ile %78 arasında değişen KOI giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilebilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOI'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır.

Azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler genelde sitotoksik, mutojenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedir. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda

mineralize olabilmektedir. Böylece boyarmadde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

3.7.3. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal biyokütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi “biyosorpsiyon” olarak ifade edilebilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde atıksularının renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlelerin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmaların cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

3.8. Renk Giderimi Amacıyla Yapılan Çalışmalar

Su ve endüstriyel atıksuların rengi biyolojik ve kimyasal arıtma ile giderilebilmektedir. Biyolojik arıtma ve kimyasal metotlardan çöktürme, oksidasyon ve adsorpsiyon ile yapılmış pek çok çalışma mevcuttur.

Literatürden elde edilen bilgiler, biyolojik arıtmanın renk gidermede başarılı olmadığını göstermektedir. Little (1977), boyar maddelerin organizmalar için toksik olması sebebiyle, biyolojik arıtmanın renk gidermede etkili olmadığını belirtmiştir. Porter ve diğ., (1976) ve Grau (1991), biyolojik arıtmadaki rengin boyarmaddelerin aktif çamura adsorpsiyonu ile giderildiğini belirtmişlerdir. Pagga ve Brown (1986), boyarmaddelerin biyolojik arıtmaya dayanıklı olduğunu ve adsorpsiyon mekanizması ile renk giderildiğini bulmuşlardır. Sarıoğlu ve Claire (1998), biyolojik arıtma sistemlerinden yukarı akışlı çamur reaktörlerinde, anaerobik koşullar altında renk giderme çalışması yapmışlardır. Çalışmada boyanın granüler çamur yatağında adsorpsiyonu ve çamur yatağında bulunan bakteriler yardımıyla boyanın anaerobik olarak indirgenmesi sağlanmıştır. Adsorpsiyonun; adsorblyıcı (boya), adsorbantın (çamur) konsantrasyonu, sıcaklık ve pH ile değiştiğini ve birtakım dezavantajlara sahip olduğunu belirtmişlerdir. Biyolojik arıtmada yüksek verim elde edilememesinden dolayı, kimyasal arıtma daha fazla uygulanmaktadır. Yapılan çalışmalarda da daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Moyer (1974), boyahane atıksularında kloru gaz formda ve otomatik kontrollü bir şekilde sisteme vererek klorlama çalışması yapmıştır. Literatürde; toksisite ve atıksuda klorlu ürünlerin kalması sebebiyle klor ile oksidasyonunun önerilmediği belirtilmektedir.

Parkins (1980), ozonlama gibi oksidasyon proseslerinin, dispers boyalar hariç, diğer boyaların renginin giderilmesinde etkili olduğunu fakat KOI'yi iyi gideremediğini belirtmiştir. Snider ve diğ., (1974) bazı boyarmaddeleri içeren atıksuların renginin giderilmesinde ozon kullanarak iyi sonuçlar bulmuşlardır. Tzitzis ve diğ., (1994) ham ve kimyasal olarak çöktürülmüş atıksuya ozon uygulayarak ham atıksuda %50, kimyasal olarak çöktürülmüş atıksuda %90 verim elde etmişlerdir.

Porter (1976), aktif karbon adsorbantının çözümlenmeyen boyalar için uygun olmadığını belirtmiştir. Digiano (1975), aktif karbon adsorbsiyonu ile tekstil boyar maddelerinin renginin giderilmesi konusunda çalışmışlardır. Davis ve diğ., (1982) boya atıksularında aktif karbon kullanarak rengi tamamen gidermişler fakat fazla miktarda karbon dozu uygulanması gerektiğini bulmuşlardır. Koyugöle (1994), tekstil endüstrisi atıksularında adsorbsiyon yöntemini kullanarak renk giderme çalışması yapmışlardır. Adsorban tane boyutu, adsorbsiyon süresi, katı/sıvı oranının adsorbsiyon işlemini etkileyen parametreler olduğunu belirtmiştir.

Davis ve diğ., (1982) hidrojen peroksit ile tekstil atıksularını oksitlediklerinde, nötral pH değerlerinde rengin giderilmediğini ancak 24 saat sonunda, bazı koşullarda (pH = 12) yüksek verim saptamışlardır. Gregor (1995), tekstil atıksularında hidrojen peroksit kullanarak renk giderme çalışması yapmıştır. Kabdaşlı ve diğ., (1995) akrilik boyama atıksularında ham ve biyolojik arıtılmış atıksular için asit ve alkali pH değerlerinde hidrojen peroksit verimli olmadığını göstermişlerdir.

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. Demircanlı (1995), kireç (kalsiyum oksit), alüminyum sülfat ve kalsiyum hidroksit, demir (III) klorür ve kalsiyum hidroksit, demir (III) sülfat ve kalsiyum hidroksit, genleştirilmiş ve öğütülmüş perlit, modifiye perlit, pH değişimi, Fenton reaktifleri, hidrojen peroksit ve ultraviyole ışık kaynağı, Fenton reaktifleri ve ultraviyole ışık kaynağı ile renk giderme çalışmaları yapmıştır. Renksizleştirmede ultraviyole ışığın etkili olmadığı, Fenton reaktifleri ve kirecin etkili olduğu görülmüştür.

Stahr ve diğ., (1980) vat ve asit boyalarda alum ile kimyasal çöktürme sağlanarak renk giderme çalışması yapmışlardır. Alumun renk gidermede etkili olduğunu bulmuşlardır. Mehrota ve diğ., (1995) vat ve sülfür boya atıksularında koagülasyon ile renk giderme çalışması yapmışlardır. Vat boyalarda çok yüksek miktarda demir sülfat; sülfür boyalarda ise, bazı ortamda (pH=10) 1000 mg/L MgCO₃ kullanarak yüksek verimde rengin giderildiğini bulmuşlardır.

Ganjidoust ve diğ., (1995) renk adsorbsiyonu için çeşitli mineraller kullanarak, adsorbsiyonun asidik koşullarda ve düşük sıcaklıkta daha etkili olduğunu bulmuştur. Meyer ve diğ., (1992) çeşitli doğal adsorbantların tekstil atıksularındaki adsorbsiyon verimini değerlendirmişlerdir.

Tünay ve diğ., (1996) tekstil atıksularında renk gidermede kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorbsiyon yöntemlerini kullanmışlardır (Arıcı, 2000).

4. MATERYAL VE METOT

Deneysel çalışmalar, tekstil endüstrisinde kullanım alanı oldukça fazla olan ve polyester elyafı boyamada kullanılan iki farklı boya ile hazırlanmış sentetik boya çözeltileriyle gerçekleştirilmiştir. Dispers Yellow C-5G (CI Dispers Yellow 119) ve Kimsolene Rubine S-2GFL (CI Dispers Red 167) isimli ticari kalitede boyalar kullanılarak 1 gram boyarmadde 1 litre distile suda çözülerek sentetik boya çözeltileri hazırlanmıştır.

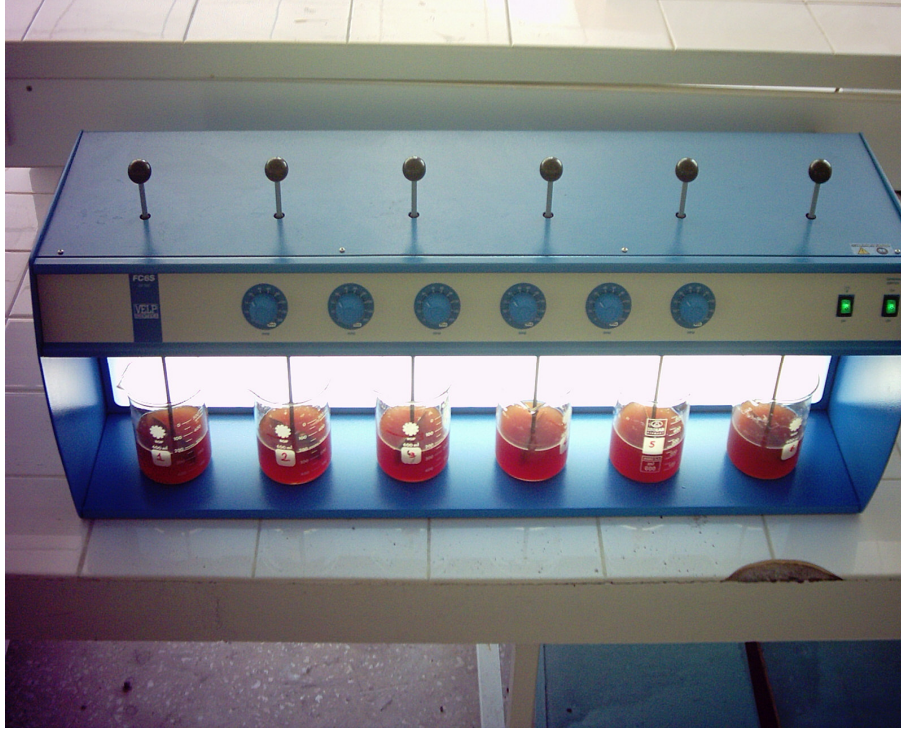
4.1. Deneylerin Yürütülmesi

4.1.1. Fenton prosesi

Bu çalışmada uygulanan Fenton prosesi Kuo'nun (1992) kullandığı prosesin modifiye edilmiş şeklidir. Deneyler, efektif hacmi 500 ml olan beherlere 250 ml hacminde sentetik boya numuneleri alınarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan Fenton proses prosedürü aşağıda verilmiştir:

- Fenton prosesi için en iyi koşullar $\text{pH} < 4$ civarında elde edildiğinden numunelere H_2SO_4 ve NaOH ilave edilerek pH ayarlaması yapılmıştır.
- pH değerini sabitlemek ve boya atıksuyunu simüle etmek için 5 g/L Na_2CO_3 ve 10 g/L Na_2SO_4 çözeltileri ilave edilmiştir.
- pH 'sı ayarlanan numuneye ilk aşamada Fe(II) tuzları ikinci aşamada hidrojen peroksite uygun dozları ilave edilmiştir.
- FeSO_4 ve H_2O_2 ilavesinden sonra numuneler Jar- test cihazında 120 dev/dak'da 2 dakika hızlı karıştırma (HK) ve 30 dev/dak'da 20 dakika yavaş karıştırma (YK) uygulanmıştır.
- Redoks reaksiyonlarının bitmesi için minimum 1,5 saat beklendikten sonra numunenin üst fazı alınarak pH 'sı sodyum hidroksit ile 7,5-8 aralığına getirilmiştir.
- 30 dakika daha bekletildikten sonra üst fazdan alınan yaklaşık 75 ml'lik numune 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendikten sonra renk ölçümü ve KOI deneyleri yapılmıştır.

Fenton prosesine ait deneysel çalışmalar Fenton prosesinin veriminde etkin rol oynayan 5 faktörün optimumunu bulacak şekilde dizayn edilmiştir. İlk bölümde FeSO_4 , H_2O_2 , sıcaklık, ve karıştırma süresi sabit tutularak optimum pH belirlenmiştir. En yüksek renk ve KOI giderimini veren pH değeri optimum pH olarak belirlenmiştir. İkinci safhada FeSO_4 'ın optimum konsantrasyonunu bulmak için proses verimine etki eden diğer faktörler sabit tutulmuştur. Bu işlem H_2O_2 , sıcaklık ve yavaş karıştırma süresinin optimumunun bulunması için sırayla etki eden faktörün dışındakilerin sabit tutulması yoluyla gerçekleştirilerek diğer faktörler için de optimum değerler belirlenmiştir. Şekil 4.1'de deneysel çalışmada kullanılan jar testi düzeneği verilmiştir.



Şekil 4.1. Deneysel Çalışmaların Gerçekleştirildiği Jar Testi Düzenegi

4.1.2. Kimyasal Çöktürme

Sentetik boya atıksularına 3 farklı koagülant (FeSO_4 , Alum, FeCl_3) ile kimyasal çöktürme deneyleri uygulanmıştır. Kimyasal çöktürme deneyleri efektif hacmi 500 ml olan beherlere 250 ml sentetik boya atıksuyu alınarak yapılmıştır.

FeSO_4 çöktürmesi için, pH 4 -10 arasında FeSO_4 'ün 25mg/L'den, 150 mg/l'ye artan konsantrasyonları kullanılmıştır. Alum çöktürmesi için pH değeri olarak 4 – 10 arası seçilmiş, 50-400 mg/l dozajı kullanılmıştır. FeCl_3 çöktürmesi için ise pH 4 - 10'da çalışılmış ve FeCl_3 'ün 10-150 mg/l arasında değişen konsantrasyonları uygulanmıştır.

Jar-test deneylerinde 2 dakika 120 dev/dak'lık hızlı ve 20 dakika 30 dev/dak'lık yavaş karıştırma işlemi uygulandıktan sonra atıksu 1 saat çökelmeye bırakılmış ve çökelme sonrasında üst fazdan alınan numunenin pH'sı 7,5 – 8 aralığına getirildikten sonra 10 dakika süre ile 4000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Daha sonra numunede renk ve KOI ölçülmüştür.

4.1.3. Renk Ölçümü

Almanya Tekstil Endüstrisi Deşarj Standartları esas alınarak 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında spektrofotometre ile renk ölçümü yapılmıştır. Buna göre 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında ölçülen absorbans değerlerinin sırasıyla 0,07/0,05/0,03'ten küçük olması istenmektedir. Bununla birlikte 100 mg/L boyarmaddesinin spektrofotometrede 400 – 700 nm arasındaki absorbans

taraması sonucu elde edilen maksimum dalga boyu da tayin edilerek renk ölçümü yapılmıştır. Ölçülen absorbands değerleri esas alınarak % renk giderimleri hesaplanmıştır.

4.2. Analitik Yöntemler

Deneysel çalışmada analizlenecek parametreler; pH, renk, KOI, AKM ve EC'dir. Renk spektrofotometre ile absorbands ölçümüne dayalı olarak yapılmıştır. Absorbans ölçümü için Novaspec II marka spektrofotometre kullanılmış boyaların maksimum dalga boyunda ve Almanya Tekstil Endüstrisi Deşarj Standartları esas alınarak 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında ölçümler yapılmıştır. KOI ve AKM deneyleri Standart Methods (1998)'e göre yapılmıştır. Tüm ölçümler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiş örnekler ile gerçekleştirilmiştir.

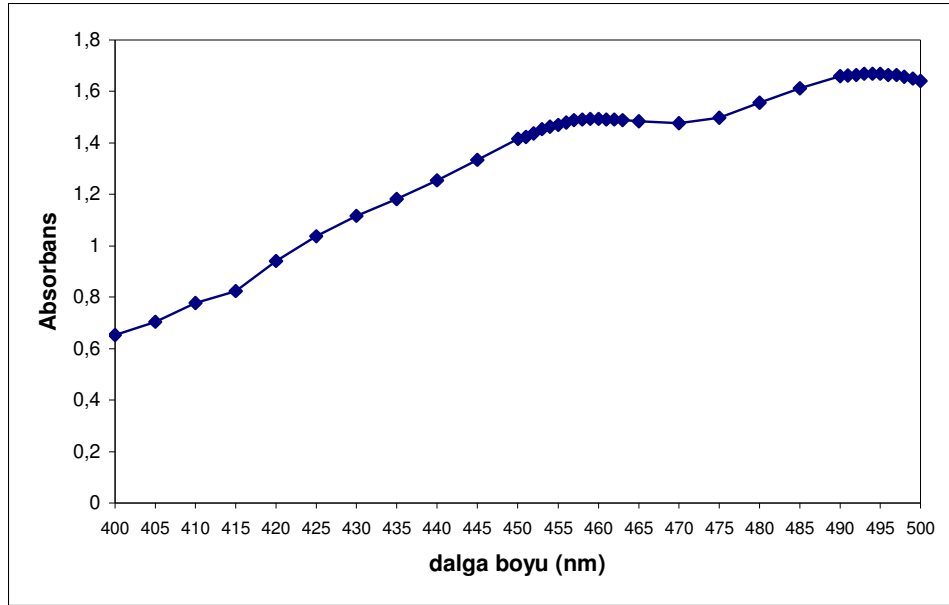
4.2.1. Kullanılan Alet ve Kimyasal Maddeler

- Jenway 3010 model dijital pH metre
- Sartorius marka hassas terazi
- Velp FC6S marka Jar testi cihazı
- Novaspec II marka spektrofotometre
- HACH marka EC metre
- VACUUBRAND marka vakum filtre
- Nüve NF 615 marka santrifüj
- HACH marka KOI ısıtıcısı
- %35'lik H₂O₂ (Merck)
- FeSO₄.7H₂O (Merck)
- 6N H₂SO₄ ve 1N H₂SO₄
- 6N NaOH ve 1N NaOH
- AgSO₄ (Merck)
- Hg₂SO₄ (Merck)
- Ferroin indikatörü
- K₂Cr₂O₇ (Merck)
- Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O (Demir Amonyum Sülfat) (Merck)
- Gümüş sülfatlı sülfürik asit çözeltisi
- Civa sülfatlı dikromat çözeltisi
- Sartorius AG marka filtre kağıdı
- Na₂SO₄
- Na₂CO₃

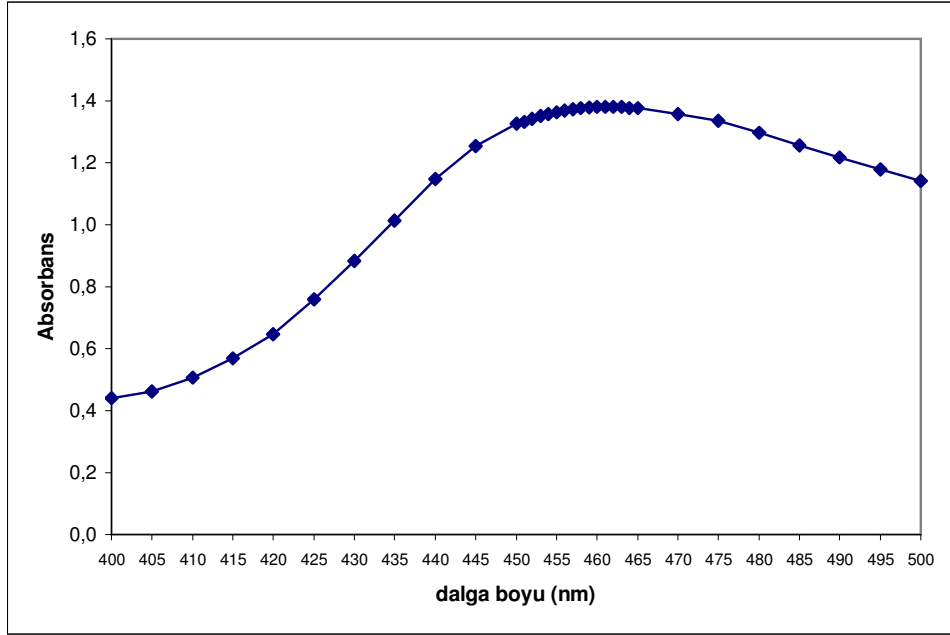
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

5.1. Sentetik Boya Çözeltilisinin Özellikleri

Sentetik boya olarak CI Dispers Yellow 119 (Y 119) ve CI Dispers Red 167 (R 167) kullanılmıştır. Sentetik boya renk ilişkisinin belirlenmesi için sentetik boyaların değişik konsantrasyonları hazırlanmıştır. Bu amaçla Y 119 ve R 167 boyalarının 100 mg/l konsantrasyonundaki çözeltilerinde 400-700 nm dalga boyları arasındaki maksimum absorbands taraması yapılmış ve Y 119 için maksimum dalga boyu 495 nm ve R 167 için maksimum absorbands 460 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 5.1 ve 5.2’de maksimum dalga boyu taraması verilmiştir.

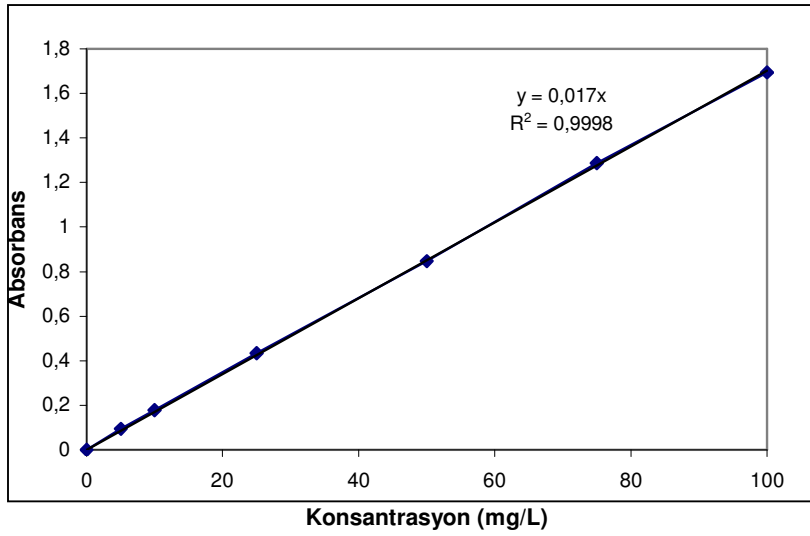


Şekil 5.1. Y 119’un maksimum dalga boyunun belirlenmesi

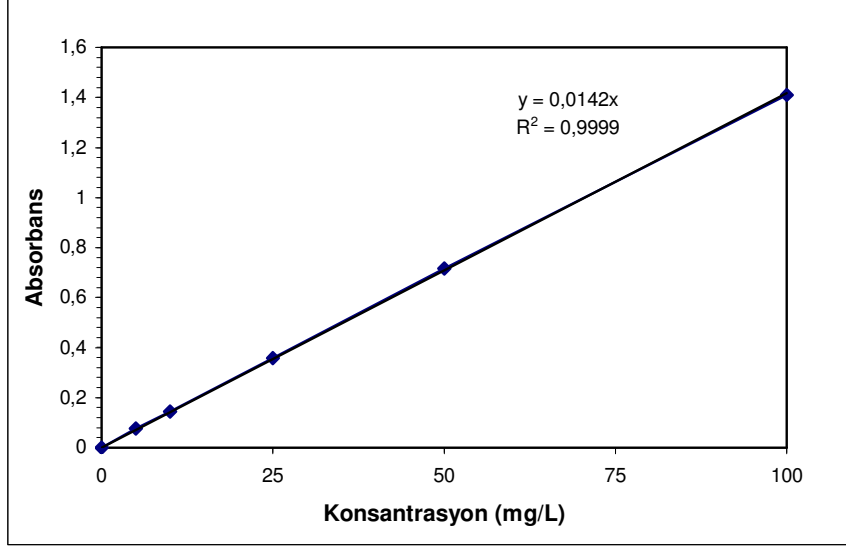


Şekil 5.2. R 167'nin maksimum dalga boyunun belirlenmesi

Boyaların maksimum dalga boyunda 5mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L ve 100 mg/L konsantrasyonlarında absorbans değerleri belirlenmiştir. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de boyarmadde konsantrasyonu ile absorbans arasında kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Böylece kalan rengin boyarmadde konsantrasyonu cinsinden ifade edilebilmesi sağlanmıştır.

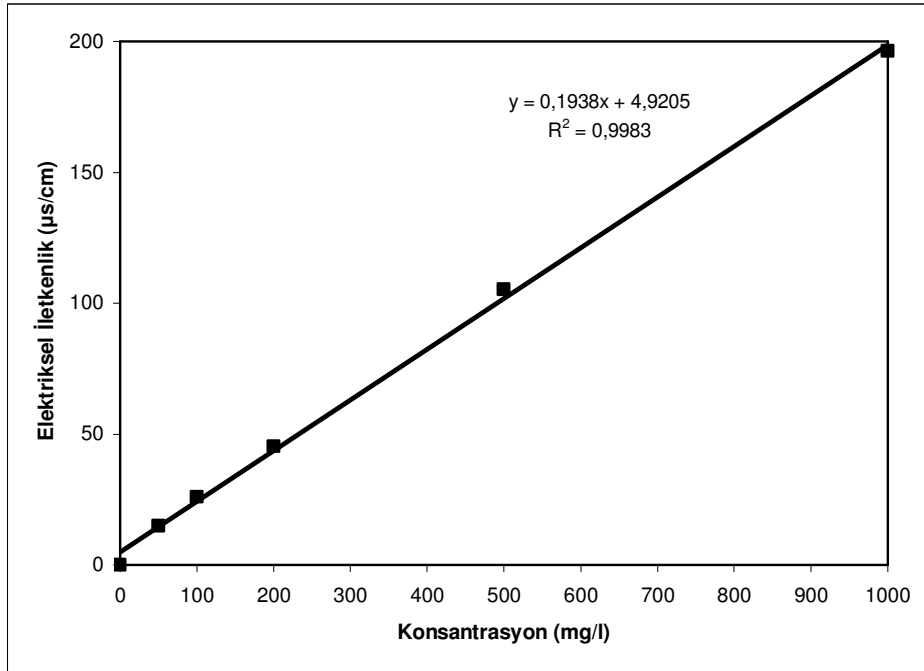


Şekil 5.3. Y 119 için absorbansın boyarmadde konsantrasyonuna bağlı değişimi (495 nm)

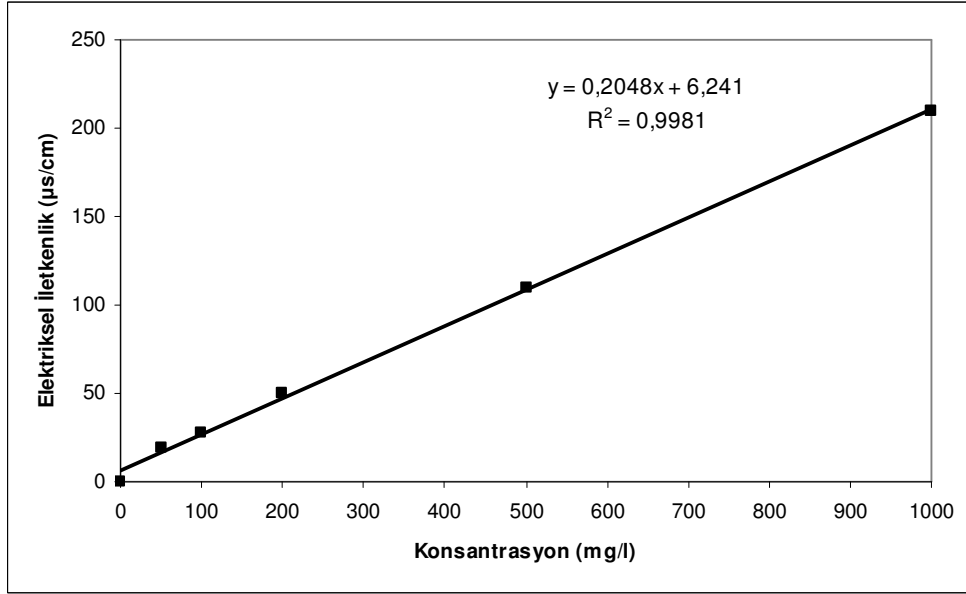


Şekil 5.4. R 167 için absorbansın boyarmadde konsantrasyonuna bağlı değişimi (460 nm)

Boya konsantrasyonu ile elektriksel iletkenlik ilişkisini açıklamak üzere 0–1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda sentetik numuneler hazırlanarak Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da verilen kalibrasyon eğrileri çıkarılmıştır.

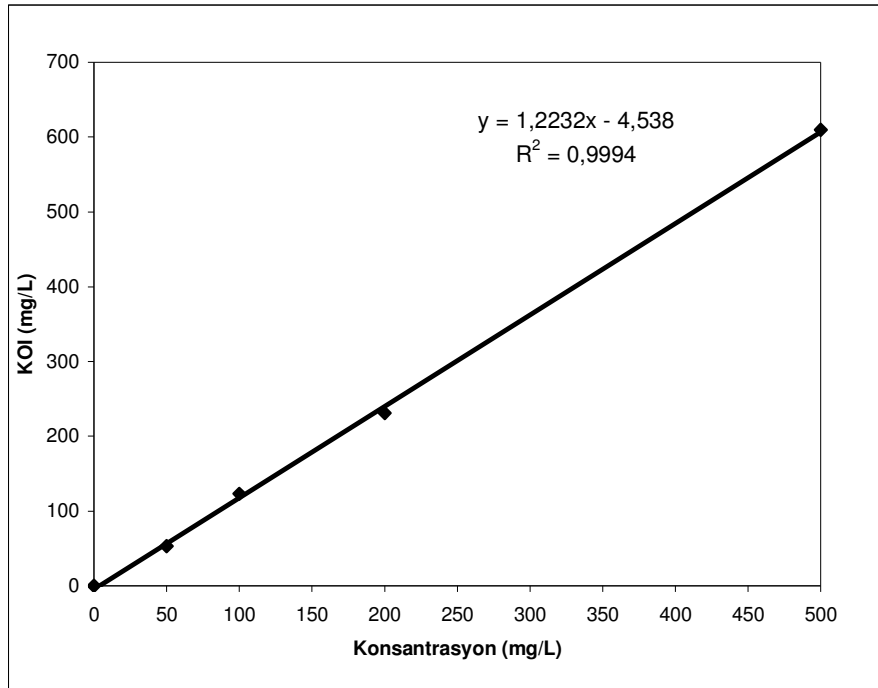


Şekil 5.5. Y 119'un boya konsantrasyonu - elektriksel iletkenlik ilişkisi

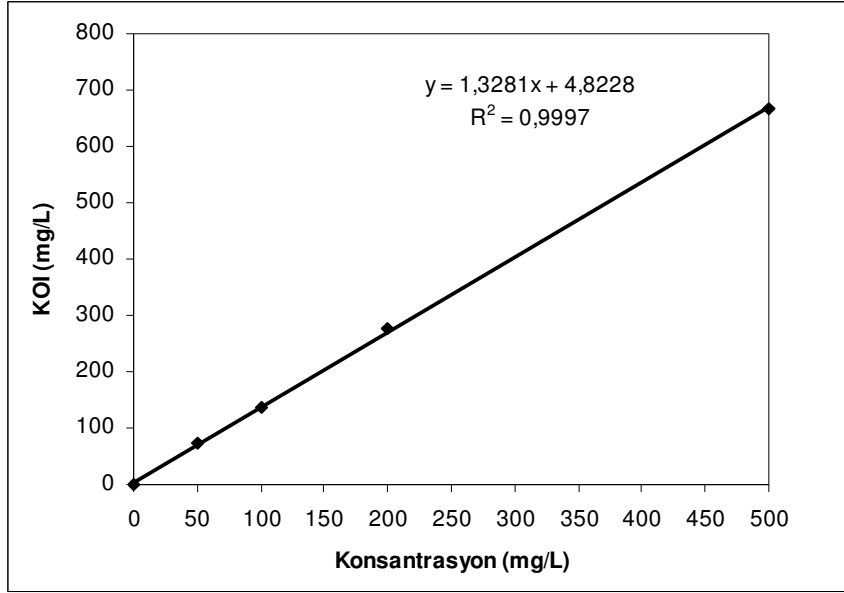


Şekil 5.6 R 167'nin boya konsantrasyonu - elektriksel iletkenlik ilişkisi

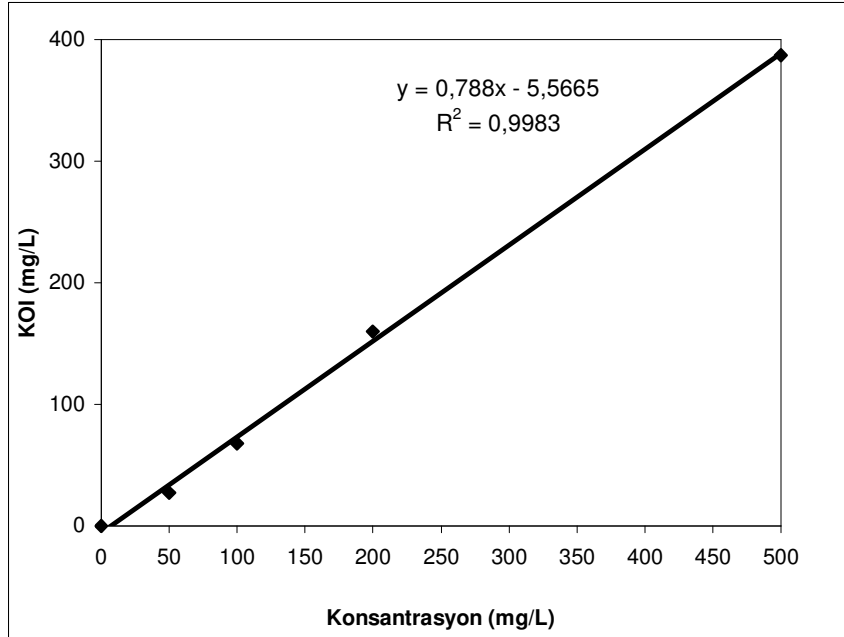
Y 119 ve R 167'nin KOI eşdeğerinin bulunması için 0–500 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda sentetik numuneler hazırlanarak kalibrasyon eğrileri çıkarılmıştır. Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de santrifüjlenmemiş örnekler için, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da santrifüjlenmiş örnekler için KOI eşdeğeri verilmiştir.



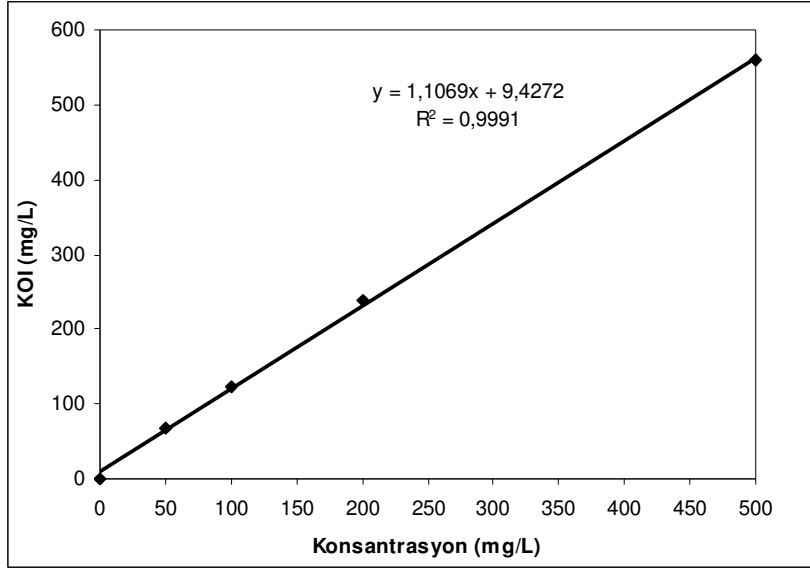
Şekil 5.7. Y 119'un santrifüjlenmemiş örneği için KOI eşdeğerinin belirlenmesi



Şekil 5.8. R 167'nin santrifüjlenmemiş örneği için KOI eşdeğerinin belirlenmesi



Şekil 5.9. Y 119'un santrifüjlenmiş örneği için KOI eşdeğerinin belirlenmesi



Şekil 5.10. R 167'nin santrifüjlenmiş örneği için KOI eşdeğerinin belirlenmesi

5.2. Kimyasal Arıtılabilirlik Sonuçları

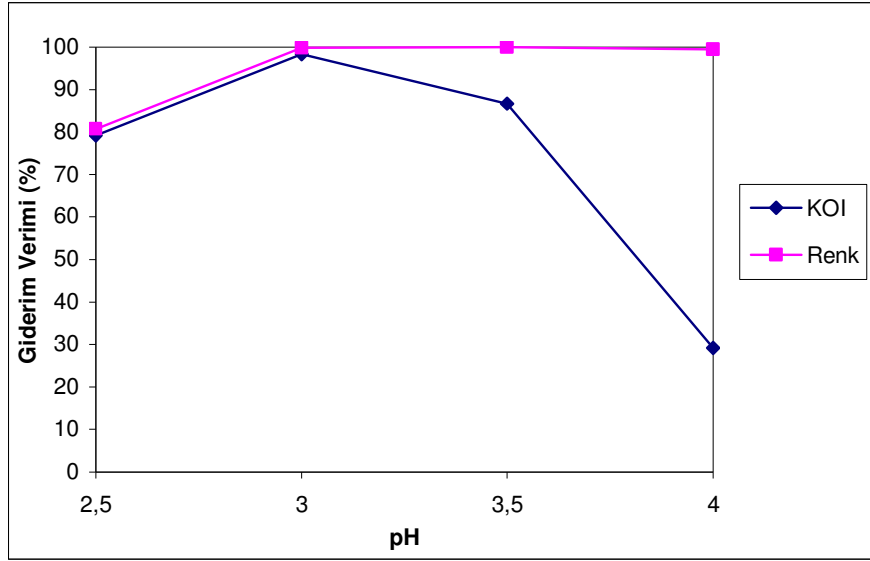
5.2.1. Fenton Prosesi

5.2.1.1. Dispers Yellow (Y 119) ile hazırlanan sentetik çözeltiliye uygulanan Fenton prosesi sonuçları

100 mg/L konsantrasyonundaki Y 119'un Fenton prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Optimum pH değerinin belirlenmesi için pH 2,5 – 4 aralığında, sabit Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonunda numunelere Fenton prosesi uygulanmıştır. Deney sonuçları ve numunelerde kalan boyarmadde konsantrasyonları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelge 5.1'den de görüleceği üzere renk > %99 ve KOI > %98 giderim verimine optimum pH 3 değerinde ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Dispersol Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi [Na₂CO₃ : 5 g/l, Na₂SO₄ : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, H₂O₂ Kons. : 100 mg/l, Fe⁺² Kons. : 50 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

pH	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	495 nm	525 nm	620 nm			
2,5	0,355	0,314	0,179	0,061	20,882	80,772	79,17
3,0	0,003	0,002	0,001	0,001	0,176	99,878	98,33
3,5	0,002	0,001	0,000	0,001	0,118	99,939	86,67
4,0	0,017	0,010	0,006	0,004	1,000	99,388	29,17

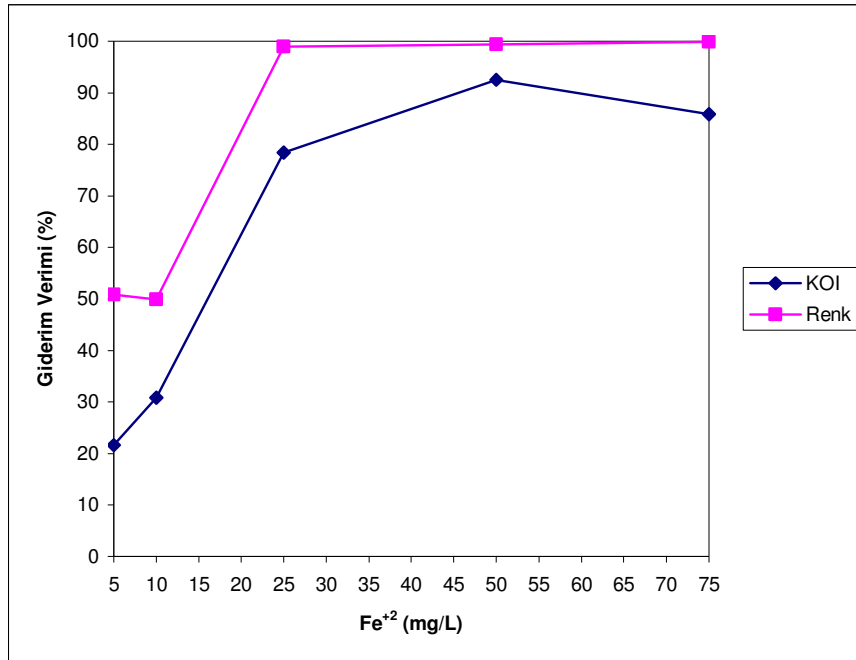


Şekil 5.11. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderim veriminin pH'ya bağlı değişimi

İkinci olarak Fenton prosesinde ilave edilecek optimum Fe⁺² dozajının belirlenmesi aşamasına geçilmiştir. Çizelge 5.1'de elde edilen optimum pH değerinde proses verimine etki eden faktörler sabit tutularak Fe⁺² konsantrasyonu 5 mg/L'den 75 mg/L'ye kadar artırılmıştır. Çizelge 5.2'de görüldüğü üzere pH 3 değerinde optimum 50 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda maksimum renk giderimi > %99 ve KOI giderimi > %92 olarak elde edilmiştir. Renk ve KOI giderim veriminin Fe⁺² konsantrasyonu ile değişimi Şekil 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderimi – Fe^{+2} konsantrasyonu ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, pH : 3, H_2O_2 Kons. : 100 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

Fe^{+2} (mg/l)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	495 nm	525 nm	620 nm			
5	0,593	0,812	0,461	0,169	47,765	50,818	21,67
10	0,624	0,828	0,481	0,187	48,706	49,849	30,83
25	0,034	0,018	0,007	0,003	1,059	98,910	78,33
50	0,021	0,009	0,005	0,001	0,529	99,455	92,50
75	0,003	0,002	0,001	0,001	0,118	99,879	85,83



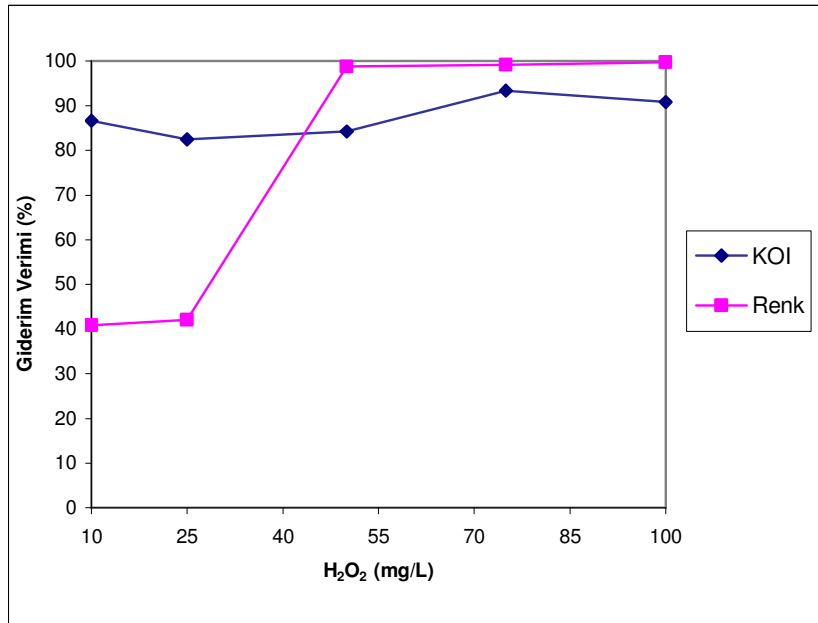
Şekil 5.12. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderim veriminin Fe^{+2} konsantrasyonu ile değişimi

Üçüncü olarak optimum H_2O_2 konsantrasyonunun belirlenmesi aşamasına geçilmiştir. Bunun için Çizelge 5.3'de verilen değerlerde H_2O_2 dışındaki faktörler sabit tutularak optimum H_2O_2 konsantrasyonu araştırılmıştır. Çizelge 5.3'den de görüldüğü gibi 75 mg/L H_2O_2 konsantrasyonunda %99'un üzerinde renk giderimine ulaşılmış ve H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça renk gideriminin arttığı

da gözlenmiştir. KOI giderimi 75 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %93'ün üzerinde maksimum seviyede elde edilmiştir. Renk ve KOI giderim veriminin H₂O₂ konsantrasyonu ile değişimi Şekil 5.13'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderimi - H₂O₂ konsantrasyonu ilişkisi [Na₂CO₃ : 5 g/l, Na₂ SO₄ : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, pH : 3, Fe⁺² Kons. : 50 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

H ₂ O ₂ (mg/l)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	495 nm	525 nm	620 nm			
10	0,677	0,919	0,556	0,220	54,059	40,824	86,67
25	0,676	0,899	0,541	0,206	52,882	42,112	82,50
50	0,040	0,019	0,009	0,000	1,118	98,777	84,17
75	0,030	0,012	0,005	0,000	0,706	99,227	93,33
100	0,014	0,004	0,000	0,000	0,235	99,742	90,83



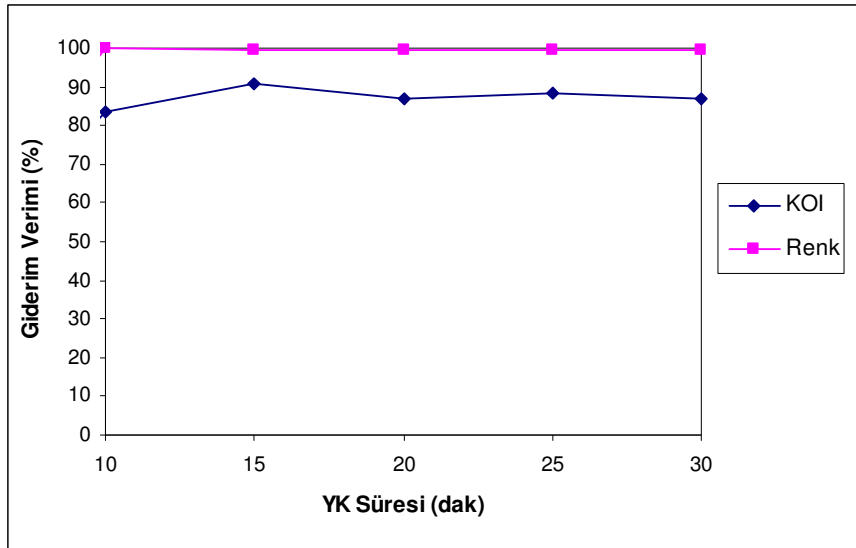
Şekil 5.13. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderim veriminin H₂O₂ konsantrasyonu ile değişimi

Fe^{+2} ve H_2O_2 'in optimum konsantrasyonları ile optimum pH belirlendikten sonra sıcaklık ve karıştırma süresinin optimumu için Fe^{+2} / H_2O_2 oranı 50/75 olarak sabit tutulmuştur.

Dördüncü olarak yavaş karıştırma süresi optimize edilmiştir. Yavaş karıştırma süresi 10 – 30 dakika arasında değiştirilmiş ve Çizelge 5.4'den de görüldüğü gibi bütün uygulanan sürelerde %99'un üzerinde bir renk giderimi sağlanırken en yüksek KOI giderimi > %90 ile 15. dakikada elde edilmiştir. Şekil 5.14'de KOI ve renk giderim veriminin yavaş karıştırma (YK) süresiyle değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.4. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderimi – YK süresi ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, Fe^{+2} Kons. : 50 mg/l, pH 3, H_2O_2 : 75 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.)]

YK (dak)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	495 nm	525 nm	620 nm			
10	0,007	0,003	0,003	0,001	0,176	99,807	83,33
15	0,016	0,007	0,008	0,002	0,412	99,549	90,83
20	0,014	0,009	0,006	0,005	0,529	99,420	86,67
25	0,013	0,007	0,005	0,001	0,412	99,549	88,33
30	0,012	0,006	0,003	0,001	0,353	99,614	86,67

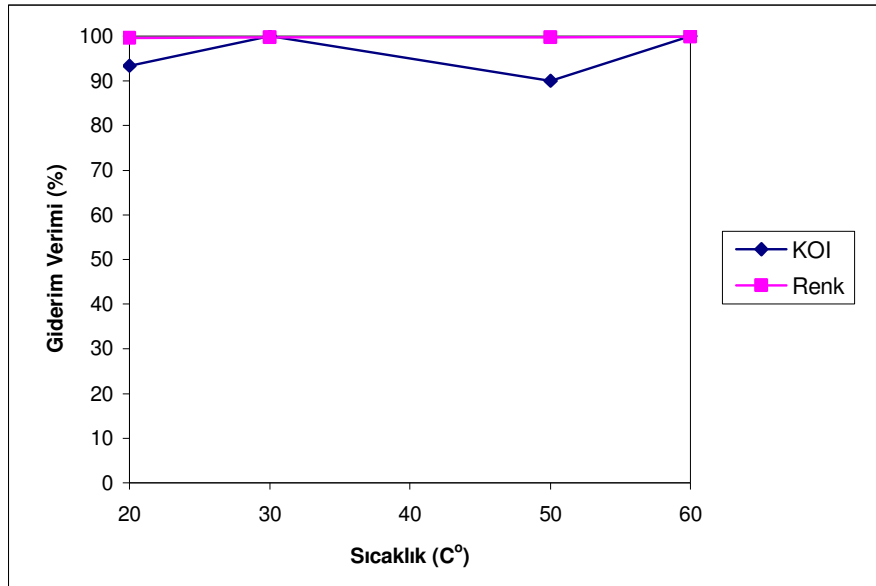


Şekil 5.14. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderim veriminin YK süresi ile değişimi

Son olarak optimum sıcaklık araştırmasına gidilmiştir. Optimum sıcaklığın belirlenmesi amacıyla numuneler ısıtıcı manyetik karıştırıcıda 20-60 C°'ye kadar ısıtılmış ve Jar Testi cihazında karıştırma işlemine geçilmiştir. Çizelge 5.5'den de görüldüğü gibi uygulanan tüm sıcaklıklarda % 99'un üzerinde renk giderim verimi elde edilmiştir. KOI giderimi bakımından ise en iyi verim > %98 ile 30 °C'de elde edilmiştir. Ancak maliyet açısından değerlendirildiğinde 20 ve 60 C° sıcaklık değerleri arasında renk ve KOI bakımından önemli bir fark olmaması nedeniyle 20 C° sıcaklık değerinin uygulanabileceği sonucuna varılmıştır. Renk ve KOI giderim veriminin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.15'de verilmiştir.

Çizelge.5.5. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderimi – sıcaklık ilişkisi [Na₂CO₃ : 5 g/l, Na₂ SO₄ : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, pH : 3, Fe⁺² Kons. : 50 mg/l, H₂O₂ : 75 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (15 dak.)]

Sıcaklık (C°)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	495 nm	525 nm	620 nm			
20	0,010	0,007	0,005	0,003	0,412	99,558	93,33
30	0,007	0,005	0,004	0,002	0,294	99,684	98,70
50	0,005	0,004	0,004	0,003	0,235	99,747	90,00
60	0,006	0,002	0,002	0,001	0,118	99,874	98,20



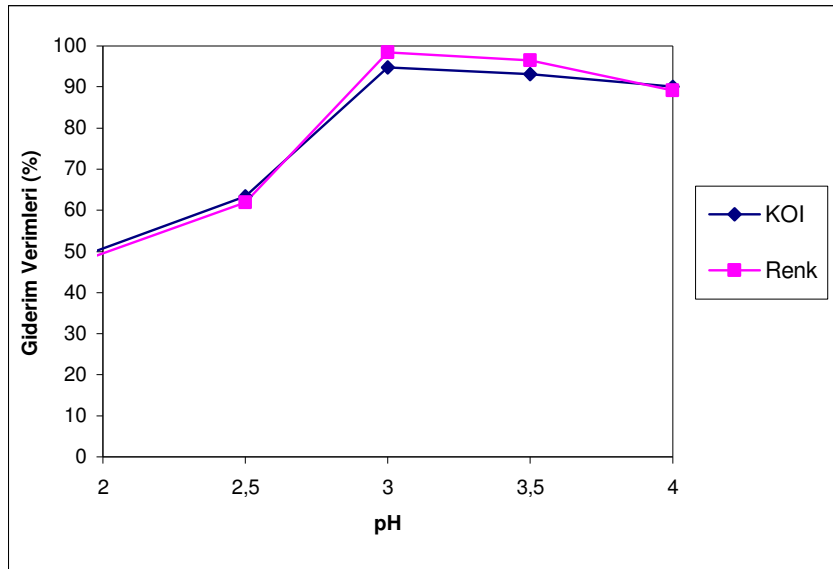
Şekil 5.15. Dispers Yellow (Y 119) için renk ve KOI giderim veriminin sıcaklıkla değişimi

5.2.1.2. Dispers Red (R 167) ile hazırlanan sentetik çözeltiye uygulanan Fenton prosesi sonuçları

R 167'nin 100 mg/l konsantrasyonunun Fenton prosesine göre arıtımı için Dispers Yellow Y 119 için uygulanan prosedürün aynısı takip edilmiştir. Optimum pH değerinin belirlenmesi için pH 2,5 – 4 aralığında, sabit Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında numunelere Fenton prosesi uygulanmıştır. Deneysel sonuçları ve numunelerde kalan boyarmadde konsantrasyonları Çizelge 5.6'da verilmiştir. Çizelge 5.6'dan da görüldüğü gibi renk > %98 ve KOI > %94 giderim verimlerine optimum pH 3'te ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.16'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, H_2O_2 : 100 mg/l, Fe^{+2} kons.: 50mg/l HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (15 dak.)]

pH	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	460 nm	525 nm	620 nm			
2,5	0,496	0,531	0,303	0,091	37,39	61,99	63,36
3	0,029	0,022	0,013	0,006	1,55	98,43	94,66
3,5	0,055	0,049	0,027	0,009	3,45	96,49	93,13
4	0,136	0,152	0,088	0,03	10,70	89,12	90,08

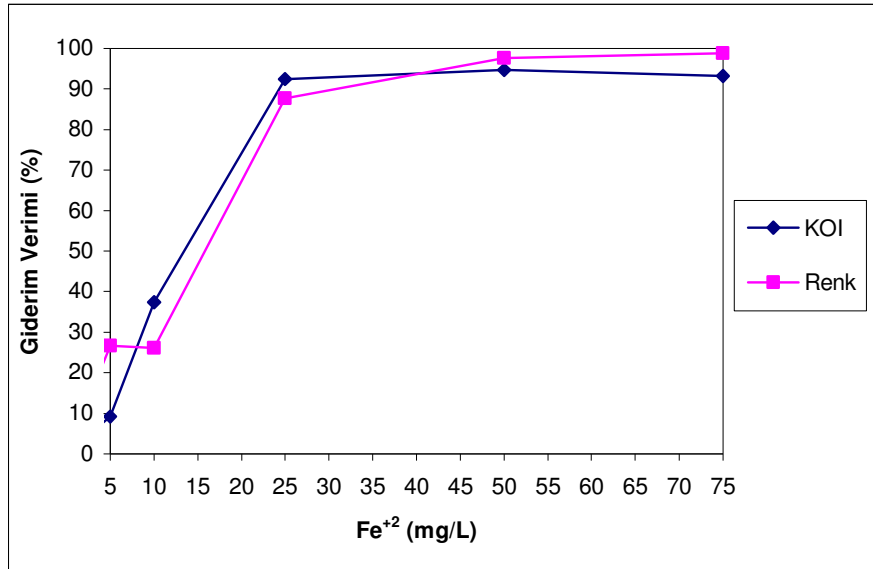


Şekil 5.16. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderim veriminin pH'ya bağlı değişimi

İkinci olarak ilave edilecek optimum Fe^{+2} dozajının belirlenmesi aşamasına geçilmiştir. Çizelge 5.6'dan elde edilen optimum pH'da proses verimine etki eden faktörler sabit tutularak Fe^{+2} konsantrasyonu 5 mg/l'den 75 mg/l'ye kadar arttırılmıştır. Çizelge 5.7'den de görüldüğü gibi renk > %97 ve KOI > %94 giderim verimlerine optimum 50 mg/l Fe^{+2} konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.17'de sunulmuştur.

Çizelge 5.7. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderimi – Fe^{+2} konsantrasyonu ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, H_2O_2 : 100 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (15 dak.)]

Fe^{+2} (mg/L)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	460 nm	525 nm	620 nm			
5	0,791	1,017	0,619	0,182	71,62	26,68	9,16
10	0,807	1,024	0,595	0,172	72,11	26,17	37,40
25	0,172	0,17	0,088	0,025	11,97	87,74	92,37
50	0,148	0,032	0,045	0,012	2,25	97,70	94,66
75	0,02	0,016	0,008	0,003	1,13	98,85	93,13

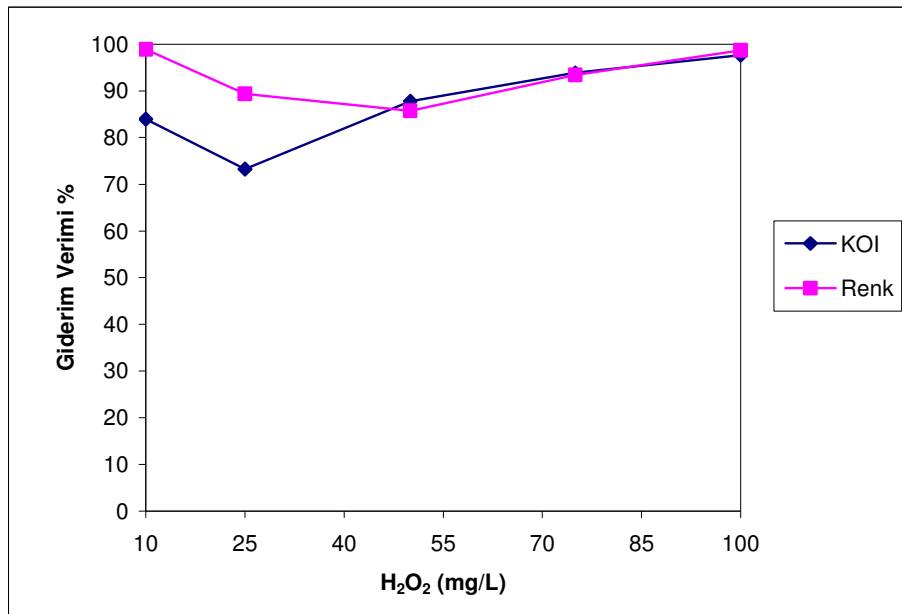


Şekil 5.17. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderim veriminin Fe^{+2} konsantrasyonu ile değişimi

H_2O_2 'nin optimizasyonunun belirlenmesi Fe^{+2} 'nin 50 mg/L konsantrasyonunda gerçekleştirilirken, H_2O_2 konsantrasyonu 10 mg/l'den 100 mg/l'ye kadar artırılmıştır. Çizelge 5.8'den de görüldüğü gibi renk > %98 ve KOI > % 97 giderim verimi optimum 100 mg/l H_2O_2 konsantrasyonunda elde edilmiştir. Şekil 5.18'de KOI ve renk giderim veriminin H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.8. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderimi – H_2O_2 konsantrasyonu ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, Fe^{+2} kons. : 50 mg/l, pH 3, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (15 dak.)]

H_2O_2 (mg/L)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	460 nm	525 nm	620 nm			
10	0,024	0,015	0,007	0,001	1,06	98,92	83,97
25	0,201	0,147	0,064	0,021	10,35	89,37	73,28
50	0,263	0,197	0,084	0,02	13,87	85,76	87,79
75	0,129	0,091	0,036	0,007	6,41	93,42	93,89
100	0,03	0,018	0,007	0,002	1,27	98,70	97,71

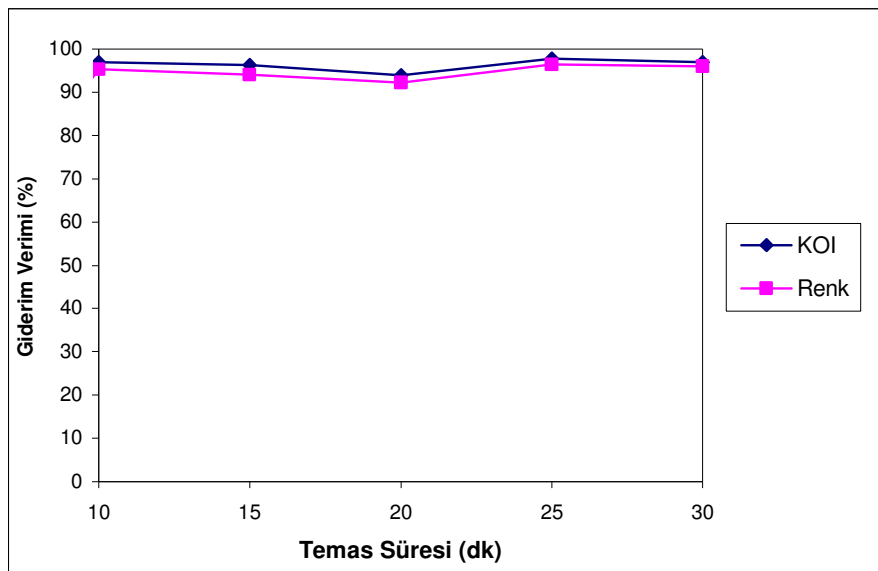


Şekil 5.18. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderim veriminin H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimi

H_2O_2 ve Fe^{+2} 'nin optimum konsantrasyonları belirlendikten sonra yavaş karıştırma süresinin optimizasyonu işlemine gidilmiştir. Yavaş karıştırma süresi 10 – 30 dakika arasında değiştirilmiş ve Çizelge 5.9'da da görüldüğü gibi 25. dakikada renk >%96 ve KOI > %97 giderim verimleri elde edilmiştir. Fakat maliyet açısından değerlendirildiğinde 10. dakika ile 25. dakika arasında renk ve KOI giderimi bakımından önemli bir fark bulunmadığı için 10 dakikalık yavaş karıştırma süresinin uygulanabileceği sonucuna varılmıştır. Şekil 5.19'da KOI ve renk giderim veriminin yavaş karıştırma (YK) süresiyle değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.9. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderimi – YK süresi ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, Fe^{+2} kons. : 50 mg/l, pH 3, H_2O_2 : 100 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (15 dak.)]

YK Süresi (dak)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	460 nm	525 nm	620 nm			
10	0,097	0,066	0,026	0,004	4,65	95,26	96,95
15	0,118	0,083	0,033	0,008	5,85	94,04	96,18
20	0,155	0,109	0,045	0,012	7,68	92,18	93,89
25	0,074	0,051	0,021	0,004	3,59	96,34	97,71
30	0,081	0,057	0,022	0,005	4,01	95,91	96,95

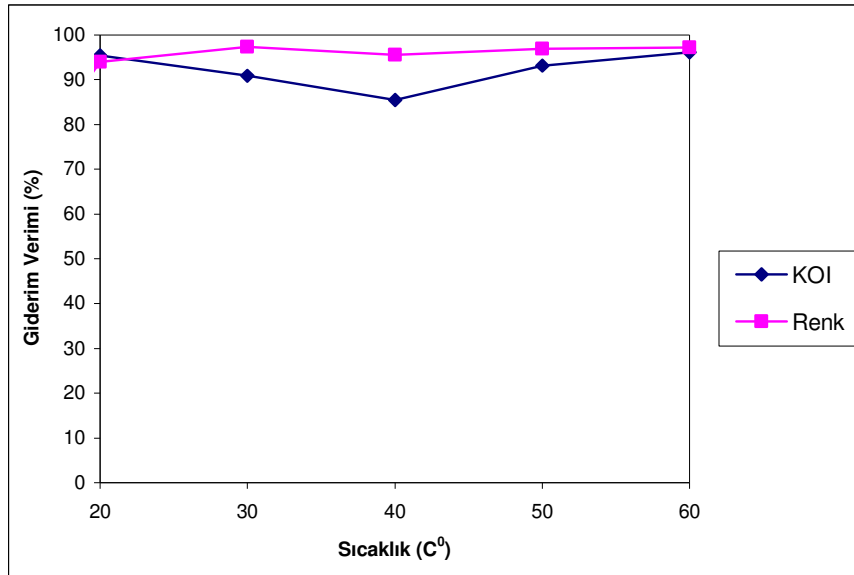


Şekil 5.19. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderim veriminin YK süresi ile değişimi

Optimum sıcaklık değerinin bulunması için numuneler ısıtılıcı manyetik karıştırıcıda 20-60C° sıcaklık değerlerine getirilmiş ve optimum Fe⁺²/H₂O₂ oranı 50/100 ve pH =3 koşulları esas alınmıştır. Sıcaklık 30 °C'dan 60 °C'ye kadar artırıldığında, Çizelge 5.10'dan da görüldüğü gibi uygulanan tüm sıcaklıklar için renk gideriminin %93'ün üzerinde olduğu belirlenmiştir. En yüksek KOI giderimi ise >%96 ile 60 °C'de gerçekleşmiştir. Maliyet açısından değerlendirildiğinde ise 20 C° sıcaklık değerinin renk ve KOI giderim verimi bakımından farklı olmaması nedeniyle uygulanabileceği sonucuna varılmıştır. Renk ve KOI giderimi veriminin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.20'de verilmiştir.

Çizelge 5.10. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderimi – sıcaklık ilişkisi [Na₂CO₃ : 5 g/l, Na₂ SO₄ : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, Fe⁺² kons. : 50 mg/l, pH 3, H₂O₂ : 100 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (25 dak.)]

Sıcaklık (°C)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	460 nm	525 nm	620 nm			
20	0,118	0,084	0,033	0,007	5,92	93,90	95,42
30	0,053	0,037	0,014	0	2,61	97,31	90,84
40	0,089	0,061	0,024	0,005	4,30	95,57	85,50
50	0,062	0,043	0,017	0,002	3,03	96,88	93,13
60	0,053	0,038	0,009	0,001	2,68	97,20	96,10



Şekil 5.20. Dispers Red (R 167) için renk ve KOI giderim veriminin sıcaklıkla değişimi

5.2.2. Kimyasal çöktürme

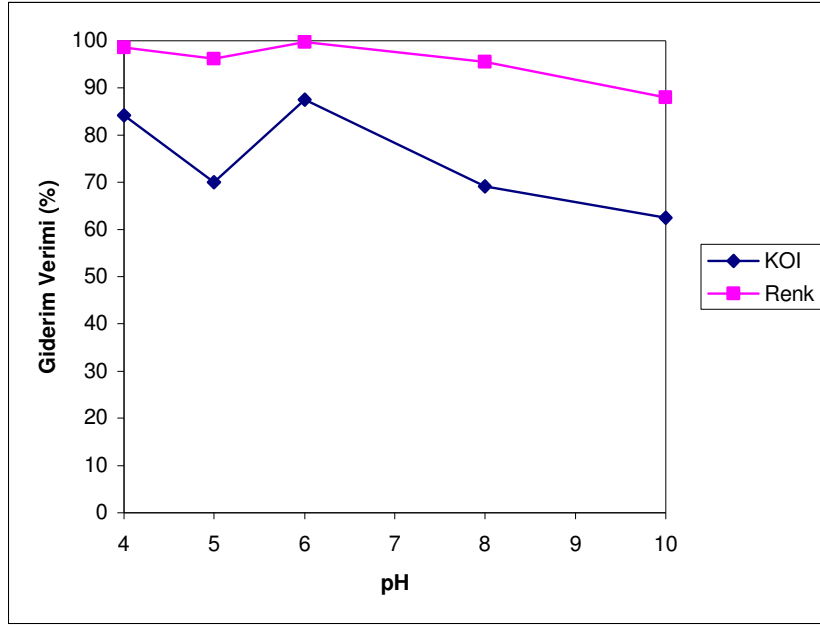
100 mg/L konsantrasyonunda Y119 ve R 167 boyarmaddeleriyle hazırlanan sentetik numunelere Fenton prosesine alternatif olarak $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ koagülant maddeleri kullanılarak kimyasal çöktürme denemeleri yapılmıştır. 120 rpm'de 2 dakika hızlı karıştırma, 30 rpm'de 20 dakika yavaş karıştırma ve 1 saat çöktürüldükten sonra üst sıvının pH'ı 7,5 – 8 aralığına getirilerek, 10 dakika 4000 rpm'de santrifüjlendikten sonra renk ve KOI ölçümleri yapılarak uygun pH ve koagülant dozu belirlenmiştir.

5.2.2.1. Dispers Yellow (Y 119)'un kimyasal çöktürme deney sonuçları

100 mg/L konsantrasyonunda hazırlanan Y 119 sentetik boya numunesi ile kimyasal çöktürme deneylerinin ilk aşaması $FeSO_4$ koagülantı kullanılarak yapılmıştır. Uygun pH değerinin belirlenmesi için pH 4 – 10 aralığında numunelere 75 mg/L sabit Fe^{+2} konsantrasyonu ilave edilmiştir. Çizelge 5.11'den de görüldüğü gibi optimum pH 6'da renk > %99 ve KOI > %97 giderim verimi elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.21'de sunulmuştur.

Çizelge 5.11. Dispers Yellow (Y 119) için $FeSO_4$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Fe^{+2} kons.: 75 mg/l, Boya Kons. : 100 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

pH	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	495 nm	525 nm	620 nm			
4	0,045	0,022	0,013	0,004	1,294	98,647	84,17
5	0,130	0,063	0,031	0,009	3,706	96,125	70,00
6	0,013	0,004	0,001	0,000	0,235	99,754	87,50
8	0,135	0,073	0,037	0,009	4,294	95,510	69,17
10	0,353	0,194	0,098	0,025	11,412	88,069	62,50

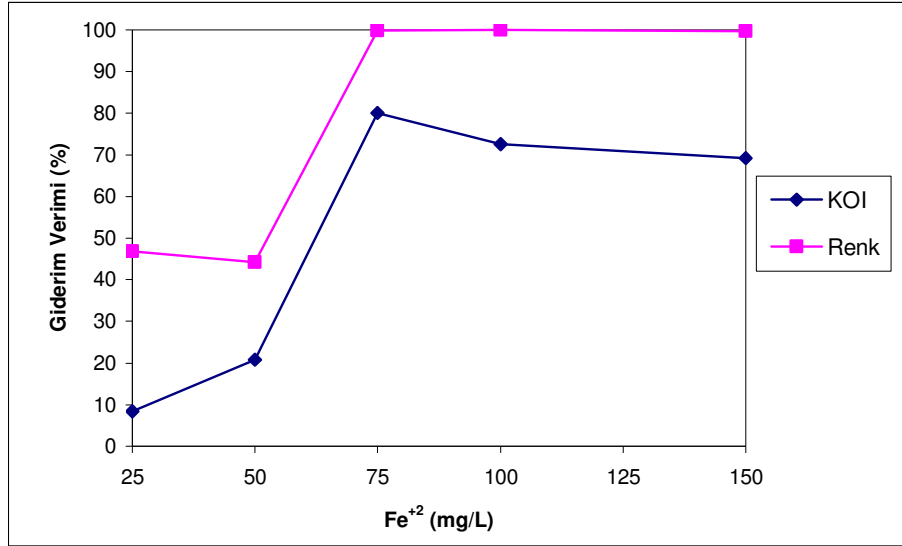


Şekil 5.21. Dispers Yellow (Y 119) için FeSO_4 çöktürmesi ile renk ve KOI giderimlerinin pH ile değişimi

FeSO_4 için optimum pH değeri belirlendikten sonra optimum FeSO_4 konsantrasyonunun belirlenmesi için 25 – 150 mg/L arasında değişen Fe^{+2} konsantrasyonlarında FeSO_4 ilave edilmiştir. Çizelge 5.12'den de görüldüğü gibi 75 mg/L Fe^{+2} dozunda ve pH 6'da KOI %80 ve renk > %99 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Şekil 5.22'de renk ve KOI gideriminin Fe^{+2} konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.12. Dispers Yellow (Y 119) için FeSO_4 çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – Fe^{+2} konsantrasyonu ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, pH 6, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

Fe^{+2} (mg/L)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	495 nm	525 nm	620 nm			
25	0,814	0,873	0,455	0,147	51,353	46,833	8,33
50	1,031	0,916	0,506	0,173	53,882	44,214	20,83
75	0,009	0,002	0,001	0,001	0,118	99,878	80,00
100	0,010	0,001	0,002	0,001	0,059	99,939	72,50
150	0,018	0,005	0,003	0,001	0,294	99,695	69,17

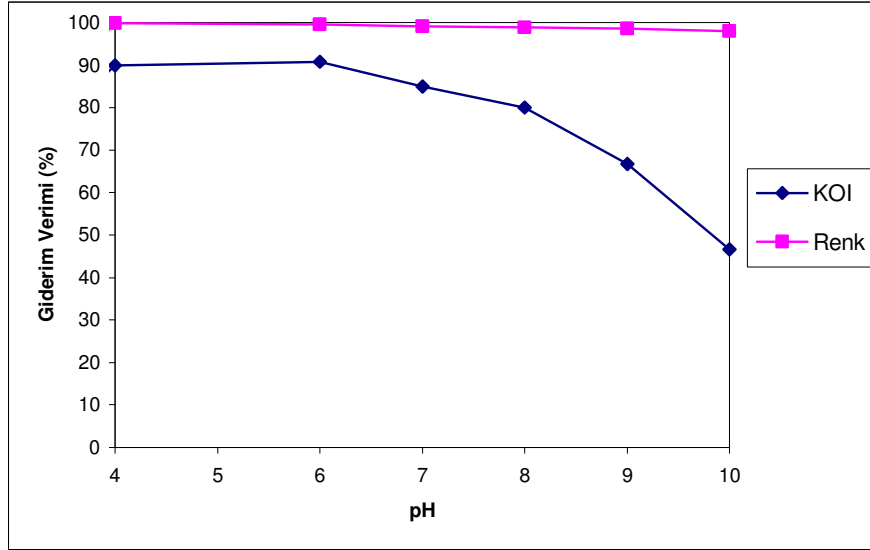


Şekil 5.22. Dispers Yellow (Y 119) için FeSO₄ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin Fe²⁺ konsantrasyonu ile değişimi

FeSO₄ çöktürmesinden sonra alternatif olarak FeCl₃ çöktürmesi uygulanmıştır. Uygun pH değerinin belirlenmesi için pH 4 – 10 aralığında numunelere Fe⁺³ cinsinden 100 mg/L sabit konsantrasyonda FeCl₃ koagülantı ilave edilmiştir. Çizelge 5.13’den de görüldüğü gibi optimum pH 6’da KOI > %90 ve renk > %99 giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 5.23’de FeCl₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.13. Dispers Yellow (Y 119) için FeCl₃ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi [Na₂CO₃ : 5 g/l, Na₂SO₄ : 10 g/l, Fe⁺³: 100 mg/L, Boya Kons. : 100 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

pH	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	495 nm	525 nm	620 nm			
4	0,015	0,002	0,001	0,001	0,118	99,876	90,00
6	0,022	0,008	0,008	0,005	0,471	99,505	90,83
7	0,029	0,014	0,011	0,008	0,824	99,133	85,00
8	0,035	0,019	0,015	0,010	1,118	98,824	80,00
9	0,041	0,022	0,015	0,010	1,294	98,638	66,67
10	0,071	0,032	0,019	0,010	1,882	98,019	46,67

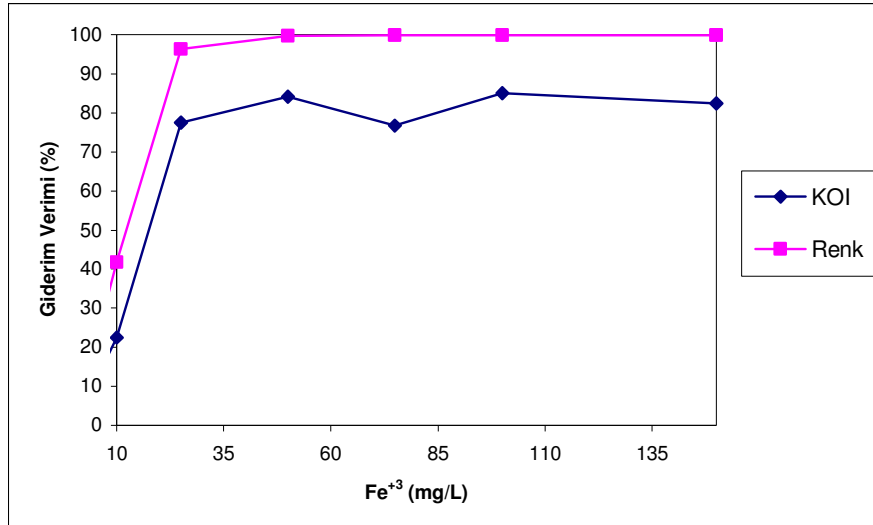


Şekil 5.23. Dispers Yellow (Y 119) için FeCl_3 çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi

FeCl_3 için optimum pH değeri belirlendikten sonra optimum FeCl_3 konsantrasyonunun belirlenmesi için 10 – 150 mg/L arasında değişen Fe^{+3} konsantrasyonlarında FeCl_3 ilave edilmiştir. Çizelge 5.14’de görüldüğü gibi 100 mg/L Fe^{+3} dozunda ve pH 6’da KOI %85 ve renk > %99 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Sonuçlar maliyet açısından değerlendirildiğinde 50 mg/l Fe^{+3} konsantrasyonunda %99,75 renk ve %84,17 KOI giderimine ulaşılacağı görülmektedir. Şekil 5.24’de renk ve KOI gideriminin Fe^{+3} konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.14. Dispers Yellow (Y 119) için FeCl_3 çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – Fe^{+3} konsantrasyonu ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, pH 6, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

Fe^{+3} (mg/L)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	495 nm	525 nm	620 nm			
10	0,708	0,944	0,567	0,216	55,529	41,728	22,50
25	0,069	0,060	0,038	0,014	3,529	96,296	77,50
50	0,010	0,004	0,002	0,002	0,235	99,753	84,17
75	0,010	0,002	0,002	0,001	0,118	99,877	76,67
100	0,010	0,002	0,001	0,002	0,118	99,877	85,00
150	0,010	0,003	0,002	0,000	0,176	99,815	82,50

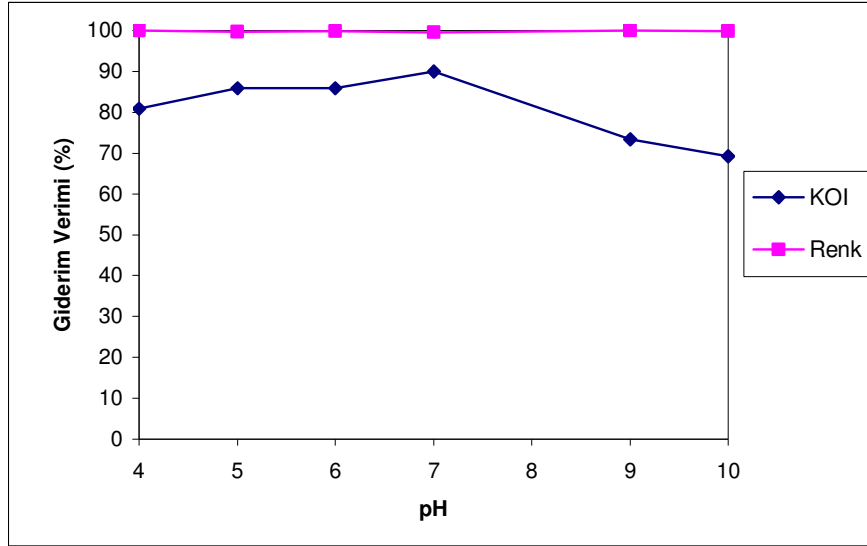


Şekil 5.24. Dispers Yellow (Y 119) için FeCl₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin Fe³⁺ konsantrasyonu ile değişimi

Y 119 boya numunesine son olarak Al₂(SO₄)₃ (Alum) çöktürmesi uygulanmıştır. Uygun pH değerinin belirlenmesi için pH 4 – 10 aralığında numunelere 300 mg/L sabit konsantrasyonda alum ilave edilmiştir. Çizelge 5.15’den de görüldüğü gibi optimum pH 7’de KOI > %90 ve renk > %99 giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 5.25’de Al₂(SO₄)₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.15. Dispers Yellow (Y 119) için Al₂(SO₄)₃ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi [Na₂CO₃ : 5 g/l, Na₂ SO₄ : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, Al₂(SO₄)₃ : 300 mg/L, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

pH	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	495 nm	525 nm	620 nm			
4	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	100,000	80,83
5	0,016	0,005	0,003	0,001	0,294	99,688	85,83
6	0,012	0,002	0,002	0,000	0,118	99,875	85,83
7	0,016	0,007	0,006	0,004	0,412	99,563	90,00
9	0,010	0,001	0,000	0,000	0,059	99,938	73,33
10	0,020	0,003	0,000	0,000	0,176	99,813	69,17

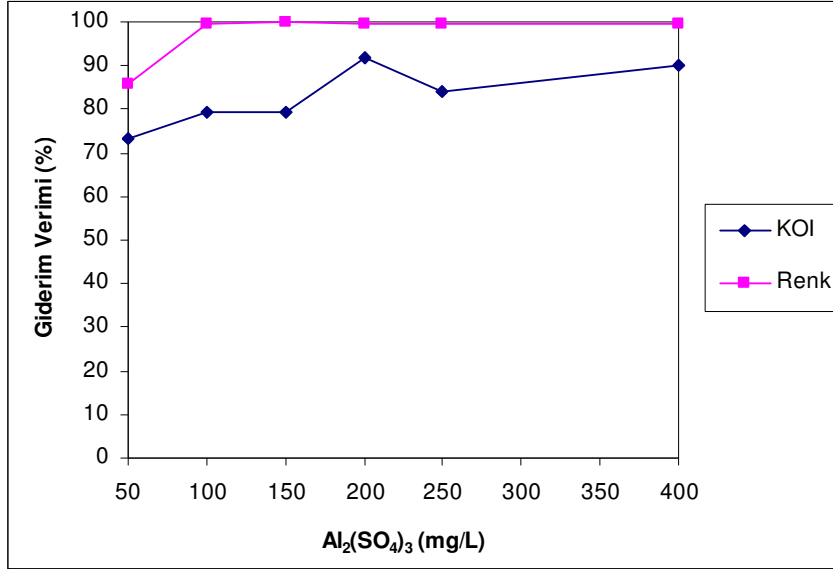


Şekil 5.25. Dispers Yellow (Y 119) için $Al_2(SO_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi

$Al_2(SO_4)_3$ için optimum pH değeri belirlendikten sonra optimum $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonunun belirlenmesi için 50 – 400 mg/L arasında değişen $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonları ilave edilmiştir. Çizelge 5.16’da görüldüğü gibi 200 mg/L $Al_2(SO_4)_3$ dozunda ve pH 7’de KOI > %91 ve renk > %99 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Şekil 5.26’de renk ve KOI giderimlerinin $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.16. Dispers Yellow (Y 119) için $Al_2(SO_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonu ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, pH 7, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

$Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	495 nm	525 nm	620 nm			
50	0,164	0,223	0,145	0,062	13,118	85,939	73,33
100	0,014	0,006	0,003	0,000	0,353	99,622	79,17
150	0,007	0,001	0,002	0,002	0,059	99,937	79,17
200	0,019	0,007	0,003	0,003	0,412	99,559	91,67
250	0,017	0,005	0,004	0,002	0,294	99,685	84,17
400	0,017	0,005	0,004	0,001	0,294	99,685	90,00



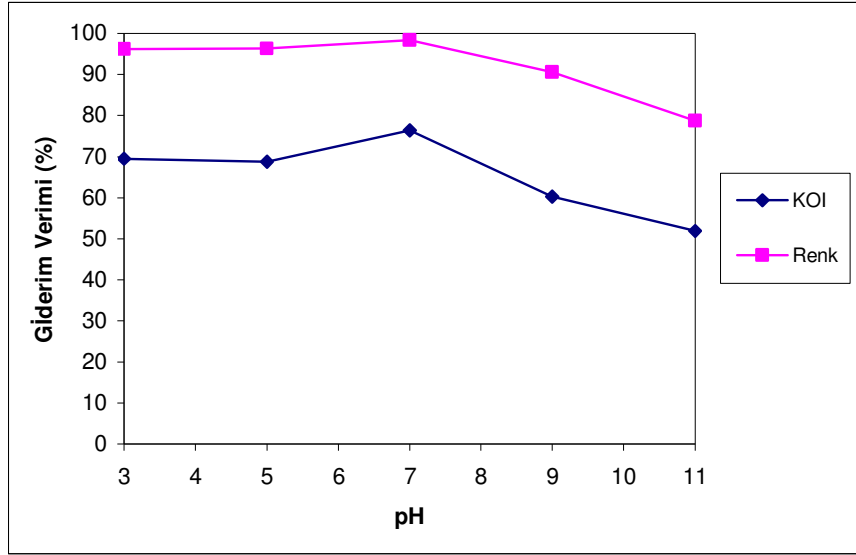
Şekil 5.26. Dispers Yellow (Y 119) için $Al_2(SO_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonu ile değişimi

5.2.2.2. Dispers Red (R 167)'nin kimyasal çöktürme deney sonuçları

100 mg/L konsantrasyonunda hazırlanan R 167 sentetik boya numunesi ile kimyasal çöktürme deneylerinin ilk aşaması $FeSO_4$ koagülantı kullanılarak yapılmıştır. Uygun pH değerinin belirlenmesi için pH 4 – 10 aralığında numunelere Fe^{+2} cinsinden 75 mg/L sabit $FeSO_4$ konsantrasyonu ilave edilmiştir. Çizelge 5.17'den de görüldüğü gibi optimum pH 7'de KOI > %78 ve renk > %98 giderim verimi elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.27'de verilmiştir.

Çizelge 5.17. Dispers Red (R 167) için $FeSO_4$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Fe^{+2} kons.: 75 mg/l, Boya Kons. : 100 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

pH	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	460 nm	525 nm	620 nm			
3	0,064	0,053	0,022	0,003	3,73	96,21	69,47
5	0,061	0,051	0,024	0,006	3,59	96,35	68,70
7	0,024	0,023	0,011	0,002	1,62	98,35	76,34
9	0,15	0,131	0,068	0,013	9,23	90,62	60,31
11	0,286	0,297	0,163	0,042	20,92	78,74	51,91

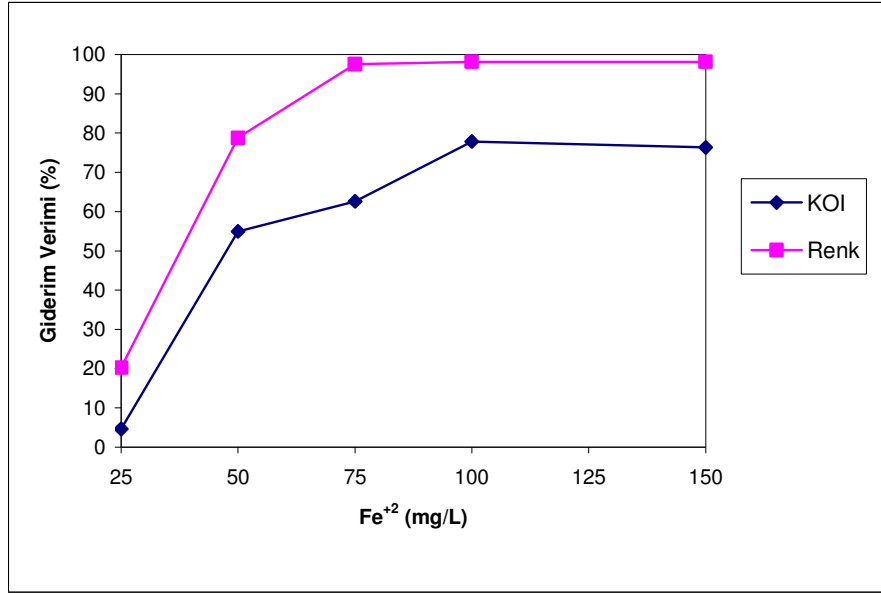


Şekil 5.27. Dispers Red (R 167) için FeSO_4 çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi

FeSO_4 için optimum pH değeri belirlendikten sonra optimum FeSO_4 konsantrasyonunun belirlenmesi için 25 – 150 mg/L arasında değişen Fe^{+2} konsantrasyonlarında FeSO_4 ilave edilmiştir. Çizelge 5.18’de de görüldüğü gibi 100 mg/L Fe^{+2} dozunda ve pH 7’de KOI > %77 ve renk > %98 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Şekil 5.28’de renk ve KOI gideriminin Fe^{+2} konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.18. Dispers Red (R 167) için FeSO_4 çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – Fe^{+2} konsantrasyonu ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, pH 7, Boya Kons. : 100 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

Fe^{+2} (mg/L)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	460 nm	525 nm	620 nm			
25	0,991	1,156	0,689	0,202	81,41	20,22	4,58
50	0,309	0,308	0,16	0,047	21,69	78,74	54,96
75	0,039	0,035	0,02	0,008	2,46	97,58	62,60
100	0,028	0,027	0,014	0,006	1,90	98,14	77,86
150	0,027	0,027	0,015	0,005	1,90	98,14	76,34

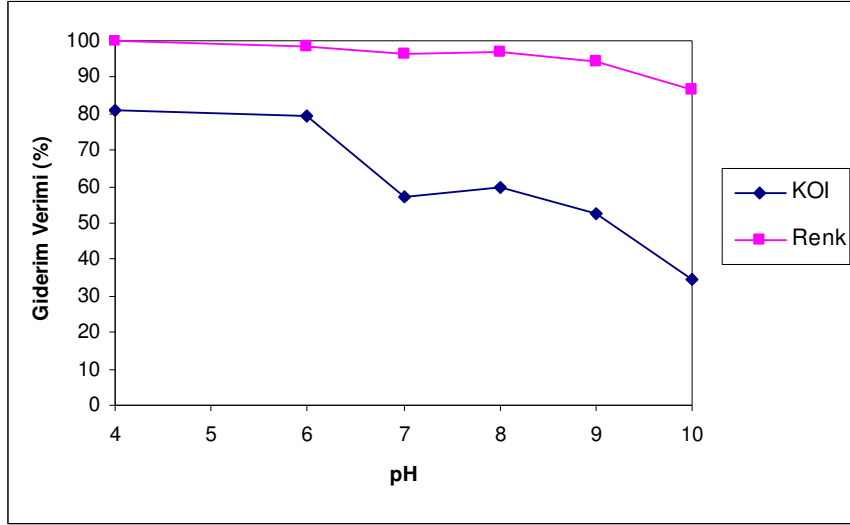


Şekil 5.28. Dispers Red (R 167) için FeSO₄ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin Fe⁺² konsantrasyonu ile değişimi

2. alternatif olarak FeCl₃ çöktürmesi uygulanmıştır. Uygun pH değerinin belirlenmesi için pH 4 – 10 aralığında numunelere Fe⁺³ cinsinden 100 mg/L sabit konsantrasyonda FeCl₃ ilave edilmiştir. Çizelge 5.19'dan da görüldüğü gibi optimum pH 4'de KOI > %80 ve renk > %99 giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 5.29'de FeCl₃ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.19. Dispers Red (R 167) için FeCl₃ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi [Na₂CO₃ : 5 g/l, Na₂SO₄ : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, Fe⁺³: 100 mg/L, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

pH	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	460 nm	525 nm	620 nm			
4	0,002	0,002	0,003	0,005	0,14	99,86	80,92
6	0,021	0,020	0,014	0,006	1,41	98,56	79,39
7	0,05	0,048	0,029	0,01	3,38	96,53	57,25
8	0,045	0,043	0,03	0,008	3,03	96,90	59,54
9	0,074	0,075	0,069	0,018	5,28	94,58	52,67
10	0,176	0,183	0,156	0,039	12,89	86,79	34,35

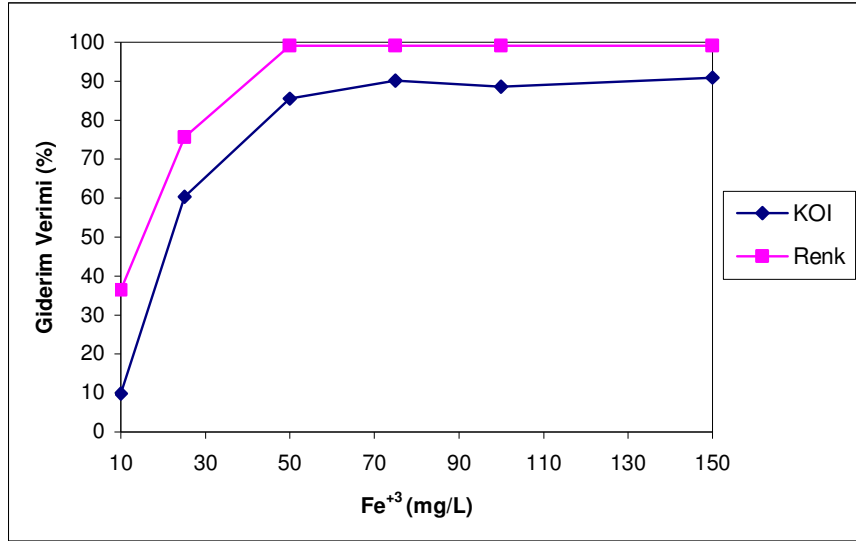


Şekil 5.29. Dispers Red (R 167) için FeCl_3 çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi

FeCl_3 için optimum pH değeri belirlendikten sonra optimum FeCl_3 konsantrasyonunun belirlenmesi için 10 – 150 mg/L arasında değişen Fe^{+3} konsantrasyonlarında FeCl_3 ilave edilmiştir. Çizelge 5.20’de görüldüğü gibi 150 mg/L Fe^{+3} dozunda ve pH 4’de KOI > %90 ve renk > %99 giderim verimine ulaşılmıştır. Şekil 5.30’da renk ve KOI gideriminin Fe^{+3} konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir. Ancak maliyet açısından değerlendirildiğinde ise 75 mg/l Fe^{+3} konsantrasyonu ile da %99,08 renk ve %90,08 KOI giderimi elde edilmiş olup uygulanabilir değerlerdir.

Çizelge 5.20. Dispers Red (R 167) için FeCl_3 çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – Fe^{+3} konsantrasyonu ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, pH 4, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

Fe^{+3} (mg/L)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	460 nm	525 nm	620 nm			
10	0,701	0,899	0,571	0,165	63,31	36,47	9,92
25	0,299	0,346	0,215	0,061	24,37	75,55	60,31
50	0,015	0,013	0,008	0,003	0,92	99,08	85,50
75	0,015	0,013	0,01	0,006	0,92	99,08	90,08
100	0,016	0,014	0,007	0,002	0,99	99,01	88,55
150	0,014	0,012	0,009	0,003	0,85	99,15	90,84

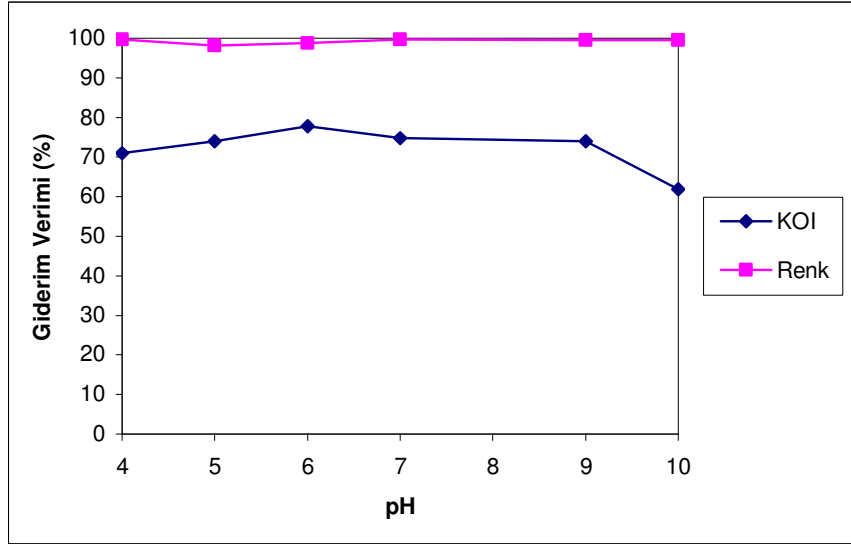


Şekil 5.30. Dispers Red (R 167) için FeCl_3 çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin Fe^{+3} konsantrasyonu ile değişimi

Son olarak R 167 boya numunesine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (alum) çöktürmesi uygulanmıştır. Uygun pH değerinin belirlenmesi için pH 4 – 10 aralığında numunelere 300 mg/L sabit konsantrasyonda alum ilave edilmiştir. Çizelge 5.21'den de görüldüğü gibi optimum pH 6'da KOI > %77 ve renk > %98 giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 5.31'de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.21. Dispers Red (R 167) için $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi – pH ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ konsantrasyonu : 300 mg/l, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

pH	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	460 nm	525 nm	620 nm			
4	0,005	0,005	0,002	0,000	0,35	99,63	70,99
5	0,023	0,025	0,016	0,003	1,76	98,16	74,05
6	0,015	0,016	0,008	0,001	1,13	98,82	77,86
7	0,008	0,005	0,003	0,000	0,35	99,63	74,81
9	0,01	0,007	0,002	0,000	0,49	99,49	74,05
10	0,01	0,007	0,005	0,000	0,49	99,49	61,83

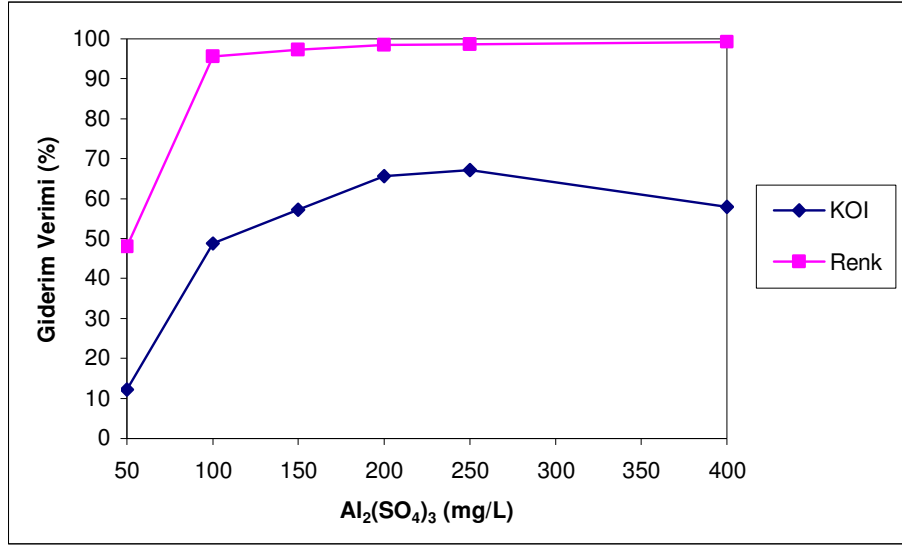


Şekil 5.31. Dispers Red (R 167) için $Al_2(SO_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin pH ile değişimi

$Al_2(SO_4)_3$ için optimum pH değeri belirlendikten sonra optimum $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonunun belirlenmesi için 50 – 400 mg/L arasında değişen $Al_2(SO_4)_3$ ilave edilmiştir. Çizelge 5.22'den de görüldüğü gibi 250 mg/L $Al_2(SO_4)_3$ dozunda ve pH 6'da KOI > %70 ve renk > %98 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Şekil 5.32'de renk ve KOI gideriminin $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.22. Dispers Red (R 167) için $Al_2(SO_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI giderimi - $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonu ilişkisi [Na_2CO_3 : 5 g/l, Na_2SO_4 : 10 g/l, Boya Kons. : 100 mg/l, pH 6, HK: 120 rpm (2 dak.), YK: 30 rpm (20 dak.)]

$Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	Absorbans (1/cm)				Kalan Boya (mg/l)	Renk Giderimi (%)	KOI Giderimi (%)
	436 nm	460 nm	525 nm	620 nm			
50	0,539	0,711	0,472	0,152	50,07	48,03	12,21
100	0,048	0,06	0,039	0,009	4,23	95,61	48,85
150	0,031	0,038	0,024	0,005	2,68	97,22	57,25
200	0,021	0,021	0,014	0,001	1,48	98,46	65,65
250	0,019	0,018	0,011	0,001	1,27	98,68	70,18
400	0,012	0,011	0,008	0,000	0,77	99,20	58,02



Şekil 5.32. Dispers Red (R 167) için $Al_2(SO_4)_3$ çöktürmesi ile renk ve KOI gideriminin $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonu ile değişimi

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, tekstil endüstrisinde kullanım alanı oldukça fazla olan, polyester ve elyaf boyamada kullanılan dispers boyarmaddelerden kaynaklanan renk ve KOI'nin gideriminde kimyasal çöktürme ve Fenton prosesinin verimlilikleri araştırılmış ve buna etki eden optimum işletme koşulları belirlenmiştir. İlk aşamada Dispers Yellow CI 119 (Y 119) ve Dispers Red CI 167 (R 167) boyarmaddeleri ile hazırlanan 100 mg/l konsantrasyonundaki sentetik atıksu ile Fenton prosesi optimum işletme koşulları belirlenmiştir. İkinci aşama deneylerinde ise, aynı boyarmaddelerle hazırlanan sentetik atıksu ile kimyasal çöktürme (koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme) optimum işletme koşulları belirlenmiştir.

Fenton prosesinde FeSO_4 ve H_2O_2 arasında gerçekleşen reaksiyonunun kararlılığı önemlidir. Bu reaksiyon kararlılığı ortamın pH'ına, reaksiyonun tamamlanması için geçen süreye (karıştırma süresi) ve suyun sıcaklığına bağlıdır. Fenton prosesiyle arıtılabilirlik çalışmalarında 5 aşamalı bir yöntem izlenmiştir. Proses verimine etki eden pH (2,5 – 4), Fe^{+2} konsantrasyonu (5 – 75 mg/l), H_2O_2 konsantrasyonu (10 – 100 mg/l), yavaş karıştırma süresi (10 – 30 dak) ve sıcaklık (20 – 60 °C) etkenlerinden her aşamada birisi değiştirilmiş, diğer 4 etken sabit tutularak her bir etkenin optimumu bulunmuştur. Renk ve KOI ölçümü 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendikten sonra yapılmıştır.

Tekstil atıksularının arıtımında mekanik ve biyolojik arıtma yöntemlerinin yanısıra kimyasal çöktürme yöntemleri en çok kullanılan yöntemler arasındadır. Ayrıca dispers boyalar gibi düşük çözünürlüğe sahip boyalar koagülanlarla kolayca adsorbe edilip, yumaklaştırılmaktadır. Kimyasal çöktürme deneyleri için 3 farklı inorganik koagülant (FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) seçilmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (25 – 150 mg/l Fe^{+2}) konsantrasyonu ve pH (4 – 10), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 – 150 mg/l Fe^{+3}) konsantrasyonu ve pH (4 – 10) ve alum (50 – 400 mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) konsantrasyonu ve pH (4 – 10) aralığında seçilmiş, optimum renk ve KOI giderme verimleri saptanmıştır. Deneyler, 2 dak hızlı karıştırma (120 rpm), 20 dak yavaş karıştırma (30 rpm) ve 1 saat çökeltim şeklinde yürütülmüştür. Çökeltin sonunda elde edilen çözeltilerden alınan numunelerin pH'ı 7,5 – 8'e ayarlandıktan sonra 10 dak 4000 rpm'de santrifüjlendikten sonra renk ve KOI ölçümleri yapılmıştır. Yukarıdaki kapsamda yapılan deneysel çalışmalarda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

Fenton prosesi sonuçları:

- Dispers Yellow ve Dispers Red için uygun pH seçiminde pH 2,5 ila 4 arasında çalışılarak numunelere Fe^{+2} konsantrasyonu 50 mg/l olacak şekilde FeSO_4 ve 100 mg/l H_2O_2 sabit konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Deney sonuçlarına göre optimum pH değeri 3 olarak saptanmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda numunelerin pH değeri 3'e ayarlanmıştır.
- Uygun FeSO_4 konsantrasyonunun seçiminde numunelerin ilave edilen H_2O_2 konsantrasyonu 100 mg/l sabit tutulmuş ve artan konsantrasyonlarda FeSO_4 ilave edilmiştir. Fe^{+2} konsantrasyonu 5 mg/l'den 75 mg/l'ye kadar arttırılmıştır. 50 mg/l Fe^{+2} konsantrasyonunda, Dispers Yellow için %99,5 renk ve %92,5 KOI giderimi, Dispers Red için; %92,7 renk ve %94,7 KOI giderimi elde edilmiştir.

- H_2O_2 konsantrasyonu 10 mg/l'den 100 mg/l'ye kadar arttırılarak, 50 mg/l sabit Fe^{+2} konsantrasyonunda uygun H_2O_2 konsantrasyonu araştırılmıştır. Dispers Yellow için H_2O_2 konsantrasyonu 75 mg/l iken, %99,2 renk ve %93,3 KOI giderimine, Dispers Red için 100 mg/l H_2O_2 konsantrasyonunda %98,7 renk ve %97,7 KOI giderimine ulaşılmıştır.
- Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları belirlendikten sonra, 10 dakika ila 30 dakika arasında uygun yavaş karıştırma süresi araştırılmıştır. Dispers Yellow için uygulanan tüm sürelerde %99'un üzerinde renk giderimi sağlanırken, en yüksek KOI giderimi %90,8 ile 15 dakikalık karıştırma süresinde elde edilmiştir. Dispers Red için 25. dakikada %96,3 renk ve %97,7 KOI giderimine ulaşılmıştır. Ancak maliyet açısından değerlendirildiğinde 10. dakika ile 25. dakika arasında renk ve KOI giderimi bakımından önemli bir fark bulunmadığı, bu nedenle 10 dakikalık yavaş karıştırma süresinin uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.
- Sıcaklığın etkisini incelemek için, T 20°C – 60 °C arasında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Dispers Yellow için uygulanan tüm sıcaklıklarda %99'un üzerinde renk giderimi elde edilirken, KOI giderimi %98,7 ile 30°C'de elde edilmiştir. Dispers Red için tüm sıcaklıklarda renk gideriminin %93'ün üzerinde olduğu belirlenmiştir. En yüksek KOI giderimi ise %96,1 ile 60 °C'de gerçekleşmiştir. Maliyet açısından değerlendirildiğinde ise 20 C° sıcaklık değerinin renk ve KOI giderim verimi bakımından önemli bir farka sahip olmaması nedeniyle uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.
- Dispers Yellow için optimum pH, sıcaklık ve yavaş karıştırma süresi sırasıyla 3, 30°C ve 15 dakika olarak belirlenmiştir. Bu optimum şartlar 50 mg/l Fe^{+2} ile 75 mg/l H_2O_2 kullanıldığında %99,7 renk giderimi ve %98,7 KOI giderimi elde edilmiştir.
- Dispers Red için optimum pH, sıcaklık ve yavaş karıştırma süresi sırasıyla 3, 60°C ve 25 dakika olarak belirlenmiştir. Bu optimum şartlar 50 mg/l Fe^{+2} ile 100 mg/l H_2O_2 kullanıldığında %97,2 renk giderimi ve %96,1 KOI giderimi elde edilmiştir.

Kimyasal çöktürme sonuçları:

Dispers Yellow ve Dispers Red sentetik atıksuyunda $FeSO_4$, $FeCl_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ (alum) ile kimyasal çöktürme deneyleri yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar:

- $FeSO_4$ ile kimyasal çöktürme deneylerinde 75 mg/l sabit Fe^{+2} konsantrasyonunda uygun pH, Dispers Yellow için 6 ve Dispers Red için 7 olarak bulunmuştur. Optimum $FeSO_4$ konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla 25 mg/l'den 150 mg/l'ye değişen Fe^{+2} konsantrasyonlarında $FeSO_4$ ilavesi yapılmıştır. Dispers Yellow için pH 6'da 75 mg/l Fe^{+2} konsantrasyonunda %80 KOI ve %99,9 renk giderim verimine ulaşılırken, Dispers Red için pH 7'de ve 100 mg/l Fe^{+2} konsantrasyonunda %77,8 KOI ve %98,1 renk giderim verimi elde edilmiştir.
- $FeCl_3$ ile kimyasal çöktürme deneylerinde 100 mg/l sabit Fe^{+3} konsantrasyonunda uygun pH değeri Dispers Yellow için 6 ve Dispers Red için 4 olarak bulunmuştur. Optimum $FeCl_3$ konsantrasyonunun belirlenmesinde ise, 10 mg/l'den 150 mg/l'ye artan Fe^{+3}

konsantrasyonlarında FeCl_3 ilave edilmiştir. Dispers Yellow için pH 6'da, 100 mg/l Fe^{+3} konsantrasyonunda %85 KOI ve %99,9 renk giderim verimine ulaşılrken, Dispers Red için pH 4'de ve 150 mg/l Fe^{+3} konsantrasyonunda %90,8 KOI ve %99,1 renk giderim verimi elde edilmiştir. Sonuçlar maliyet açısından değerlendirildiğinde Dispers Yellow için 50 mg/l Fe^{+3} konsantrasyonunda %99,75 renk ve %84,17 KOI giderimi, Dispers Red için 75 mg/l Fe^{+3} konsantrasyonunda %99,08 renk ve %90,08 KOI giderimine ulaşılmıştır.

- Alum ile kimyasal çöktürme deneylerinde ise 300 mg/l sabit alum konsantrasyonunda uygun pH değeri Dispers Yellow için 7 ve Dispers Red için 6 olarak bulunmuştur. Optimum alum konsantrasyonunun belirlenmesinde ise 50 mg/l'den 400 mg/l'ye artan konsantrasyonlarda alum ilave edilmiştir. Dispers Yellow için pH 7'de, 200 mg/l alum konsantrasyonunda %91,7 KOI ve %99,6 renk giderim verimine ulaşılrken, Dispers Red için pH 6'da ve 250 mg/l alum konsantrasyonunda %70,2 KOI ve %98,7 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalara göre Dispers Yellow ile hazırlanan sentetik boya atıksuyunun gerek kimyasal çöktürme gerekse Fenton prosesi ile KOI ve renk giderimi Dispers Red ile elde edilenden daha yüksek bulunmuştur. Sentetik boya numunesi ile yapılan bu çalışmada KOI ve renk giderimi bakımından her iki boya için de Fenton prosesiyle daha yüksek verim elde edilmesi nedeniyle gerçek boya banyosu ve tekstil atıksuyu ile yapılacak çalışmalarda ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton prosesinin kullanılabilceğı düşünölmektedir.

7. KAYNAKLAR

1. Acuner, E., 2001 Tekstil Endüstrisinden Kaynaklanan Boyarmaddelerin Algler Yardımıyla Arıtımı. Y.Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Çevre mühendisliği Bölümü, Ankara, 102s.
2. Alaton, İ.A., Balcıoğlu, I.A., Bahnemann, D.W., 2002. Advanced Oxidation of a Reactive Dyebath Effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A Processes, Water Research 36, pp. 1143-1154.
3. Alaton İ.A., Gürses F., 2004. Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, İTÜ 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, s. 119-125, İstanbul.
4. Arıcı Y., 2000. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
5. Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M., Çelik, M.S., 2002. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Zeolit Kullanılarak Arıtılması, İTÜ 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, s.25 – 31, İstanbul.
6. Azbar, N., Yonar, T., Kestiöglu, K., 2003. Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent, Chemosphere 55, pp. 35-43.
7. Barlas, B., 2000. Endüstriyel Atıksular için Renk Parametresi Önerisi, Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III, 14–15 Ekim, Tübitak, Gebze YTE, s. 213 – 220.
8. Başbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., 1998 Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, , Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, s. 82-86 Kayseri.
9. Benitez F.J., Beltran-Heredia J., Acero J.L. and Gonzales T., 1996. Degradation of Protocatechuic Acid by Two Advanced Oxidation Processes: Ozone/UV Radiation and H₂O₂/UV radiation Water Research, 30(7), pp. 1597-1604.
10. Carriere J., Jones P., Broadbent A. D. 1993. Decolorization of Textile Dye Solutions, Ozone Science Engineering, 15, pp. 189-200.
11. Chinwetkitvanich, S., Tuntoolvest, M., M. and Panswad, T., 2000. Anaerobic Decolorisation of Reactive Dyebath Effluents By a Two Stage UASB System With Tapioca As a Co-Substrate, Water Research , 34(8), pp. 2223-2232.
12. Çapar, G., Yetiş, Ü., Yılmaz, I., 2003. Membran Prosesler ile Halı Boyama Atıksuyunda Renk Giderimi ve Atıksu Geri Kazanımı, , ODTÜ Çevre Sempozyumu, s. 145-161 Ankara.
13. Çatalkaya, E.Ç., Bali, U., Şengül, F., 2003. Klorofenolün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu, , Su Kirliliği ve Kontrolü Dergisi, Cilt 12, Sayı 3, s. 103-110.
14. Demir G., 2002. Azo Boyarmaddeleri İçeren Tekstil Atıksularının Beyaz Çürükçül Funguslarla (phanerochaete chrysosporium) Renk Giderimi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s, 118.
15. Dikmen, F., 1998. Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir Çalışma, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 75s.
16. Duran, M., Demirer, G.N., 1997. Su Arıtımında Temel İşlemler, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, 203 s.
17. EPA, 1997. Profile Of The Textile Industry, U.S Government Printing Office Superintendent of Documents, Washington.
18. EPA,1998.Handbook, Advanced Photochemical Oxidation Processes, United States Environmental Protection Agency, EPA/625/R-98/004, December 1998.
19. EPA,2000. Emergency Planning And Community Right- To- Know Act Section 313 Reporting Guidance For The Textile Processing Industry.
20. Germirli F., Tünay O., Orhon D., Meriç S., 1997. A Systematic Approach to Assess the Pollution Characteristic in the Textile Industry, Fresenius Environmental Bulletin, 6, pp.254-259.
21. Grau, P., 1991. Textile Industry Wastewaters Treatment, Water Science and Technology, (24), pp. 97-103.
22. Grim R.E., 1968. Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Company, New York, pp. 596.

23. Gülkaya, İ., 2001 Halı Fabrikası Boyalı Atıksularının Fenton Reaktifi ile Arıtılması. Y.Lisans Tezi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Ankara, 95s.
24. Hsueh C.L., Huang Y.H., Wang C.C. and Chen C.Y., 2005. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere*,58, pp. 1409-1414.
25. Kang, S.F. and Chang, H.M., 1997 Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent, *Water Science and Technology*, 36 (12), pp. 215-222.
26. Kang S.F., Liao C.H. and Chen M.C., 2002. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere*,46, pp. 923-928.
27. Kanlıoğlu, B.Ü., 2000. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularında İyon Çifti Ekstraksiyonu Metodu İle Renk Giderimi, U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa, 83 s.
28. Kapdaşlı I., Tünay O., Artan R. Ve Orhon D., 1995. Acrylic Dyeing Wastewaters Characterization and Treatability., In proceedings of 3 rd International Conference Appropriate Waste Management Technology for Developing Countries, pp. 239-248 Nagpur, India.
29. Kaptan, D., 2002. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Toksikite Giderilmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, İstanbul, 101 s.
30. Kestioğlu, K., 1992. Tekstil Çıkış Sularından Adsorblama Tekniği İle Renk Giderimi, İTÜ 3. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, s. 74-85, İstanbul.
31. Kırdar, E., 1995. Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 116 s.
32. Kim T., Park C., Yang J. and Kim S., 2004. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, B112, pp. 95-103.
33. Kocaer, F. O., Alkan, U., 2002. Boyar madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, Bursa.
34. Kuo W.G., 1992. Decolorizing Dye Wastewater with Fenton Reagent, *Water Research*, 26(7), pp. 881-886.
35. Kuşvuran, E., Gülnaz, O., Irmak, S., Atanur, M.O., Yavuz, H.I. and Ertabur, O., 2004. Comparison of Several Advanced Oxidation Processes for the Decolorization of Reactive Red 120 Azo Dye in Aqueous Solution, *Journal of Hazardous Materials*, B 109, pp. 85-93.
36. Lin, S.H, Lo, C.C., 1997. Fenton Process for Treatment Desizing Wastewater, *Water Research*, 31 (8), pp.2050 – 2056.
37. Meriç S., Kaptan D. and Olmez T., 2004. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process, *Chemosphere*,54, pp. 435-441.
38. Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2004. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Technology, *Dyes and Pigments*, 63, pp. 315-321.
39. O'Neill, C., Hawkws, F. R., Hawkws, D. L., Esteves, S., and Wilcox, S. J., 2000. Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containinig Varied Ratios of Starch and Azo Dye, *Water Research* 34(8), pp. 2355-2361.
40. Oğuz, E., Keskinler, B., Demircioğlu, N., 2004. Ozonlama ile Sentetik Tekstil Atıksularından KOI giderimi, 1. Ulusal Çevre Kongresi, s. 201-206, Sivas.
41. Ölmez T., 1999, Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 103s.
42. Ölmez, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O., 2002, Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi, İTÜ 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, s. 191 – 197, İstanbul.
43. Özcan Y., Ulusoy, E., 1978. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, Fatih Yayınevi, İstanbul, 598 s.
44. Pagga U., Brown D., 1986. The Degredation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Tests, *Chemosphere*, 15(4), pp. 479-491.
45. Paillard H., Brunet R., and Dore M., 1988. Optimal Conditions for Applying an Ozone-Hydrogen Peroxide Oxidizing System, *Water Research*, 22(1), pp. 91-103.
46. Park T.J., Lee K.H., Jung E.J. and Kim C.W., 1999. Removal of Refractory Organics and Color in Pigment Wastewater with Fenton Oxidation, *Water Science Technology*, 39, pp. 189-192.
47. Porter J.J., Snider E.I., 1976. Long-Term Biodegradability of Textile Chemicals, *J. Water Pollution Control Federation*, 48, pp. 2198-2210.

48. Rice R.G., 1997. Application of Ozone for Industrial Wastewater Treatment- A Review Ozone Science Engineering, 18, pp. 477-515.
49. Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P. 2001 Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, Bioresource Technology, 77, pp. 247-255.
50. Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.L., Martin-Villacorta, J., Otero, M., 2002. Dye Adsorption by Sewage Sludge-Based Activated Carbons in Batch and Fixed-Bed Systems, Bioresource Technology, 87, pp. 221-230.
51. Sarıkaya Y., Ceylan H., Bozdoğan İ., 1989. Asitle Aktivasyonun Bir Bentonitin Gözenekli Yapısına Etkisi, IV. Ulusal Kil Sempozyumu, s. 203-211, Sivas.
52. Shu, H.Y., Huang, C.R., 1995. Ultraviolet Enhanced Oxidation for Colour Removal of Azo Dye Wastewater. American Dyestuff Reporter, 1995, pp. 30-34.
53. Slokar, Y.M., Majcen-Le Marechal A., Taufer, T., 1996. Influence of Dye-Bath Composition on the Decoloration Process., A Poster Presented at "Colorchem 96" Spindleruv mlyn.
54. Solozenko E.G., Soboleva N.M. and Goncharuk V.V., 1995. Decolorization of Azodye Solutions by Fenton Reagent, Water Research, 29(9), pp. 2206-2210.
55. Soyhan, B., 1998. Tekstil Boyama Atıksularının Arıtılabilirliği, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, İstanbul.
56. Sponza D., Işık M.ve Atalay H., 2000. Reactif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği İTÜ 7. Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, s. 19-34, İstanbul.
57. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği 4 Eylül 1988 tarih ve 19199 sayılı Resmi Gazete ile yayımlanan
58. Swaminathan K., Sandhya S., Carmalin A.S., Pachhade K. and Subrahmanyam Y.V., 2003. Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system, Chemosphere, 50, 619-625.
59. Szpyrkowicz., Juzzolino C. and Kaul S. N., 2001. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, Water Research, 35, pp. 2129-2136.
60. Şengül, F., 1991. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması, D.E.Ü. Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, s. 218, İzmir.
61. Topacık D., Koyuncu İ., 1998. Membran Teknolojisi ile Amonyum İyonu Giderimi Üzerine Bir Araştırma, Su Kirliliği Kontrolü Dergisi, Cilt 3, Sayı 1, s. 15-23, İstanbul.
62. Turabik M., Kumbur H., 2002. Sulu Çözeltilerinden Bazı Azo Boyaların Bentonit Kili Kullanımı ile Giderilmesi, 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, s. 391-400, İstanbul.
63. Tünay O., 1996. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Süreçler İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Basımevi, İstanbul.
64. Tünay, O., 2002. Kimyasal Oksidasyon Yöntemlerinin Atıksu Arıtımında Kullanımı, 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, s. 11-22, İstanbul.
65. Üstün, G.E., 2003. Bursa Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Sularının Geri Kazanılabilirliğinin Araştırılması. Doktora Tez İzleme Komitesi Raporu, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.(yayınlanmamış).
66. Walker, G.M., Weatherley, L.R., 1997. Adsorption of Acid Dyes On to Granular Activated Carbon in Fixed Beds, Water Resource, 31, pp. 2093-2101.
67. Walling, C. and Kato, S., 1971. The oxidation of alcohols by Fenton's Reagent: the effect of copper ion, J. American Chem. Soc., 93, 4275 – 4281.
68. Water Quality Association Ozone Task Force, 1997.
69. Yavuz, Y., 1998. Tekstil Atıksularında Boyarmaddelerin Elektroadsorbsiyonla Giderimi. Y. Lisans Tezi, 113 s., Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 113s.
70. Yelmez B.Z., 2001. Deri Endüstrisi Arıtılmış Atıksularındaki KOI'nin Ozon Oksidasyonu ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.