

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE ASİT
BOYARMADDELERDEN KAYNAKLANAN RENGİN
FENTON PROSESİ İLE GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Ayşen KÜLÜNK
(F 0197 Y 446)

101264

İ.T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
DOKÜMAN NO: F 0197 Y 446

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Haziran 2000
Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Haziran 2000

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Cumali KINACI
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Olcay TÜNAY (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. Miray BEKBÖLET (B.Ü.)

Cumali Kinaci
Olcay Tunay
Miray Bekebolet

HAZİRAN 2000

101264

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı yöneten, çalışmalarım süresince bana yol gösteren ve hiçbir yardımını esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Cumali KINACI'ya, çalışmanın yönlendirilmesinde yardımcı olan Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Öğretim Üyeleri Sayın Prof. Dr. Miray BEKBÖLET ve Sayın Doç. Dr. Işıl BALCIOĞLU'na, laboratuvar çalışmalarım sırasında karşılaştığım problemleri çözmeme yardımcı olan Sayın Araş.Gör. Mehmet Faik SEVİMLİ'ye, eğitimim için büyük özveri gösteren aileme, sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2000

Ayşen KÜLÜNK

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii

1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ.....	3
2.1. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri	3
2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	4
2.3. Renk Giderim Yöntemleri	6
2.4. Renk Giderim Konusunda Yapılan Çalışmalar	8
3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYAR MADDELERİN	12
 ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMA ALANLARI	
3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	12
3.1.1. Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırma.....	12
3.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma	13
3.1.3. Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma	16
3.2. Azo Boyarmaddeleri.....	18
3.3. Anyonik Azo Boyarmaddeler.....	19
3.3.1. Asit Boyarmaddeler	20
3.3.1.1. Egalize Asit Boyarmaddeleri	20
3.3.1.2. Asit Dink Boyarmaddeleri	21
3.3.1.3. Asit Süper Dink Boyarmaddeleri	21
3.3.2. Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırma.....	22
3.3.2.1. Azo Boyarmaddeleri	22
3.3.2.2. Ksanten Boyarmaddeleri.....	25
3.3.2.3. Nitro Boyarmaddeleri.....	25
3.3.2.4. Antrakinon Boyarmaddeleri.....	25
3.3.2.5. Ftalosiyanin Boyarmaddeleri	26
3.3.2.6. Trifenilmetan Boyarmaddeleri	26
3.3.3. Boyama Metodları	26
3.3.3.1. Asitlerin Etkisi	27
3.3.3.2. Glauber Tuzunun Etkisi	27
3.3.3.3. pH'ın Etkisi	27
3.3.3.4. Sıcaklığın Etkisi	28
3.3.3.5. Boyama Süresinin Etkisi.....	28
3.3.3.6. Migrasyonun Etkisi.....	28
3.3.3.7. Egalize Maddelerin Etkisi.....	29

4. FENTON PROSESİNİN KULLANILDIĞI ALANLAR VE RENK GİDERİMİNE OLAN ETKİSİ.....	30
4.1. Fenton Prosesi	30
4.1.1. Fenton Prosesinin Genel Esasları	30
4.1.2. Redoks Reaksiyonları	32
4.1.3. Koagülasyon	32
4.2. Fenton Prosesi Kullanılarak Yapılan Renk Giderimi.....	33
4.3. Fenton Prosesi Kullanılan Diğer Alanlar	35
5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
5.1.Materyal ve Metod	37
5.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	37
5.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	38
5.1.3. Numunelerin Hazırlanması.....	39
5.1.3.1. Sentetik Asit Boyarmadde Numunesinin Hazırlanması.....	39
5.1.3.2. Gerçek Atıksu Numunesi	39
5.1.4. Deney Prosedürü.....	40
5.1.5. Ortamda Kalan H_2O_2 ' nin Tayini	40
5.1.5.1. Kullanılacak Çözeltilerin Hazırlanması	40
5.1.5.2. Prosedür.....	41
5.1.5.3. Hesaplama	41
5.1.5.4. KOİ Değerlerinde Düzeltme Yapılması.....	41
5.2. Deneysel Çalışma Planı.....	42
5.2.1. Acid Red 337 için Deneysel Çalışmalar	42
5.2.1.1. Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi	42
5.2.1.2. En Uygun pH Tayini	45
5.2.1.3. En Uygun $FeSO_4$ Tayini.....	46
5.2.1.4. En Uygun H_2O_2 Tayini.....	47
5.2.1.5. Karıştırma Süresi Tayini	48
5.2.1.6. KOİ Ölçümü.....	49
5.2.2. Boyama Fazlası Atıksuyu için Deneysel Çalışmalar.....	50
5.2.2.1. En Uygun pH Tayini	50
5.2.2.2. En Uygun $FeSO_4$ Tayini.....	51
5.2.2.3. En Uygun H_2O_2 Tayini.....	53
5.2.2.4. Karıştırma Süresi Tayini	54
5.2.2.5. KOİ Ölçümü.....	55
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	58
6.1. pH' ın Etkisi	58
6.2. $FeSO_4$ ve H_2O_2 ' nin Etkisi.....	59
6.3. KOİ Değerindeki Değişim.....	60
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	63

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Tekstil endüstrisi atıksularının genel karakteri	5
Tablo 2.2. Boyama işlemi sırasında oluşan atık su kirliliği	5
Tablo 3.1. Asit boyarmaddelerinin türüne göre uygulama şartları	26
Tablo 4.1. Fenton Prosesinin avantajları ve dezavantajları	33
Tablo 5.1. Değişik konsant. H_2O_2 ' nin 1mg' nın KOİ Eşdeğeri	42
Tablo 5.2. Renk gideriminin pH'a bağlı olarak değişimi	45
Tablo 5.3. H_2O_2 = 200 mg/L ilave edilmesi durumu için renk değişimi	46
Tablo 5.4. H_2O_2 = 300 mg/L ilave edilmesi durumu için renk değişimi	47
Tablo 5.5. H_2O_2 = 400 mg/L ilave edilmesi durumu için renk değişimi	47
Tablo 5.6. H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı renk değişimi	48
Tablo 5.7. Karıştırma süresine bağlı renk değişimi	49
Tablo 5.8. KOİ değerindeki değişim	50
Tablo 5.9. Renk gideriminin pH'a bağlı olarak değişimi	51
Tablo 5.10. H_2O_2 = 300 mg/L ilave edilmesi durumu için renk değişimi	52
Tablo 5.11. H_2O_2 = 400 mg/L ilave edilmesi durumu için renk değişimi	52
Tablo 5.12. H_2O_2 = 500 mg/L ilave edilmesi durumu için renk değişimi	52
Tablo 5.13. H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı renk değişimi	53
Tablo 5.14. Karıştırma süresine bağlı renk değişimi	54
Tablo 5.15 KOİ değerindeki değişim	55
Tablo 5.16 KOİ değerindeki değişim	55

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Bazik sülfonik asitler	20
Şekil 3.2. Azogeranine 2G	22
Şekil 3.3. Acid Yellow 36	23
Şekil 3.4. Acid Red 88	23
Şekil 3.5. Acid Red 37	24
Şekil 3.6. Acid Black I	24
Şekil 3.7. Acid Red 36	24
Şekil 3.8. Lissamine Rhodamine B.	25
Şekil 3.9. Naftol Yellow	25
Şekil 3.10. Pikrit Asit	25
Şekil 3.11. Solway Blue	25
Şekil 5.1. Deney Teçhizatının Fotoğrafı	38
Şekil 5.2. Acid Red 337	39
Şekil 5.3. Absorbans ve konsantrasyona bağlı kalibrasyon eğrisi	43
Şekil 5.4. Pt-Co ve konsantrasyona bağlı kalibrasyon eğrisi	43
Şekil 5.5. Pt-Co ve Absorbansa bağlı kalibrasyon eğrisi	44
Şekil 5.6. pH=2 için absorbans ve konsantrasyona bağlı kalib. eğrisi	44
Şekil 5.7. pH=7 için absorbans ve konsantrasyona bağlı kalib. eğrisi	44
Şekil 5.8. pH=2;5.5;7 için absorbansın dalga boyuna göre değişimi	45
Şekil 5.9. pH' a bağlı olarak renk değişimi	46
Şekil 5.10. FeSO ₄ ilavesinin renk giderimine olan etkisi	47
Şekil 5.11. H ₂ O ₂ ilavesinin renk giderimine olan etkisi	48
Şekil 5.12. Karıştırma süresinin renk giderimine olan etkisi	49
Şekil 5.13. Fenton Prosesi'nin KOİ değerine olan etkisi	50
Şekil 5.14. pH'a bağlı olarak renk değişimi	51
Şekil 5.15. FeSO ₄ ilavesinin renk giderimine olan etkisi	53
Şekil 5.16. H ₂ O ₂ ilavesinin renk giderimine olan etkisi	54
Şekil 5.17. Karıştırma süresinin renk giderimine olan etkisi	54
Şekil 5.18. Fenton Prosesi'nin KOİ değerine olan etkisi	56
Şekil 5.19. Fenton Prosesi Uygulanmamış Acid Red 337 Numunesi	56
Şekil 5.20. Fenton Prosesi Uygulanmış Acid Red 337 Numunesi	57

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde kullanılan asit boyarmaddelerden kaynaklanan rengin gideriminde Fenton Prosesi'nin kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda önce asit boyaların kimyasal özellikleri ve boyama prosesi hakkında bilgi verilmiş, Fenton Prosesi'nin mekanizması anlatılmış ve yapılan deneysel çalışmalarda Fenton Prosesi'nin renk ve KOİ giderimindeki etkinliği araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, Acid Red 337 ile hazırlanan sentetik boyarmadde ve Acid Red 151 kullanılan gerçek boyahane çıkış atıksuyu kullanılmıştır. Deneyler sırasında renk değerleri sentetik atıksuda hem konsantrasyon hem de Pt-Co birimi, gerçek atıksuda Pt-Co birimi olarak ölçülmüştür..

Euygun pH değeri her iki atıksu numunesi için de 3 olarak belirlenmiştir. En uygun pH değerinde bulunan en uygun FeSO_4 ve H_2O_2 dozları sırasıyla, sentetik numune için 250 mg/L ve 300 mg/L ($\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.83$); gerçek atıksu numunesi için 500 mg/L ve 600 mg/L olarak bulunmuştur. Bu değerlerdeki renk giderme verimi, sentetik numune için %96, gerçek atıksu için %91 olarak bulunmuştur. En uygun değer tesbitinde renk standardı 100 Pt-Co birimi olarak kabul edilmiştir. Bu değerler aşılıarak yapılan deneylerde sentetik numunenin rengi 2080'den 15 birime; gerçek atıksuyun rengi 880'den 5 birime kadar düşürülmüştür.

Boyahane atıksularının yeniden kullanılabilirliği açısından Fenton Prosesi'nin KOİ giderme verimi de araştırılmış ve 800 mg/L FeSO_4 , 300 mg/L H_2O_2 kullanılması durumunda gerçek atıksuda % 73 verim elde edilmiştir. KOİ değeri 2380 mg/L'den 650 mg/L'ye inmiştir. Sentetik numunenin KOİ giderme verimi % 81 olarak belirlenmiş ve KOİ değerinin 290 mg/L'den 55 mg/L'ye kadar düşürülebildiği gözlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar, Fenton Prosesi' nin renk ve KOİ gideriminde oldukça etkili ve uygulanabilir bir yöntem olduğunu göstermiştir.

SUMMARY

The purpose of this study is the investigation of the usability of Fenton Processes for decolorization resulting from acid dyes used in the textile industry. Within the direction of this purpose, first information is given about the chemical properties of acid dyes and dying process, Fenton Process mechanism is described and the efficiency of Fenton process in color and COD removal is examined with the experimental studies made.

In the experimental studies, the synthetic wastewater prepared with Acid Red 337 wastewater of dyehouse bath prepared with Acid Red 151 are used. The color values of both wastewaters were measured as concentration and Pt-Co color unit during the experiments.

The suitable pH value for both wastewater sample is determined as 3. The suitable FeSO_4 and H_2O_2 concentrations are 250 mg/L and 300 mg/L for synthetic sample ($\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.83$); 500 mg/L and 600 mg/L for the real wastewater sample consecutively. The color standard in determination of suitable values is assumed as 100 Pt-Co unit. Decolorization efficiency of synthetic wastewater and real wastewater respectively 96% and 91%. In the experiments carried on by exceeding the suitable values, the color of the synthetic sample is dropped to 15 units from 2080 units, the color of the real wastewater sample is dropped to 5 units from 880 units.

Concerning the reusability of dyehouse's wastewater, Fenton process's COD removal value is also examined and in case of the usage of 800 mg/L FeSO_4 + 300 mg/L H_2O_2 , 73% of output is obtained in real wastewater. COD value is dropped to 650 mg/L from 2380 mg/L. COD value is dropped to 55 mg/L from 290 mg/L for the synthetic wastewater.

The experimental results showed that the Fenton Process is very effective and applicable method in decolorization and COD removal of textile wastewater.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam Ve Önemi

Türkiye’de en önemli istihdam alanlarından biri tekstil sektörüdür. Tekstil atıksuyunun büyük kısmı ağartma, boyama ve yıkama işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuları boyarmaddeleri ve diğer kimyasal maddeleri de içerdiğinden çevre açısından önemli sorunlara yol açmaktadır.

Tekstil endüstrisinin atıksularının arıtılmasında sınırlayıcı faktör atıksuyun deşarj standartlarıdır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde tekstil atıksularının alıcı ortama deşarj standartlarında kısıtlama getirilen parametreler; BOİ₅, KOİ, toplam askıda katı madde, amonyum azotu, serbest klor, toplam krom, yağ ve gres, pH, fenol, ZSF, sülfür ve sülfid parametreleridir. Mevcut standartlarda renk atıksuyun deşarjında bir sınırlayıcı parametre değildir. Estetik açıdan önemli bir problem oluşturan renk; çözülmüş oksijen miktarını düşürüp canlıların yokolmasına sebep olmakla beraber suyun yeniden kullanım imkanını da kısıtlamaktadır. Renk için Birleşmiş Milletler Çevre Programı Kıyusal Deşarj Standardı’nda, açık denizlere deşarj için maksimum 1:40, kapalı alanlarda ise maksimum 1:20 seyrelmede, renk oluşmaması istenmektedir.[1]

Literatürde renk giderilmesi konusunda birçok yöntem denenmiştir. Daha önce bu konuda biyolojik arıtma sistemlerinden uzun havalandırma aktif çamur sistemi, klor, ozon, aktif karbon adsorbsiyonu, kimyasal çökeltme, kimyasal oksidasyon, kireç, alüminyumsülfat ve kalsiyum hidroksit, ultraviyole ışık kaynağı ile hidrojen peroksit ve Fenton oksidasyonu metodu ile renk giderimi çalışmaları yapılmıştır.

Biyolojik arıtma sistemleri istenilen ölçüde renk gideriminde başarılı olmadığı için diğer arıtma prosesleri uygulanmıştır. Ancak diğer proseslerin renk giderimindeki etkinliği konusundaki çalışmalar sınırlıdır. Özellikle tekstil atıksularındaki renk giderimi problemlili olduğundan ekonomik ve etkili bir renk giderimi için ilave araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Zira her boyarmadde türü farklı özellikte olduğundan uygulanacak arıtma yöntemi de farklı olmaktadır. Ekonomik ve renk gideriminde etkili tekniklerden biri de Fenton Prosesi'dir. Bu prosesin Türkiye için önemli bir sektör olan tekstil endüstrisi atıksularına uygulanabilirliği konusunda çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

1.2. Çalışmanın Amacı Ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, asit boyarmaddelerin sebep olduğu rengin Fenton oksidasyonu yöntemi ile gideriminin incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak sentetik numune ile, ikinci aşamada gerçek atıksu numunesi ile çalışılmıştır. Çalışmanın kapsamı aşağıda özetlenmiştir.

Bölüm 2'de tekstil endüstrisindeki genel prosesler, tekstil atıksularının karakterizasyonu ve renk giderim yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

Bölüm 3'te tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler ve sınıflandırılması, asit boyarmaddelerin özellikleri ve boyama metodları özetlenmiştir.

Bölüm 4'te Fenton oksidasyonu ve bu yöntemin kullanıldığı alanlar ve Fenton reaktifleri kullanılarak gerçekleştirilen renk giderimi işlemleri açıklanmıştır.

Bölüm 5'te deneysel çalışmalar, Bölüm 6'da ise sonuçlar verilmiştir.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

Ekonomik kalkınmamızda en önemli sanayilerden biri olan tekstil endüstrisinde atıksular miktar ve özellik bakımından değişiklik gösterirler. Tekstil atıksuları çevre kirliliği açısından alıcı ortamlara yüksek yükler vermektedir. Tekstil endüstrisi Türkiye’deki toplam endüstriyel üretimin %13’ünü kapsamaktadır. [2]

2.1. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri

Tekstil endüstrisi’nde işlenen elyaf türleri pamuklu, yünü ve sentetik elyaflardır. Uygulanan ana işlemler; haşılama, haşıl sökme, ağartma, merserize etme, boyama ve aprelemedir.[3]

Haşılama: İnce kumaşlar dokunurken çok ince iplik kullanılması gerekmektedir. Bu incelikteki iplik, dokuma sırasında maruz kalacağı gerilimlerin etkisiyle kopmaktadır. Bu tür durumlarda, nişasta gibi maddeler kullanılmakta ve kumaş geçici olarak sağlamlaştırılmaktadır. Yapılan bu işleme haşılama denilmektedir.

Yıkama: Boyama ve apreleme aşamalarına kumaş hazırlamak için, haşılama işleminden gelen haşıl maddelerinin giderilmesi gerekmektedir. Bu sebeple yıkama işlemi uygulanmaktadır.

Ağartma: Doğal renklendiricileri gidermek için bu aşamada klor veya peroksit kullanılmaktadır.

Merserize etme: Bu işlemin amacı, pamuk elyafının parlaklığını düzenlemektir.

Boyama: Boya işlemi, çok çeşitli yöntemlerle ve yardımcı kimyasal maddeler eklenerek çok çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Atıksuda kirlilik yükünün %20-40’ını oluşturmaya karşın yüksek derecede renklilik oluşturmaktadır.[4]

2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

Tekstil endüstrisi'nde atıksular miktar ve özellikleri bakımından çeşitlilik göstermektedirler. Atıksu karakterini etkileyen en önemli faktör işlenen hammaddedir. Doğal elyaflara yapay elyafların katılmasıyla pamuk ipliği-suni ve sentetik iplik karışımı, yün ipliği-suni ve sentetik iplik karışımı gibi ürünler elde edilmektedir. Bu işlem tekstil proseslerinin farklı olmasına yol açmaktadır. [5]

Tekstil atıksuları boyarmadde muhteviyatı yüksek olan, yüksek askıda katı maddeye sahip, yüksek pH değişkenliği olan, yüksek sıcaklık ve KOİ'ye sahip bir atık olarak tanımlanmaktadır.

pH değişimleri boyama prosesinde kullanılacak boyarmaddenin türüne bağlı olarak meydana gelmektedir. Tekstil atıksularının sıcaklığı diğer endüstriyel atıksulara nazaran çok daha yüksek olmaktadır. Boyama prosesinde 90°C veya daha yüksek bir sıcaklıkta çalışılmaktadır

Tekstil atıksuları KOİ içeriklerine ve renk yoğunluklarına bağlı olmak üzere yüksek, orta ve düşük kirliliğe sahip atıksular olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadırlar. Yüksek kirlilikte bir atıksuyun KOİ değeri 1600 mg/L'nin üzerinde koyu renkte ve bulanık, orta kirlilikteki atıksuyun KOİ değeri 800-1600 mg/L arasında, düşük kirlilikteki atıksuyun KOİ değeri de 800 mg/L'nin altında olmaktadır.[6]

Tekstil atıksularının en önemli özelliği olan boyarmaddelerin yanında kumaşın türüne ve boyama işleminin özelliğine göre çeşitli katkı maddeleri katıldığı için atıksuların arıtılması güçleşmektedir. Bu endüstride proses, kimyasal madde ve uygulanan işlemlerin farklı oluşu atıksuların bir işletmeden diğerine değişiklik göstermesine sebep olmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuyunun genel karakteri Tablo 2.1'de gösterilmiştir.[3]

Tablo. 2.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Genel Karakteri

Parametreler	Karakteristik Değerler (mg/L)
BOİ	400-800
KOİ	800-1600
AKM	150-400
Yağlar	100-300
Toplam Katı	1000-2500
N	30
Parametreler	0,2
pH	10-12

Sıcaklık, pH, renk, KOİ, BOİ, toplam katı madde miktarı tekstil atıksuyunun kontrolü için yeterli parametrelerdir.

Tekstil endüstrisi atıksuları boyamada kullanılan çeşitli yapılardaki boya maddeleri ile yardımcı kimyasalları içermektedir. Renkli atıksular , alıcı ortama deşarj edildiği zaman aşırı kirlilikten dolayı suyun ışık geçirgenliğini engellediğinden sudaki organizmaların fotosentez yapmasını engellemekte ve ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkilemektedir.

Elyaf türüne göre boyama işlemi sırasında oluşan atıksu kirliliği Tablo 2.2’de verilmiştir.[3]

Tablo 2.2. Boyama işlemi sırasında oluşan atıksu kirliliği

Yünlü Tekstil	Asidik pH Yüksek renklilik Yüksek BOİ ve zehirlilik
Pamuklu Tekstil	Yüksek BOİ ve toplam katı Nötr-alkali pH
Sentetik Tekstil	Boya, HCl, sülfonat yağlar, formikasıit, aromatik aminler, sülfatlar

2.3. Renk Giderim Yöntemleri

Tekstil atıksuları kompleks yapısından ve farklı proseslerde çok çeşitli kimyasal maddelerin kullanılmasından dolayı tipik bir atıksu olarak tanımlanması zordur.

Genel olarak atık suların arıtılması ve renginin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemleri birbirinden ayırmak mümkün değildir. Arıtma amacıyla kullanılan metodlar; mekanik (ızgara-kum filtreleri, dengeleme, nötralizasyon, katı-sıvı ayırımı), biyolojik (aerobik ve anaerobik arıtma), fiziko-kimyasal proseslerden ibarettir (kimyasal oksidasyon, ozonlama, klorlama, adsorblama, iyon değiştirme, membran prosesler, koagülasyon, flokülasyon).[7]

Organik endüstriyel atıklar için etkili yöntemlerden biri olan biyolojik arıtma yöntemi BOİ ve askıda katı maddelerin gideriminde etkili olmasına karşın renk gideriminde o derece etkili olmamaktadır. Renk giderme işleminde etkili olan yöntemler; koagülasyon, yüzdürme, adsorbsiyon, ozonlama, klorlama ve oksidasyondur.

Koagülasyon yönteminde; iyi bir verim için etkili koagülantın bulunması gerekmektedir. İnorganik koagülantların atığa eklenmesiyle fiziko kimyasal karakterinde değişiklikler (pH değişmesi gibi) oluşabilmektedir. Bu yöntemin dezavantajı; çamur tabakasının oluşmasıdır. Oluşan çamurun uzaklaştırılma sorunu arıtma maliyetini arttıracığından bu tür problemlerle karşılaşmamak için koagülant olarak inorganik tuzlar yerine polielektrolit kullanılabilir.[3]

Flotasyon yönteminde; çözeltideki gaz habbeciklerin hareketi ile hidrofobik maddeler habbe yüzeyine yapışarak sıvı yüzeyinin en üst noktasına taşınmakta ve çözeltide zengin bir hava tabakası oluşturulmaktadır. Kullanılan yüzey aktif kimyasalları çözeltiden istenmeyen parçacıkların ayrılmasını sağlamakta ve böylece renkte giderilmiş olmaktadır.

Ozonlama işlemi moleküler yapıdaki çift bağları kırarak daha küçük organik moleküllere dönüştürmektedir. Ayrıca biyolojik arıtma verimini yükselttiğinden ozonlama işlemi kimyasal arıtma sonrası kullanılabilir. Yan ürün olarak oksijen vermesi ve toksik bileşik oluşturmaması açısından oksitleyici olarak ozon tercih edilebilir.

Fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile renk giderimi sağlanabilmektedir, mineral asitlerde ya da CO_2 , H_2O 'ye okside olabilen sistemlerde daha iyi verim elde edilmektedir.

Elektrokimyasal yöntemde, demir elektrolardan oluşan anot ve katotta oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları gerçekleşmektedir. Yeterli gücün sağlanması ile boya molekülleri, katotta küçük organik moleküllere indirgenmektedir. Bazı küçük organik moleküller ve askıda katı maddeler $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile tutulmaktadır.

Renk gideriminde klorlamanın kullanılmasında çok iyi bir sonuç elde edilebilir, fakat bu işlemin dezavantajı kanserojen madde oluşumuna sebep olmasıdır. Ayrıca hipoklorit kullanılması ağır metal ve organik karbon içeriğini de arttırmaktadır.

Adsorbsiyon renk gideriminde en etkili yöntemlerden biridir. Adsorban olarak kullanılan aktif karbon çok pahalıdır ve arıtma maliyetini arttırmaktadır. Maliyeti düşürmek için aktif karbon yerine mısır koçanı, bentonit, mangal kömürü gibi maddeler kullanılabilir.[3]

İstenmeyen bileşiklerin oksitlenerek azaltılması ve uzaklaştırılması için kimyasal oksidasyon prosesi uygulanabilir. Kimyasal oksidasyon, hidrojen peroksit ve klor kullanılarak tekstil endüstrisi ve kağıt endüstrisi gibi atıksularda kullanılmaktadır. Oksidasyon işlemi, serbest veya bileşik yapısında bulunan elementin değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanmaktadır. Yükseltgenme-indirgenme olayları oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Redoks reaksiyonu 'oksidasyon yarı reaksiyonu' ve 'redüksiyon yarı reaksiyonu' diye tanımlanan iki yarı reaksiyondan oluşmaktadır. Reaksiyonlar esnasında elektron alan indirgenip oksitleyici adını, elektron veren oksitlenip indirgeyici adını almaktadır. Oksitleme koşullarına ve oksidanta bağlı olarak toksik maddeler, renk, kirlilik v.b. karakteristik özellikler istenilen değere indiği zaman bu işlem her zaman sonuna kadar gerçekleşmeyebilir ve ekonomik açıdan pratikte tam bir oksidasyon işlemi gerçekleşmeyebilir.

Fenton oksidasyonu ile renk giderimi oksidasyon ve koagülasyon işlemlerinin birleşimi sonucu uygulanan, sudaki oksijen miktarını arttırabilen bir işlemdir. Fenton prosesi ile renk giderimi işlemlerinde yüksek bir verim elde edilebilir.

Membranla arıtma işlemi, yüksek basınç altında bir sıvının polimerik bir membrandan geçirilerek bileşenlerine ayrılması ile gerçekleşmektedir. Membran deliklerinin suyun geçişini sağlayabilecek özellikte olması istenmektedir. Ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon yöntemleri membran prosesler olarak tanımlanmaktadır. Ters osmoz uygulamaları kimya, tekstil, petrokimya, kağıt ve gıda sanayi atıksularının, çöp sızıntı suyunun ve evsel atıksuların arıtımında kullanılmaktadır. Atıksulardan rengin giderimi için membran proseslerin verimi yüksektir. Ayrıca bu prosesle diğer kirletici parametrelerin giderilme verimlerinde oldukça yüksektir.[8]

2.4. Renk Giderimi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Takımcı (1996) tarafından yapılan çalışmada, Anaerobik arıtma işleminin azoboyası içeren karışımlardaki renk giderimi üzerindeki etkisini incelenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda, orijinal atığın anaerobik arıtımında 5 gün içerisinde KOİ değerinde % 58 bir azalma gözlemlendiği tesbit edilmiştir. Hazırlanan sentetik numunelerde ise boya miktarı arttıkça % KOİ gideriminin azaldığı görülmüştür. Renk parametrelerinde kısa sürede meydana gelen değişim azo çift bağlarının anaerobik arıtımı esnasında oluştuğu sonucuna varılmıştır. [6]

Tekstil sanayi atıksularının arıtılması için iyi verim elde edilen proseslerden biri ters osmozdur. Bu yöntemle tekstil sanayi atıksularında % 90 geri kazanım sağlanmaktadır. Tekstil atıksularının arıtılmasında ters osmozun avantajları; arıtılan atıksuyu proseste tekrar kullanarak su ihtiyacını ve atıksu miktarını azaltmak ve atıksuda bulunan boya pigmentleri gibi değerli maddelerin geri kazanılmasıdır. Scott (1995) tarafından boyama prosesi atıksularının arıtılması için yapılan çalışmada, poliakrilik-zikronyum oksitten yapılmış tüp şeklindeki membranın kullanıldığı ters osmoz prosesinde boya pigmentlerinde % 97 azalma ve %95 geri kazanım sağlanmıştır. [9]

Champell indigo, kükürtlü ve direkt boyarmaddeleri ihtiva eden tekstil atıksularının renginin giderilmesi konusunda çalışmalar yapmıştır. İndigo boyarmaddelerden kaynaklanan rengin giderimi esnasında, koagülant olarak alümin ve kalsiyum klorürü ayrı ayrı kullanmış ve sonuç olarak optimum değer olarak 2 gr/L CaCl_2 kullanarak

%90 renk giderimi elde etmiştir. Kükürtlü boyarmadde ve direkt boyarmadde ile yapılan çalışmalarda koagülasyonla iyi bir verimin elde edilemediği sonucuna varmıştır.[10]

Thornton ve Moore adsorbent olarak granüle aktifleşmiş boksit ve granüle Georgia-Florida tipi kil kullanarak boyarmaddelerden kaynaklanan rengin adsorbsiyon yöntemiyle giderilmesi, boyarmaddelerin geri kazanımı ve adsorbentin rejenerasyonu konusunda çalışmalar yapmışlardır. Sonuç olarak; Mono azo asit boya olan Calcocid orange Y ile yapılan çalışmada, rejenerasyon metodu olarak 1800°C'de yakma işlemi uygulandığında renk giderme verimini %68.5 ve geri kazanma yüzdesini %92 bulmuşlardır.

Kace ve Linford dispers boyarmaddelerin renginin giderilmesi için yaptıkları çalışmalarda; Sandoz blue-green ve sandoz red, sentetik polielektrolit olarak PEI (polietilenimin)400, PEI 1000 ve PEI 1090 ve alum kullanmışlardır. Her iki boyarmadde için 30 mg/L PEI 400, 50 mg/L PEI 1000, 40 mg/L PEI 1090 kullanarak yapılan çalışmada %90 verimin 30 mg/L PEI 400 kullanıldığı zaman olduğu sonucuna varılmıştır. pH = 5'te 4 mg/L PEI 400 ile 2 mg/L alum kullanılması halinde %95 verim ve daha az polielektrolit kullanıldığı görülmüştür. Bunun sebebini; düşük pH'ta kullanılan polielektrolitin daha fazla pozitif yüklü olduğu ve boyarmaddenin yükünü azaltmak için gerekli polielektrolit miktarında buna bağlı olarak daha az olacağı şeklinde açıklamışlardır.

Souhher ve Alspaugh tekstil atıksularının bir pilot tesiste fiziksel, kimyasal ve biyolojik tasfiyesini araştırmışlardır.

Fiziksel tasfiye deneylerini 1.2 m. derinliğinde 227 L hacmindeki ağaç havuzlarda yapmışlardır. Atıksu havuza konup karıştırıldıktan sonra alınan numune üzerinde yapılan çalışmalarda; kükürt boyarmaddesi ihtiva eden atıksularda 23 günlük bekleme süresi sonunda pH'ın 10.2'den 9.1'e indiğini, renk giderme veriminin %28.6 , BOİ giderme veriminin %16.3 olduğu sonucunu elde etmişlerdir. Kükürt ve indigo boyarmaddesi ihtiva eden atıksuda 14 günlük bir bekleme süresi sonunda BOİ ve renkte bir değişiklik gözlenmezken pH'ın 9.8'den 8.9'a indiğini gözlemlemişlerdir. Apreleme, beyazlatma ve pişirme ünitelerinden çıkan atık suların karışımından aldıkları numunelerde yapılan çalışmalarda 21 günlük bekleme süresi

sonunda pH'ın ve rengin değişmediği görülmüştür. % 40 tekstil atıksuyu, % 60 evsel atıksu karışımından alınan numunelerde yapılan deneysel çalışmalarda 18 günlük bekleme süresi sonunda, BOİ giderme verimini % 30.4, renk giderme verimini % 32 olarak elde etmişlerdir.

Kimyasal tasfiye konusunda; kükürt, direkt, vat ve indigo boyarmaddeleri üzerinde değişik koagülantlar için renk giderme verimini bulmak için deneysel çalışmalar yapmışlardır. Deneysel çalışmalar sonucunda direkt boyarmaddesi için koagülant olarak $\text{FeSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmasıyla %90 renk giderildiği görülmüştür. Kükürtlü boyalar için koagülant olarak H_2SO_4 , FeSO_4 ve alumün tek başlarına kullanılması halinde %99 renk giderme verimi sağlandığını belirlemişlerdir. Vat boyalar için, FeSO_4 ve alumün koagülant olarak kullanılmasıyla %87.5 renk giderme verimi elde etmişlerdir. İndigo boyalarda, $\text{FeSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 ' nin kullanılmasıyla % 94 renk giderildiğini görmüşlerdir.

Southey ve Alspaugh, % 75 evsel atıksu ile % 25 kükürtlü ve indigo boyarmaddesi ihtiva eden atıksu karışımını iki basamaklı damlatmalı filtre ile tasfiye ettiğinde % 68 BOİ giderimi, % 40 renk giderimi; % 25 evsel atıksu ile % 75 kükürtlü ve indigo boyarmaddesi ihtiva eden atıksuyun karışımını aynı şekilde tasfiye ettiğinde %55.2 BOİ giderimi ve % 38.6 renk giderimi elde etmişlerdir.

Davis, Koon ve Adams boyahaneden çıkan atıksularının aktif çamur tesisinde tasfiyesi edilmesiyle % 40 renk ve % 95'lik BOİ giderildiği sonucunu elde etmişlerdir. Ayrıca küçük bir boyama ve apreleme tesisinden çıkan atıksuyun anaerobik tasfiyesi üzerinde yaptıkları çalışmalarda % 10 BOİ, % 40 renk uzaklaştırılması sağlamışlardır. Aynı atıksu üzerinde çeşitli koagülantlarla yaptıkları çalışmalarda en iyi renk giderme verimini FeCl_3 ile sağlamışlardır. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanarak yaptıkları kimyasal koagülasyonda %60-80 renk giderimi sağlamışlardır. Atıksuyun rengini gidermek için $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile koagülasyonundan sonra hidrojen peroksit kullanıldığı zaman bu işlemin çok yavaş olduğunu, pH = 12'de 24 saat sonunda yeterli bir renk giderimi olduğunu belirlemişlerdir. Hidrojen peroksit yerine kalsiyum hipoklorit kullanıldığı zaman rengin tamamen giderildiğini tespit etmişlerdir.

Grau, kimyasal çöktürme renk gideriminin pH'a, sıcaklığa, boyarmadde ve tuz konsantrasyonuna ve boyarmaddenin türüne bağlı olduğunu belirlemiştir. Boyarmaddenin türüne bağlı olarak kimyasal çöktürme reaksiyonlarının optimum proses koşullarında renk giderme veriminin % 80-90 olduğu aonucuun elde etmiştir.

Perkins ve diğ. asit boyarmaddeler üzerinde ozonlamanın renk giderimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. 0.04 gr/L boyarmadde içeren karışımda 65 ppm ozon (toplam verilen ozonun % 65' i olduğu belirtilmiştir.) tüketildiği zaman % 100 renk giderimi sağlamışlardır. Sıcaklığın renk giderimi üzerindeki etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda, renk giderimi için gerekli sürenin 80°C için en kısa sürdüğünü fakat 80°C, 50°C ve 25°C sıcaklık değerleri için tüketilen ozonun çok fazla değişmediğini gözlemlemişlerdir.[10]

Namboodri ve Perkins tarafından dispers boyarmaddelerin ozonlama ile renginin giderilmesi çalışmaları yapılmıştır. Disperse Red 13 ve Blue 60 için 40 saniyede renk giderimi sağlanmış ve Red 60 ve Orange 3 için 60 saniyede gerçekleştiğini sonucunu elde etmişlerdir. Renk gideriminin % 70' inin ilk 1 dakikada olduğu ve geri kalan kısmın 3 dakikada giderildiğini tespit etmişlerdir. 0.02 gr/L Disperse Red 13 ve Disperse Blue 60 için 160 ppm, Red 60 ve Orange 3 için 240 ppm ozon tüketildiğinde % 100 renk giderimi sağlandığı sonucuna varmışlardır. [11]

3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYARMADDELERİN ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMA ALANLARI

Cisimlerin renklendirilmesi işlemine “boyama”, bu işlemde kullanılan maddelere ise “boya” denilmektedir. Boya ile boyarmadde kelimeleri konuşma dilinde birbirlerinin yerine kullanılmaktadır; fakat, bu iki sözcük eşanlamlı değildir. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancası ile tatbik edilir ve boyanın tatbik edildiği yüzeyin kuruması ile yüzey bir tabaka ile kaplanmış olur, bu işlem boyama değil örtülmedir. Elyaf ve kumaşı renklendirmek için kullanılan maddelere “boyarmadde” denir. Boyarmaddeler organik yapıda olup, çözelti veya süspansiyon halinde çeşitli yöntemlerle cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşirler ve cismin yüzey yapısı değişerek renk oluştururlar.[12]

3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılmaktadırlar. Boyama uygulayıcıları genellikle boyarmaddenin kimyasal yapısından çok, onun hangi yöntemle elyafı boyayabileceğine yani boyama özellikleri bakımından hangi gruba girdiği ile ve bu işlemin maliyetiyle ilgilenmektedirler.[13]

3.1.1. Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırma

Kimyasal yapılarına göre;

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri
- Aza [18] boyarmaddeleri

olmak üzere sınıflandırılmaktadır.

Boyarmaddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenol, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakinin, ftalosiyenin, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere türleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilmektedir.[13]

3.1.2 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

- Direkt Boyarmaddeler:

Bu tip boyarmaddeler sülfonik asitlerin bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluturan iyon anyon şeklinde olmaktadır. Bu sebepten dolayı $[B.M.SO_3]^-Na^+$ genel formülüyle ifade edilmektedirler. Bu formüle göre, B.M.=Boyarmaddeyi göstermektedir. Direkt boyaların büyük bir kısmı kimyasal konstitüyonları bakımından azo boyarmaddeleri grubuna girmektedir. Selülozik elyafa doğrudan doğruya bağlanabilmektedirler. Protein elyafı boyama özelliği vardır ama bu amaç için sadece özel durumlarda kullanılmaktadırlar. Asit boyarmaddeler ile arasındaki sınır pek kesin değildir. Örneğin Direct Red 37, hem direkt boya olarak selüloza, hem de asit boyarmadde olarak protein elyafa uygulanabilmektedir. [13]

- Küpe Boyarmaddeleri:

Kendi başlarına suda çözünmezler; fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid ($Na_2S_2O_4$) gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuke bileşiklerine dönüşmektedirler. Leuke bileşiklerine karşı selülozun afinitesi vardır. Elyaf tarafından leuke bileşiği adsorblanmakta ve yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüştürülmektedir. Küpe boyarmaddelerinin haslıkları son derece iyidir, fiyat olarak yüksektirler.[13]

- Kükürt Boyarmaddeleri:

Kükürt içeren karmaşık yapılı organik bileşiklerdir. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Renkleri parlak değildir, yaş haslıkları çok yüksektir, fiyat olarak çok düşüktürler.[13]

- Azoik (Naftol AS) Boyarmaddeleri:

Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Suda çözünen kenetleme (naftol) komponentinin fularlanmasından sonra, diazolandırılmış bazla muamele sonucu elyaf içinde oluşturulurlar. Selülozik elyafın parlak, has renklere boyanmasında kullanılırlar.[13]

- Reaktif Boyarmaddeler:

Selüloz ile kimyasal reaksiyon vererek kovalent bağ oluşturmaktadırlar, bu nedenle yaş haslıkları yüksek olmaktadır. Soğuk çözeltide de boyama özelliklerinden dolayı ısıdan tasarruf sağlamaktadırlar. Sürekli boyama yöntemleri için uygundurlar.[13]

- Ingrain Boyarmaddeleri:

Ftalosiyanın boyarmaddeleridir. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Ftalodinitril türevleriyle bakır, nikel gibi bazı metal tuzlarının elyaf içinde birleştirilmesiyle oluşturulmaktadırlar. Bu nedenle haslıkları çok yüksektir.[13]

- Oksidasyon Boyarmaddeleri:

Selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Anilinyum hidroklorürün elyaf içinde yükseltgenmesiyle oluşturulan anilin siyahı bu gruba girer. Haslığı yüksek olan bir boyarmaddedir.[12]

- Bazik Boyarmaddeler:

Organik bazların hidroklorürü şeklinde bulunur. Renkli kısım katyon halindedir. Genel formülleri $[B.M.NH_3]^+ Cl^-$ şeklindedir. Son zamanlarda bunlara “katyonik boyarmaddeler” denmektedir. Yün ve pamuk boyarmaddesi olarak kullanılmasının yanı sıra son zamanlarda poliakrilonitril elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. [12]

- Mordan Boyarmaddeleri:

Doğal ve sentetik olmak üzere çeşitleri vardır. Sentetik olanları çoğunlukla antrasenden türer. Tekstil materyale karşı afiniteye sahip değildirler. Selülozik ve protein elyafı bir metal tuzuyla mordanlandıktan sonra boyayabilirler.[13]

- Krom Boyarmaddeleri:

Diğer bir ismi de asit mordan boyamaddeleridir. Yün ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılır. İlk olarak asit boyarmaddesi gibi elyaf üzerine çektilir. Daha sonra kromlama yapılarak boyama işlemi tamamlanır. Dolayısıyla yaş haslıkları çok yüksek olan boyamalar gerçekleştirilir.[13]

- Metal-Kompleks Boyarmaddeleri:

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturması ile elde edilirler. azo grubu kompleks oluşumunda önemli rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılmaktadır. Metal kompleks boyarmaddeler 1:1 ve 1:2' lik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bu tip boyarmaddeler daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve boyama haslıkları yüksektir.[13]

- Pigment Boyarmaddeleri:

Boyarmaddelerin özel bir grubudur. Tekstil elyafa karşı afinitesi yoktur. Bu sebepten dolayı reçine gibi bir bağlayıcı bir madde yardımıyla elyafa fıkse edilirler. Elyafın kimyasal yapısına ve histolojik yapısına bakmaksızın basit bir metod uygulanarak her cins elyafa uygulanabilmektedir. Açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları yüksektir, fakat sürtünme haslığı yüksek değildir ve koyu renkler elde edilemez. Bağlayıcı hava etkisiyle parçalanabilir ve bağlayıcı kumaşa sertlik verebilir. [13]

- Dispers Boyarmaddeler:

Bu tip boyarmaddeler, hidrofob özelliğe sahip primer sekonder asetat ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılır. Dispers boyarmaddeler, sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütölmüş süspansiyonları şeklinde kullanılır. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama işlemi , boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleştirilir. [13]

- **Asit Boyarmaddeler:**

Direkt boyarmaddeler gibi sülfonik asitlerin veya nadiren karboksilli asitlerin tuzları şeklindedirler. Genel formülleri $[B.M-SO_3-Na]$ şeklindedir. B.M=Boyarmaddeyi (renkli kısım) gösterir. Boyarmaddenin molekül yapısında bir veya birden çok sülfonik asit grubu $[SO_3]$ veya karboksilik asit $[-OOH]$ grubu içerirler. Selülozik elyafa karşı afinitesi yoktur. Protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bunlara asit boyarmadde denilmesinin sebebi, boyama işleminin asidik banyolarda yapılması ve çoğunun organik asitlerin tuzları olmasından kaynaklanır. Kimyasal olarak anyonik yapıdadır.[13]

3.1.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre; suda çözünen ve suda çözünmeyen olmak üzere ikiye ayrılırlar.[12]

a) Suda Çözünen Boyarmaddeler:

En az bir tane tuz oluşturabilen grup taşırlar. Boyarmadde sentezi sırasında başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesi istenir. Ancak sentez sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermemesi durumunda bu grup daha sonradan da moleküle eklenerek çözünürlük sağlanabilir. Bu tip boyarmaddeler tuz oluşturan grubun karakterine göre üçe ayrılır.

- **Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler**

Suda çözünen grup çoğunlukla sülfonik grup $[-SO_3]$, bazen de karboksilik asitlerin $[-COO^-]$ sodyum tuzlarını içerirler. Boyarmaddenin rengi anyonun mezomerisinden kaynaklanır. Asit ve direkt boyarmaddeler bu tip özelliktedir.

- **Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler**

Çözünürlüğü sağlayan bazik grup ($-NH_2$ gibi), asitlerle tuz oluşturmuş şekilde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılmaktadır.

- **Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler**

Molekül hem asidik hem de bazik gruplar içermektedir. Bu tip boyarmaddeler bir iç tuz oluştururlar. Boyama işlemi esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

- b) Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler:**

Suda çözünmeyen bazı boyarmaddeler ticari olarak hamur (paste) şeklinde bulunur. Bunlar uygulamayı kolaylaştırmak için sulu bir ortamda ince dispers hale getirilir. Boyarmaddeyi çözmek için yumuşak su kullanılır. Aksi halde boyarmaddelerin çoğu suya sertlik veren iyonlarla reaksiyona girerek suda çözünmeyen maddeler oluşturup renk tonunda değişiklik olmasına neden olurlar. Boyarmaddelerin çözünmesinde, çözünmemiş partiküllerin olmamasına dikkat edilmelidir. Suyla zor ıslanan boyarmaddeler ıslatıcı yardımıyla kolaylaştırılır. Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri substratta ve organik çözücülerde çözünen, geçici çözünürlüğü olan, polikondensasyon, elyaf içinde oluşturulan ve pigmentler diye çeşitli gruplara ayrılırlar.

- **Substratta Çözünen Boyarmaddeler**

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu gruba girer.

- **Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler**

Bu tip boyarmaddeler bütün organik çözücülerde çözünürler. Bu tip boyarmaddelere solvent boyarmaddeleri de denilir. Uygulamada spray ya da lak halinde tatbik edilir. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılır.

- **Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler**

Elyafa uygulanırken çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünür hale getirilip daha sonra uygulanmaktadır. Bu işlemten sonra, elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu yöntemle uyularak tatbik edilmektedir.

- Polikodensasyon Boyarmaddeleri

Elyaf üzerine tatbik edilirken veya tatbik edildikten sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bu tip boyarmaddelerden olan Inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluşturmaktadırlar.

- Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulurlar. Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyeninler bu tip boyarmaddelerdir.

- Pigmentler

Boyarmaddelerden farklı yapıda olup elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi yoktur. Bunlar süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanmaktadırlar.[12]

3.2. Azo Boyarmaddeleri

Azo boyarmaddeleri organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri hariç bütün boyarmaddelerin kimyasal konstitüsyonunda azo grubu bulunmaktadır. Yapılarındaki kromofor grup olan azo $[-N=N-]$ grubu ile karakterize edilirler. Azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. $[-N=N-]$ gruba bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka olabilir. Dolayısıyla molekülde en az bir aril grubu bulunmaktadır.

Azo boyarmaddelerinin genel formülleri ; $Ar-N=N-R$ şeklindedir.

$R=Aril$, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Molekül yapısında alifatik grup olan azo boyarmaddelerin renk şiddeti diğerlerine göre daha düşük ve haslık özellikleri de değişik olabilmektedir. Sentetik boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanırken doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmamaktadır. Başlangıç maddelerinin sınırsız olarak

değiştirilmesi, sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit bir şekilde yapılması çok sayıda bu tip boyarmaddenin elde edilmesini mümkün kılmaktadır.

Molekül yapısındaki azo grubuna [-N=N-] göre mono-, dis-, tris-, tetrakis-...azo boyarmaddeleri olmak üzere çeşitli türleri vardır. Azo boyarmaddelerinin isimlendirilmeleri ve sembolize edilmeleri için bunların üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri 5 grupta toplanır.

A= Diazolanabilen primer amin

D= Tetrazolanabilen diamin

E= Kenetleme bileşeni (bir tek diazo bileşiğine eşdeğer)

M= Bir amino azo bileşiği şeklinde ikinci kez diazolanıp kenetlenebilecek yapıda bir primer aromatik amin

Z= İki veya daha fazla diazonyum bileşiğine eşdeğer yapıda kenetleme bileşeni

Azo boyarmaddelerinin değişik tiplerini gösterebilmek ve farklandırabilmek için bu harfler oklarla birlikte gösterilir. Örneğin, bir amin ve kenetleme bileşeninden oluşturulan monoazo boyarmaddesi, A→E şeklinde gösterilmektedir. Her boyarmadde bu şekilde, başlangıç maddelerinin isimleri ile daha açık bir şekilde gösterilebilir: Anilin→β- naftol gibi.[12]

3.3. Anyonik Azo Boyarmaddeler

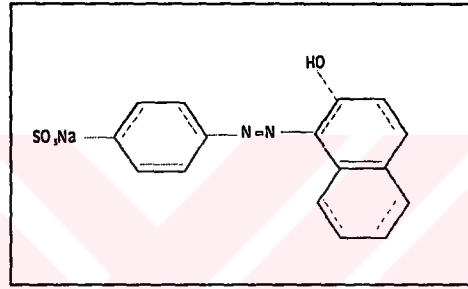
Molekülüne bağlı olarak bir anyonik grup taşıyan boyarmaddelere “anyonik boyarmadde” denir. Renklilik veren grup olarak azo-, antrakininon, trifenilmetan- ve nitro- gruplarına rastlanmaktadır. Azo içeren anyonik boyarmaddeler kendi aralarında beşe ayrılmaktadırlar: [12]

- 1) Asit boyarmaddeleri
- 2) Krom boyarmaddeleri
- 3) Metal-kompleks boyarmaddeleri
- 4) Direkt boyarmaddeleri
- 5) Reaktif boyarmaddeleri

3.3.1 Asit Boyarmaddeler

Asit boyarmaddeler yün, ipek, poliamid elyaf ile katyonik modifiye polialrilonitril elyafı boyamada kullanılmaktadır. Ayrıca deri, kürk, kağıt ve besin boyarmaddesi olarak da uygulama imkanı vardır.

Boyama işleminin asidik (pH=2-6) ortamda gerçekleşmesinden dolayı bu tip boyarmaddelere “asit boyarmaddeler” denilmektedir. Bunlar genellikle molekül ağırlıkları 300-500 arasında olan sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Moleküllerinde 3 veya 4’e kadar sülfonik asit grubu bulunmaktadır. Anyonun büyüklüğünden dolayı sulu bir çözeltide kolloidal elektrolit gibi davranmaktadır.



Şekil. 3.1. Bazik Sülfonik Asit

Yukarıda örnek olarak verilen bazik sülfonik asitler (Şekil 3.1) ilk asit boyarmaddelerdir ve sülfürik asit gibi bir mineral (anorganik) asitle asitlendirilmiş banyoda, yünü renklendirmek için kullanılmışlardır. Ancak bunun gibi basit boyarmaddelerin yıkama ve dinkleme haslıkları daha düşüktür. Bu güçlükleri yenmek için daha has boyarmaddelerin sentezi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda dink boyarmaddeleri bulunmuştur. Bu tip boyarmaddeler, daha az sayıda çözündürücü gruba sahiptir ve daha karmaşık molekül yapısına sahiptir. Yapılan diğer çalışmalar sonucunda daha yüksek haslığa sahip süper dink boyarmaddeleri bulunmuştur. Bunlar amonyum asetat içeren nötral banyolarda kullanılmaktadır. Amonyum asetat sıcakta amonyak açığa çıkararak banyoya asidik karakter kazandırır. Buna göre asit boyarmaddeleri üç grupta toplayabiliriz.[12]

3.3.1.1. Egalize Asit Boyarmaddeleri:

Bu tip boyarmaddelerin molekül ağırlıkları küçüktür. Molekülünün küçük olması nedeniyle oluşturdıkları iyonik bağ zayıftır ve kolayca kopabilir. Bunun sonucunda

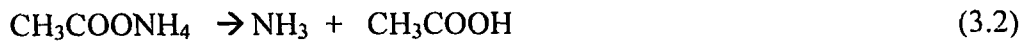
boyarmadde anyonunun migrasyon (göç etme) yeteneği vardır. Migrasyon, elyaf üzerindeki yüksek konsantrasyonlu bölgelerden düşük konsantrasyonlu bölgelere boyarmadde molekülünün göç etme yeteneğine verilen addır. Bu özelliğe sahip boyarmaddelerle egal (düzgün) boyama yapılmaktadır. Bu sebepten dolayı “Egalize Asit Boyarmaddeler” denilmektedir. Bu grubun boyama işleminde affiniteyi arttırmak ve iyonik bağ oluşumunu güçlendirmek için, protein zinciri üzerindeki (+) yüklü merkezler arttırılmaktadır. Bu nedenle, pH’ın 2-3.5 olduğu kuvvetli asidik ortamda çalışılmaktadır.

3.3.1.2. Asit Dink Boyarmaddeleri:

Çözündürücü grup sayısı daha az olan ve molekül ağırlığı daha yüksek olan boyarmaddelerdir. Boyarmadde molekülü büyüdükçe elyafa karşı affinite artmakta ve migrasyon güçleşmektedir. Daha büyük olan boyarmadde anyonunun elyafa bağlanması kolaylaşmaktadır. Bu nedenle daha yüksek pH (3,5-5,5) aralığında çalışılmaktadır. Dinkleme haslıklarının yüksek olmasından dolayı “Asit Dink Boyarmaddeler” denilmektedir. Bu tip boyarmaddelerde daah çok koyu renkler gözlenmektedir.[12]

3.3.1.3. Asit Süper Dink Boyarmaddeleri:

Hem molekül ağırlıkları hem de affiniteleri daha yüksek olan boyarmaddelerdir. Elyafa bağlanabilmesi için çok zayıf asidik ortam yeterlidir. Bu koşul $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ veya $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ile sağlanmaktadır. Bu tuzların sıcakta hidrolizi ile asit oluşmaktadır.



Molekül büyüdükçe kromofor grup artacağından, bu sınıfa ait boyarmaddelerin renkleri koyu ve donuktur. Moleküle kromojen olmayan grupların katılması ile parlak renkli olanların sentezide yapılmaktadır.

Asit boyarmaddelerin farklı pH alanlarında boyamasının nedeni elyaf-boyarmadde ilişkisi içinde daha açık bir şekilde görülebilmektedir. Kimyasal yapı bakımından bir

polipeptid olan protein zincirinde bazik ve asidik gruplar bulunmaktadır. Proteinler bir aminoasit polimeri olduğundan zincir uçlarında amino ve karboksil grupları içermektedir. Bu yapıdaki protein su gibi dielektrik sabiti yüksek sıvıya bir daldırıldığında iyonlaşmakta ve bunun sonucunda amino grupları -NH_3^+ (amonyum) ve karboksil grupları da -COO^- (karboksilat) şekline dönmektedir. İzoelektrik nokta denilen ve her protein türü için değişik bir değer olan bir pH noktasında zincir üzerinde (+) ve (-) yüklü iyonlar ekivalenttir ve toplam yük sıfırdır.



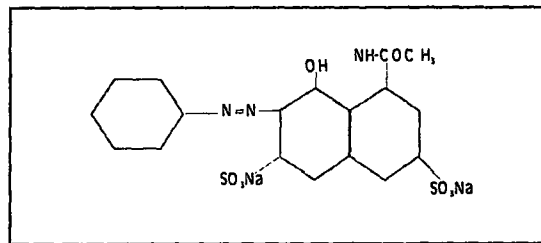
Asit boyarmaddelerin teknikte elde edilmesi için diazo bileşeni olarak genellikle anilin türevleri, benzidin kullanılmaktadır. Kenetleme bileşeni olarak turuncudan maviye kadar giden renkler için anilin, naftilamin, naftol ve aminofenol türevleri; sarı ve turuncu tonları için de fenil- pirazolon türevleri büyük önem taşımaktadır.

pH değişikliklerinde renk tonlarında değişme olmaması için, molekülde azo grubuna komşu hidroksi veya amino gruplarının olması gerekmektedir. Bu durumda azo grubu ile hidroksi veya amino grupları arasında hidrojen köprüsü oluşmaktadır. Böylece pH değişimlerinde istenmeyen renk değişimleri önlenmektedir.[12]

3.3.2. Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırma

3.3.2.1. Azo Boyarmaddeleri

1858 yılında Griess tarafından diazolandırma reaksiyonunun keşfinden sonra bir veya daha fazla azo grubu içeren çok sayıda asit boyarmadde sentez edilmiştir. Bunlardan en basit olanı Azogerranine 2G' dir. (Şekil 3.2)



Şekil. 3.2. Azogerranine 2G

Molekülde azo grubu sayısının artması rengin daha koyu ve mat olmasına neden olacağından bu gruba ait trisazo boyarmaddeleri çok azdır.[13]

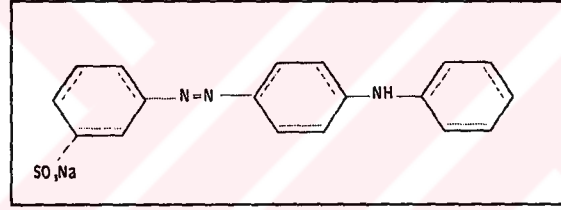
A. Monoazo Asit Boyarmaddeleri

Molekül yapısında tek azo grubu içerirler. Işık ve yıkama haslıkları orta derecededir. Fiyatlarının uygun olmasına rağmen uluslararası saf yeni yün damgasının kullanılması ile boyama işleminde daha yüksek haslıklara sahip boyarmaddelere ihtiyaç duyulmuştur. Bu yüzden bu tip boyarmaddeler kağıt, sabun, besin ve kozmetik maddeleri için kullanılmaktadır.

Kenetleme bileşeninin türüne göre monoazo asit boyarmaddelerinin sınıflandırılması aşağıda yapılmıştır.[12]

1) Aromatik aminlerden oluşan monoazo asit boyarmaddeler:

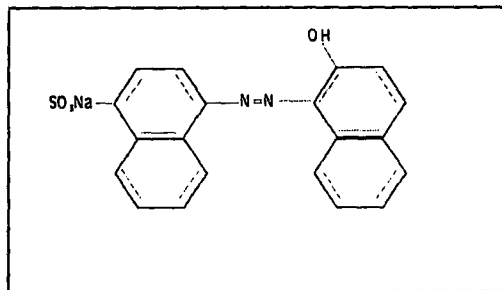
C.I. Acid Yellow 36, 13065 (Şekil 3.3) en eski azo boyarmaddedir.



Şekil 3.3. Acid Yellow 36

2) Naftol ve naftolsülfonik asitlerden oluşan monoazo asit boyarmaddeleri:

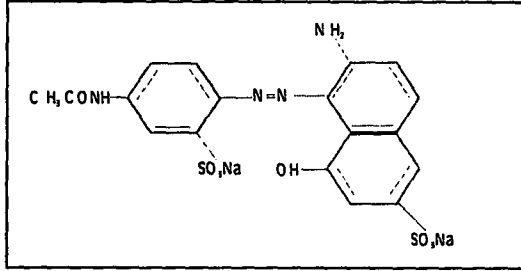
C.I. Acid Red 88, 15620 (Şekil 3.4) naftionik asit diazonyum tuzu ile 2- naftolden elde edilir.



Şekil 3.4. Acid Red 88

3) Amino naftol sülfonik asitlerden oluşan monoazo asit boyarmaddeler:

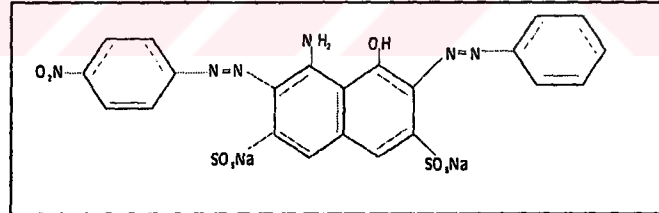
Işık ve yıkama haslıkları mükemmel ve iyi egalize olabilen boyarmaddelerdir. C.I. Acid Red 37, 17045 (Şekil 3.5)



Şekil 3.5. Acid Red 37

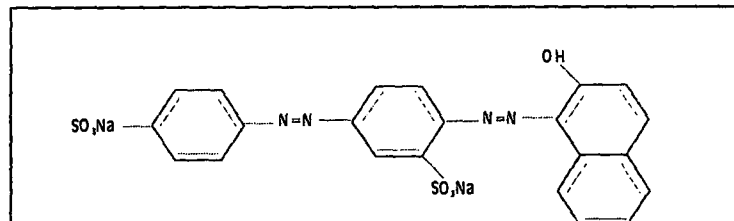
B. Disazo Boyarmaddeler

İki azo grubu içermektedirler. Kimyasal yapı ve oluşumlarına göre primer ve sekonder olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Primer disazo boyarmaddelerinin renk tonları siyah, koyu yeşil ve mavi gibi renklerle sınırlıdır. Deri boyamacılığında kullanılmaktadırlar. Bunlara örnek olarak yünü mavi-siyah tonda boyayan ışık haslığı iyi fakat yıkama haslığı orta derecede olan C.I. Acid Black 1, 20470 boyarmaddesi verilebilir. (Şekil 3.6)



Şekil 3.6. Acid Black 1

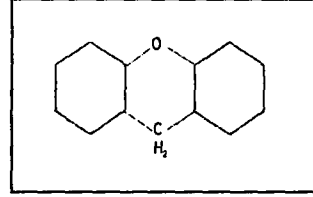
Sekonder disazo boyarmaddeleri ile kırmızıdan lacivert ve siyaha kadar giden renkler elde edilebilmektedir. Aminobenzen, aminoazotoluen veya bunların sülfonik asitlerinin naftolsülfonik asitlerle kenetlenmesi ile elde edilmektedirler. Bu tip boyarmaddelere örnek olarak C.I. Acid Red 66, 26905 verilebilir. (Şekil 3.7)



Şekil 3.7. Acid Red 66

3.3.2.2. Ksanten Boyarmaddeleri:

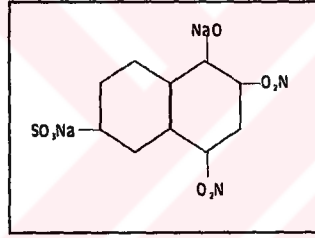
Bu grup yapı bakımından trifenilmetan boyarmaddeleriyle ilgili olup ksantenden türemektedirler. En bilinen üyesi Lissamine Rhodamine B' dir. (Şekil 3.8) [13]



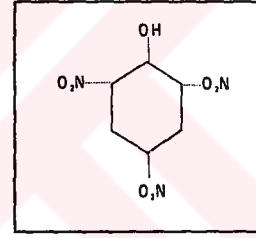
Şekil. 3.8. Lissamine Rhodamine B

3.3.2.3. Nitro Boyarmaddeleri:

Bunlar Naftol Yellow (Şekil 3.9) ve Pikrit Asit (Şekil 3.10) gibi nitrolandılmış aromatik bileşiklerdir.[13]



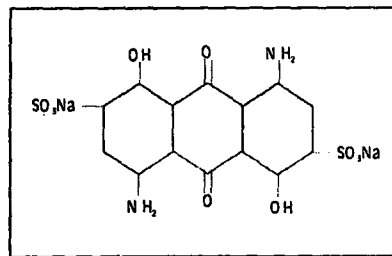
Şekil 3.9. Naftol Yellow



Şekil 3.10. Pikrik Asit

3.3.2.4. Antrakinon Boyarmaddeleri:

Yüksek haslıktaki boyarmaddelerdir. Örnek olarak Solway Blue B (Şekil 3.11) verilebilir.[13]

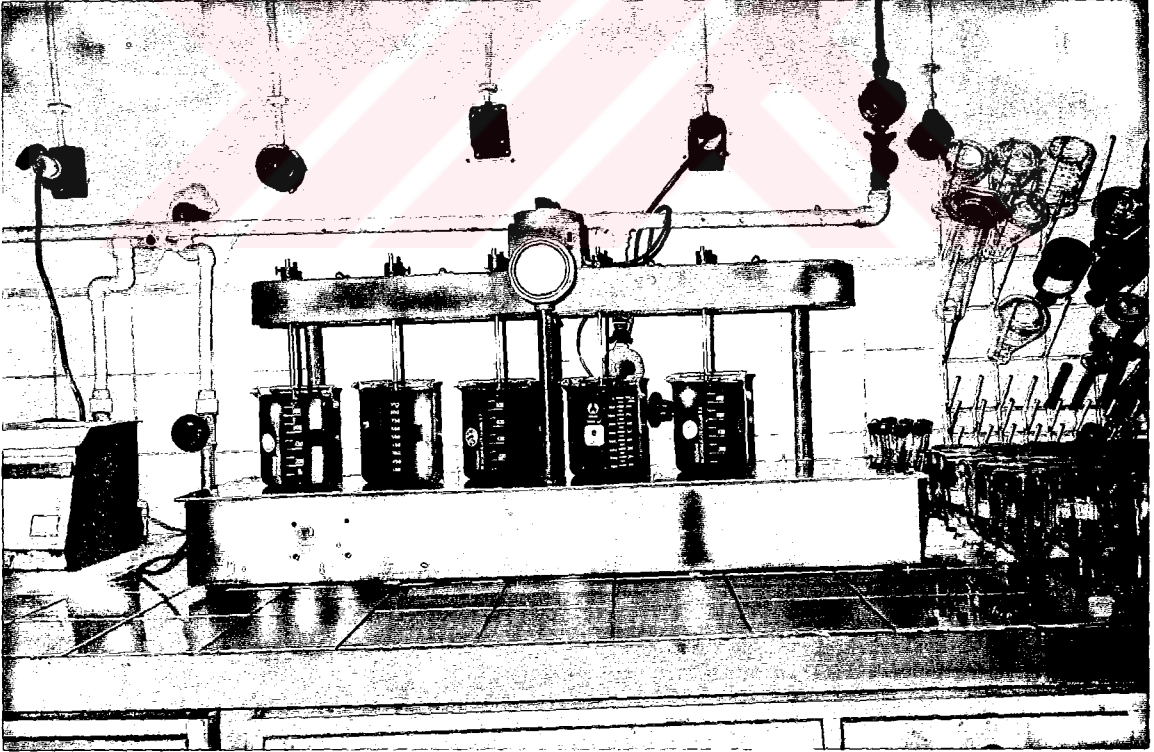


Şekil 3.11. Solway Blue B

5.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Orion marka pH metre,
- Phipps & Bird marka Jar Test cihazı (RPM),
- Millipore marka 0.45 μ m (White 47 mm) filtre kağıdı,
- Vakum filtre,
- Pharmacia marka spektrofotometre
- Pt-Co metoduyla renk ölçümünde HACH-DR marka spektrofotometre.
- KOİ seti kullanılmıştır.

Şekil 5.1' de deney teçhizatının fotoğrafı verilmiştir:



Şekil 5.1 Deney Teçhizatı (Jar Test Cihazı)

3.3.2.5. Ftalosiyenin Boyarmaddeleri:

Işık haslığı trifenilmetan asit boyarmaddelerinininkinden daha fazladır. Yünü parlak yeşilimsi renge boyar.[13]

3.3.2.6. Trifenilmetan Boyarmaddeleri:

Bu grubun ilk üyesi Nichelson mavisidir. Yapıları çok basittir.[13]

3.3.3. Boyama Metodları

Asit boyarmaddeler boyama metodları bakımından dört gruba ayrılır:

- 1) Kuvvetli asidik banyodan çekilenler,
- 2) Orta kuvvette asidik banyodan çekilenler,
- 3) Zayıf asidik banyodan çekilenler,
- 4) Çok zayıf asidik banyodan çekilenler.

Tablo 3.1’de her grupta hangi asit ilavesinin uygun olacağı, boyama banyosunun pH’ı ve asit boyarmaddelerin yüzde kaçının o gruba girdiği görülmektedir. 1., 2. ve 3.grupta asitle birlikte %10-20 Glauber tuzu da eklenmektedir.

Tablo 3.1. Asit Boyarmaddelerin Türüne Göre Uygulama Şartları

Grup	İlave Edilen Madde	Son pH	%
1	Sülfürik Asit	2.5-4	52
2	Formik Asit	4.0	8
3	Asetik Asit	4.5-5.5	23
4	Amonyum sülfat	6.0-8.5	17

Tablo 3.1’de asitlerin büyük bir çoğunluğunun 1. Gruba girdiği görülmektedir. Bunlara egalize maddeler denilmektedir.

3.3.3.1. Asitlerin Etkisi:

Bu sınıfın uygulanmasında en büyük yardımcı boya banyosuna ilave edilen asittir. Asit boyarmaddelerin büyük bir çoğunluğu banyoya asit konmadıkça yün üzerine çekilemezler. Örneğin, yün % 5' lik Asid Magenta ile yarım saat hafifçe ısıtılırsa ancak açık renge boyanmaktadır. Fakat % 4-5 sülfürik asit ilavesiyle kaynatıldığında koyu renge boyanmakta ve boyarmaddenin tamamı kumaş üzerine çekilmektedir. Asit konmadan yapılan boyamada boyarmaddenin ancak %3'ü kumaş üzerine çekilmektedir.[13]

3.3.3.2. Glauber Tuzunun Etkisi:

Glauber tuzu asit boyarmaddeler için egalize maddesi görevi görmektedir. Asidik ortamda protein elyaf katyon durumuna geçmektedir. Bu elyaf katyonuyla tuz oluşturmak için boyarmadde anyonlarıyla ortama ilave edilen sülfürik asitten doğan sülfat ve bisülfat anyonları bulunmaktadır. Bunlar elyaf yüzeyine daha çabuk erişerek elyaf katyonuyla tuz bağı oluşturmaktadırlar. Böylece elyaf üzerine boyarmadde anyonlarının bağlanacağı pozitif yüklü merkezler bir süre için bloke edilmekte ve boyarmadde anyonlarının elyaf üzerine ani olarak çekilmesi önlenmektedir. Ani çekim dalgalı boyamaya sebep olduğu için istenmez. Ortama ilave edilen glauber tuzu, boyarmadde anyonları ile sülfat anyonları arasındaki rekabeti sülfat lehine çevirerek boyarmadde çekimini yavaşlatmaktadır. Böylece düzgün boyama sağlanmış olmaktadır.[13]

3.3.3.3. pH' ın Etkisi

Asit boyarmaddeler için boyama işlemi esnasında hiçbir pH değerinde çekim % 100 değildir. Bu grubun uygulandığı pH değeri olan 2,5-3 aralığında çekim, hemen hemen pH'a bağlı olmadığı halde, dink ve süperdink boyarmaddelerinde boyamanın yapıldığı pH aralığında (4,5-5,5 ve 6-8,5) çekim pH'a bağlıdır.

Genellikle düzgün boyama için en uygun pH, boyarmaddenin yaklaşık % 90'ının çekilebildiği pH'tır. Diğer pH değerlerinde düzgün boyama mümkün olsa da çekilen boyarmadde oranı azalacağından fazla miktarda boyarmadde kaybı olmaktadır. Bu nedenle ekonomik değildir.[13]

3.3.3.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın yükselmesiyle, asit boyarmaddeler, elyaf içlerine daha çabuk difüzleneceklerinden boyama hızı artmaktadır. Boyamanın ilk kademelerinde boyarmaddenin çok çabuk absorblanması, abraj boyamaya neden olmaktadır. Bu sebepten dolayı, boyama işlemine 40°C’de başlanır. 40°C’nin altında elyaf üzerine boyarmadde transferi yok gibidir. Bu sıcaklıktan itibaren adsorpsiyon hızı artmaktadır. Fakat her boyarmadde türü için optimum bir sıcaklık değeri vardır. 1. Grup boyarmaddeler için 40-55° C arasında, 3. ve 4. Grup boyarmaddeler için 70-85° C arasında adsorpsiyon hızı maksimumdur. [13]

3.3.3.5. Boyama Süresinin Etkisi

1.Grup boyarmaddeler için kaynama noktasında maksimum çekim meydana gelmektedir. Fakat homojen bir boyama için kaynama noktasında da bir süre daha devam etmek gerekmektedir. Bu süre normalde 1-2 saat olmasına rağmen istenen rengin elde edilmesi için azar azar boyarmadde ilave edildiği için pratikte bu süre daha da uzayabilmektedir. Fakat bu süre içinde yün yıpranacağı için boyama işlemi yapılmadan önce küçük bir örnek üzerinde ön boyama yapılarak istenen renk tutturulabilmektedir. Ayrıca otomatik sıcaklık kontrollü boyama makinası kullanmakta mümkündür.

3.ve 4. Grup boyarmaddeler için kaynama noktasında çekim henüz tamamlanmamaktadır. Boyama süresince adsorpsiyon hemen hemen aynı hızla devam etmektedir. Bunun için kaynama noktasına ulaştıktan sonra yaklaşık bir saat daha boyama işlemine devam edilmektedir.[13]

3.3.3.6. Migrasyonun Etkisi:

1.ve 2. Grup boyarmaddeler çözeltide moleküler dispers oldukları için migrasyon güçleri yüksek olmaktadır. Dolayısıyla düzgün boyama sağlanmaktadır. Oysa migrasyonun az olduğu 3. ve 4. gruba ait dink ve asit süperdink boyarmaddeler için boyarmadde adsorpsiyonunun düzgün olması için çok dikkatli olmak gerekmektedir. [13]

3.3.3.7. Egalize Maddelerin Etkisi:

Asit dink ve süperdink boyarmaddelerinin yaş haslıkları yüksek olmasına rağmen bunlarla düzgün boyama elde edilemediği için egalize maddeler kullanılmaktadır. Eskiden egalize maddeler için piridin kullanılmakta idi. Daha sonra bunun yerini yüzey aktif maddeler almıştır. Yüzey aktif maddelerine örnek olarak; yüksek sülfonlanmış Calsolenc Oil HS verilebilir.[13]



4. FENTON PROSESİNİN KULLANILDIĞI ALANLAR VE RENK GİDERİMİNE OLAN ETKİSİ

4.1. Fenton Prosesi

4.1.1. Fenton Prosesi'nin Genel Esasları

Günümüzde, boya atıksuyunun renginin giderilmesinde çeşitli metotlar kullanılmaktadır; fakat çoğunlukla tek başlarına yeterli bir verim elde edilememektedir. Mesela, koagülasyon prosesi, disperse boyarmaddelerden kaynaklanan rengin giderilmesinde etkilidir, fakat suda çözünebilen boyarmadde türlerinde aynı verim elde edilememektedir. Pıhtılaştırma işlemi sırasında çok büyük miktarda çamur oluşmakta ve arıtma maliyetini arttırmaktadır. Ozonlama disperse boyarmaddelerin haricindeki bütün boyarmadde türlerinde renk gidermede etkilidir. Aktif karbon adsorbsiyonu suda çözünmeyen boyalar için uygun değildir. Fenton Oksidasyonu ile su içerisinde bulunan oksijen miktarı da arttırılmaktadır. Sonuç olarak, bu metodun boya atıksularının hepsini etkili bir şekilde renksizleştirilmesi ve ekolojik bakımdan güvenli olması beklenmektedir. Bunun yanında, hidrojen peroksit boyama işleminde sık kullanılan bir ön muamele kimyasal maddesidir, bu nedenle bu metodun atıksu arıtılmasında diğerlerine göre ekonomik bakımdan daha etkili bir metod olması beklenmektedir. [14]

Hidrojen peroksit, (H_2O_2), su renginde renksiz bir sıvıdır ve asit içerisinde demir (II) tuzları ile aktive edilebilmekte ve sonuç olarak oldukça verimli bir proses oluşturulmaktadır. 1894 yılında H.J. Fenton tarafından keşfedilen ve daha sonra “Fenton Reagenti” olarak adlandırılan bu prosesin en önemli faktörü hidroksil kökü olan OH^- 'dir, oksitlenme kapasitesi ozondan daha fazladır ve florinden biraz daha azdır.[15]

Atıksu arıtmada Fenton Reagenti, atık su içerisinde bulunan oksitlenebilir maddelerle birlikte, özellikle atıksuyun biyolojik arıtılmasını engelleyen veya toksik etkileri olan maddelerin arıtılmasında kullanılmaktadır. Reaksiyon dizi şeklinde ilerlemekte ve genelde aşağıdaki şekilde uygulanmaktadır: [15]

- pH değerinin asitle 3 civarına ayarlanması
- Demir (II) tuzu eklenmesi
- Hidrojen peroksit eklenmesi
- Reaksiyon (20⁰'de 30 dakika)
- Kostik soda solüsyonu veya kireç sütü ile nötralizasyon
- Gerekliyse katıların ayrılması işlemi.

Bu tür Fenton reaksiyonu sadece, KOİ, renk ve toksikliğin indirgenmesi açısından avantaj sağlamaktadır. Fakat, “Fenton Çamuru” denilen çamurun oluşmasından dolayı problem oluşturmaktadır. Fenton çamuru arıtılan veya rengi giderilen atıksudan kolayca ayrıştırılmakta fakat adsorb edilen organik maddeler nedeni ile serbestçe boşaltılamamaktadır. Bu sorunu önlemek için Peroxid-Chemie GmbH şirketi Fe(III)-çamuru üretmeyen bir sistem geliştirmiştir (Fenton çamur yeniden işleme sistemi – FSR). [15]

Bu sistemde, arıtılacak fabrika atıkları bir reaktöre pompalanmakta ve burada pH değeri 2 ile 4 arasına ayarlanmaktadır. Buna ek olarak, hidrojen peroksit ve Fe(II)-solüsyonu reaktöre eklenmekte ve böylece OH-köklerinin oluşması sağlanmaktadır. Bu şekilde organik kimyasal maddeler daha hafif moleküllere veya (oksidasyonun tamamlanmasından sonra) CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülmektedirler. Fenton reaksiyonu sırasında Fe(II)'nin ana bölümü Fe(III)'e oksitlenmekte ve sonraki nőtürleştirmede pH = 7-8 değerlerinde Fe(OH)₃ olarak çökelmektedir. Çamur bir tampon tank aracılığı ile bir ayırma ünitesine akmakta (çöktürme tankı, santrifüj, vb.) ve burada arıtılan su ayrıştırılıp sistemden dışarı atılmaktadır. Ayrıştırıcı ile koyulaştırılan çamur tampon tankına geri akmakta ve çamurun yoğunlaşması sağlanmaktadır. Bu yoğunlaştırılan çamurun küçük bir kısmı pH ≤ 1 değerinde elektroliz ünitesine

yeniden işlenip, indirgenen Fe(II) solüsyonu Fenton reaktörüne geri gönderilmektedir.[15]

Fenton reaksiyonu iki prosese ayrılabilir. İlk proses düşük pH değerinde (pH=3) başlangıç reaksiyonudur. İkinci proses yüksek pH değerinde (7-8) gerçekleşen koagülasyondur. Fenton yöntemindeki kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:[14]

4.1.2. Redoks Reaksiyonları:

Hidrojen peroksit ve demir iyonları güçlü bir asit içerisinde genelde daha kararlıdır. Fakat hidrojen peroksit kuvvetli bir asit içerisinde demir iyonları içeren bir sisteme eklenirse, (4.1) ve (4.4) arasındaki denklemler gibi kompleks bir redoks reaksiyonu oluşacaktır. [14]

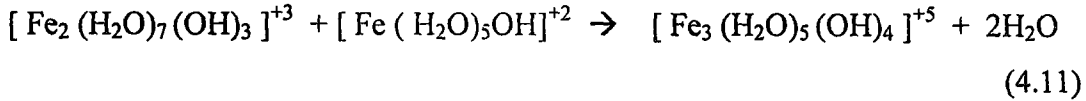
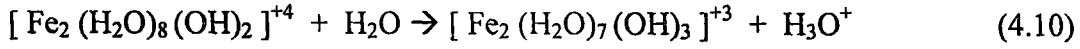
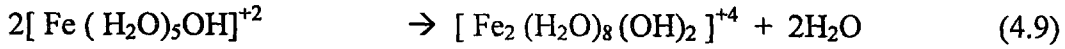
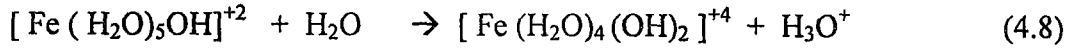
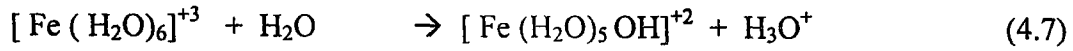


Oluşan hidroksil kökü organik RH ile reaksiyona girmektedir. Böylece, boya moleküllerinin kromofor veya kromojeni yok edilmekte ve rengi giderilmektedir. H_2O_2 , Fenton Prosesinde önemli bir rol oynamaktadır. Redoks sisteminde buna benzer oluşan reaksiyonlar şunlardır:



4.1.3. Koagülasyon:

Yukarıdaki gibi oluşturulan demir iyonları, denklem (4.7) ve (4.8)'deki gibi hidroksit iyonları ile ferrik hidrokso komplekslerini oluşturabilir:[14]



Yukarıdaki reaksiyonları müteakip kogülasyon prosesi oluşmaktadır. Atıksu içerisinde geriye kalan rengi giderilmiş boya molekülleri pıhtılaştırılmakta ve çökeltilmektedir. Bu nedenle proses KOİ giderimini sağlamaktadır. Tablo 4.1'de Fenton Prosesinin avantaj ve dezavantajları gösterilmektedir.[16]

Tablo.4.1 Fenton Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım ihtiyacı az	İlave kimyasal harcama
Biyolojik arıtma için zehirliliğin indirgenmesi	Çamur oluşumu ve bunun uzaklaştırılması masrafı
KOİ azaltılması	Tuz oluşumu
Kısmi oksitleme toksik ve erimeyen bileşiklerin tamamıyla etkisizleşmesi	Uygun kimyasal reaksiyon ortamlarının sürdürülmesinin güçlüğü
Uygulaması kolay olan bir proses	Köpüklenme
Hidrolik Bekleme süresi az (1-2 saat)	—

4.2. Fenton Prosesi Kullanılarak Yapılan Renk Giderimi Çalışmaları

Tekstil endüstrisinde atık suyun başlıca kirlilik kaynakları boyama işlemlerinden ve son işlemlerden kaynaklanır. Başlıca kirlilik yaratan maddeler yüksek askıda katı madde, KOİ, BOİ, sıcaklık, pH ve renktir. Renk dışındaki kirlilik yaratan maddelerin hepsi genel olarak kimyasal ve fiziksel metotlarla indirgenebilir. Günümüzde atık suyun rengi tek bir metotla yeterince giderilememektedir. Bu nedenle boya atık

suyunun başlıca problemi, boyama işlemi sırasında arta kalan boyarmaddelerin oluşturduğu renktir. Renk giderimi konusunda literatürde birçok çalışma yapılmıştır.

Kuo (1992), reaktif, dispers, asit, direkt ve bazik boyarmaddelerden kaynaklanan rengin Fenton Prosesi ile giderilmesi konusunda çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmaların sonucunda, KOİ giderme verimini %88 civarında bulmuştur. Fakat $pH > 4$ olduğu zaman dikkate değer bir renksizleştirme işleminin olmadığını gözlemlemiştir. $pH = 5-7$ civarında KOİ değerinde bir artış olduğunu ve bunun durumunda atıksu içerisindeki hidrojen peroksitten kaynaklandığını gözlemlemiştir. Disperse boyarmaddeler için $pH > 9$ olduğu zaman renk gideriminde artış olmasının demir iyonları tarafından oluşturulan koagülasyondan kaynaklandığını göstermiştir. 300 mg/L atıksu numunesi için, etkili hidrojen peroksit miktarını reaktif boyalar için 584 mg/L, asit boyalar için 875 mg/L ve diğerleri için 292 mg/L olarak bulmuştur. Atıksuyun renginin giderilmesi esnasında verimin pH değerinden aşırı derecede etkilendiğini ve etkili pH aralığının 3-3.5 olduğunu ve renk giderme veriminin de ortalama olarak % 97 civarında bulunduğu belirtilmiştir.[14]

Chen ve diğ., (1996) tekstil endüstrisi atıksularının Fenton oksidasyonu, iyon değiştirme ve kimyasal koagülasyonla arıtılması konusunda çalışmalar yapmışlardır. Atıksu numunesi olarak büyük bir boyama fabrikasının arıtma tesisi çıkış suyunu kullanmışlardır. Numuneyi önce büyük katı maddelerin giderilmesi için elek filtreden geçirmişlerdir. Deneysel incelemeleri üç ana bölümden oluşmaktadır; Fenton prosesi, kimyasal koagülasyon ve iyon değişimi. Birleşik arıtma metodunda atıksu numunesi önce Fenton reaktörüne (reaktör boyutu=25x25x88cm) gönderilmiştir. Reaktöre iki pompa ile uygun miktarda hidrojen peroksit ve demir sülfat eklenmiş ve hızla karıştırılmıştır. Daha sonra uygun kimyasal maddeler kullanılarak kimyasal yolla arıtılmıştır. Sedimentasyondan sonra atıksuya son işlem olarak iyon değişimi uygulanmıştır. Sonuç olarak atıksuyun başlangıç pH değerinin Fenton metodunun verimini etkileyen önemli bir parametre olduğunu belirlemişlerdir. KOİ gideriminin maksimum düzeyde olması için üstünde durulması gereken ikinci parametrenin $H_2O_2 / FeSO_4$ oranı olduğunu bulmuşlardır. Sonuç olarak, Fenton işlemi ve kimyasal pıhtılaştırmanın atık sıvıların rengini, bulanıklığını ve KOİ değerini yeterince azalttığını ve iyon değişiminin ise KOİ konsantrasyonu,

iletkenlik, askıda katı madde ve toplam sertlik değerlerini tekrar kullanım standartlarına düşürebildiğini belirlemişlerdir.[17]

Kang ve diğ.(1997), sentetik ve gerçek numunelere demir sülfat ilave ederek kimyasal koagülasyon işlemi ile Fenton prosesini uygulamışlar, renk ve KOİ giderim verimlerini karşılaştırılmak için deneyler yapmışlardır. Demir sülfat için en uygun pH değerini 8-10 arasında olduğunu ve bu aralıklarda renk ve KOİ giderme verimlerinin sırasıyla % 83-86 ve % 30-33 olduğunu belirlemişlerdir. Koagülasyon işleminde renk giderme veriminin iyi olduğunu fakat KOİ giderme veriminin kötü olduğunu göstermişlerdir. KOİ'nin daha iyi giderilmesi için Fenton prosesini bir alternatif olarak uygulamışlardır. Fenton prosesi için 3 ve 4 pH değerlerinde renk giderme veriminin iyi sonuçlar verdiğini bulmuşlardır.[18]

Park ve diğ., (1999) tarafından (1) biyolojik olarak indirgenmeyen organiklerin ve rengin Fenton prosesi ile uzaklaştırılması (2) Fenton prosesinin ön arıtma veya pigment atıksularında aktif çamur prosesi sonrası ve üçüncü arıtma olarak kullanılmasının uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi için bir çalışma yapılmıştır. pH, H₂O₂ dozajı, Fe²⁺/H₂O₂ oranının optimum değerleri belirlenmiştir. Kırmızı ve Sarı atıksu ile uzun havalandırmadan çıkan sudaki KOİ giderme verimi sırasıyla %54.2, %52.6 ve %58.9, renk giderme verimi sırasıyla % 91.2, % 18.1 ve % 45.7 olarak gözlenmiştir. Fenton prosesinin pigment atıksularının ön arıtılması veya üçüncü arıtılması için oldukça verimli bir metod olduğu sonucuna varmışlardır.[19]

4.3. Fenton Prosesinin Kullanıldığı Bazı Örnek Çalışmalar

Iwan ve diğ.(1992) tarafından yapılan araştırmada Hong Kong katı atık depolama alanı sızıntı suyunun arıtılması için Fenton Prosesi kullanılan sızıntı suyu KOİ değeri 15700 mg/L'dir. Atıksu birinci aşamada UASB ile arıtılmış ve bu şekilde % 94 KOİ giderimi sağlanmış olup KOİ değere 1500 mg/L'ye inmiştir. Ortalama 1500 mg/L KOİ içeren atıksuya ikinci kademedeki Fenton Prosesi uygulanmıştır. 300 mg/L FeSO₄ ve 200 mg/L H₂O₂ optimum değerler olarak bulunmuştur. Optimum değerlerde % 70 KOİ giderimi sağlanmış ve 1500 mg/L KOİ değeri 447 mg/L'ye düşmüştür. [20]

Byung-Dae ve diğ. (1998) tarafından yapılan çalışmada, Antrajen ile kirletilmiş toprağın verimli bir şekilde ön arıtılması için Fenton Prosesi kullanılarak arıtılması

konusunda araştırmalar yapılmıştır. Bu amaçla kömür yakan ve petrol rafineri tesislerinin atıklarının atıldığı kontrolsüz atık sahaları etrafında toprak içerisinde bulunan Antrajen'i ($C_{14}H_{10}$) Antrakuonin'e indirgemek için etanolle fenton prosesi incelenmiştir. Bunun için Antrajen'in çözünmesini kolaylaştırmak için damıtılmış su yerine etanol kullanmışlardır. 1 gr toprak için 0.75 ml etanol, 0.5 M. Fe^{+2} , 0.2 ml ve %30 H_2O_2 0.3 ml kullanılarak uygulanan Fenton Prosesinde Antrajen'in %80 civarında 9-10 antrakuonin'e indirgendiği tespit edilmiştir. [21]

Gau ve diğ. (1996) tarafından yapılan araştırmada, katı atık depolama alanı sızıntı suyunda bulunan recalsitrant organiklerin arıtılmasında iki aşamalı Fenton Prosesi ve $FeCl_3$ ile koagülasyon karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre $FeCl_3$ ile koagülasyon ve Fenton Prosesi'nin birinci aşamasında en uygun pH değerı 4 olarak bulunmuş olup KOİ giderme verimleri sırasıyla % 57 ve % 60'dır. Fenton Prosesi'nin ikinci aşamasında 700 mg/L başlangıç KOİ değerı, 360 mg/L'ye inmiştir. [22]

Bozarslan ve diğ.(1997) tarafından yapılan çalışmada, İzmir'deki sigara fabrikalarından birinin atıksuyu üzerinde yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında $Ca(OH)_2$, $FeCl_3$ ve Fenton Prosesi'nin etkinliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmada en uygun $FeCl_3$ dozu olarak 200 mg/L elde etmişlerdir. $Ca(OH)_2$ kullanıldığı zaman optimum değerin 100 mg/L ile 500 mg/L arasında değiştiği ve pH=11'de en iyi sonuç alındığı gözlenmiştir. Fenton Prosesi için optimum $FeSO_4$ ve H_2O_2 konsantrasyonları sırasıyla 600 ve 80 mg/L olarak bulunmuştur. $FeCl_3$ ve $Ca(OH)_2$ kullanılarak yapılan koagülasyondan sonra biyolojik arıtma uygulandığında KOİ giderme verimi %97 olarak belirlenmiştir. Fenton Prosesi'nden sonra biyolojik arıtma uygulandığında ise KOİ giderme verimi %94 olarak belirlenmiştir. [23]

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Materyal ve Metod

Bu araştırmada Fenton prosesi (oksidasyon+koagülasyon) kullanılarak sentetik asit boyarmadde (Acid Red 337) numunesinin ve asit boyarmadde içeren atıksuyun renginin giderilmesi üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu bölümde deneyde kullanılan kimyasal madde ve cihazlar ve deneylerde izlenen metod verilmiştir.

5.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılmıştır:

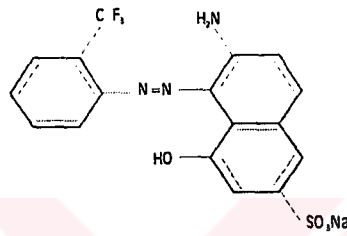
- %35'lik hidrojen peroksit (Merck)
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- 0,1 N H_2SO_4 ve 1 N H_2SO_4
- 0,1 N NaOH ve 1 N NaOH
- Kireç (Merck)
- Potasyum hidrojen fitalat
- Potasyum iyodür (Merck)
- Amonyum molibdat tetra hidrat
- Demir amonyum sülfat
- Potasyum dikromat
- Ferroin indikatörü
- Gümüş sülfatlı sülfürik asit çözeltisi

5.1.3. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışma sentetik numune ve asit boyarmadde kazan çıkışından alınan gerçek numune üzerinde olmak üzere iki aşamada yürütülmüştür.

5.1.3.1. Sentetik Asit Boyarmadde Numunesinin Hazırlanması

200 mg. Acid Red 337 numunesi tartılarak 40°C'ye getirilmiş 1 litre distile su içinde manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırmak suretiyle çözünmesi sağlanmıştır. Şekil 5.2'de Acid Red 337'nin kimyasal yapısı gösterilmektedir. [24]



Şekil 5.2. Acid Red 337 (Bright Red)'nin kimyasal yapısı

5.1.3.2. Gerçek Atıksu Numunesi

Çalışmanın ikinci kademesinde Güven Boya ve Apre Fabrikası Boyahane Çıkışı'ndan alınan gerçek atıksu kullanılmıştır. Atıksu numunesinin içinde asit boyarmaddeye (Acid Red 151) ilaveten bulunan diğer kimyasal maddeler şunlardır: ıslatıcılar, kırık önleyici, egalizatör, Glauber tuzu. Boyama pH=3-4 aralığında ve 40°C sıcaklıkta yapılmaktadır.

Boyahanede boyama kademeli olarak yapılmaktadır. İlk olarak boyanacak kumaşın ağırlığına göre kullanılacak boyarmadde miktarı hesaplanmaktadır. 100 gr. kumaş için 1.8 gr. boyarmadde kullanılmaktadır. İkinci kademede, birinci tankın (rezerve tankı) içinde boyarmadde 40°C'de (15 dakika) çözünmektedir. Boyarmaddenin çözünmesi esnasında diğer bir tankta 50°C'de 15 dakika boyanacak kumaş yardımcı kimyasal maddelerle birlikte makinede (overflow) dönmektedir. 15 dakikanın sonunda boyarmadde rezerve tankından makineye alınmakta ve 20 dakikada 70°C'ye çıktıktan sonra 10 dakika 70°C'de işlem görmektedir. Daha sonra 30 dakikada 100°C'ye çıkılmakta ve bu sıcaklıkta 90 dakika süre ile kumaş boyama işlemine tabi tutulmaktadır. Soğuk su aparatından kazan içine alınan su ile yıkama yapılarak 30

dakikada 70°C'ye ve 15 dakikada 55°C'ye soğutulmaktadır. Son aşamada, önce atıksu boşaltılmakta, daha sonra kumaş makinadan alınmaktadır.

5.1.4. Deney Prosedürü

Boyahane çıkışından alınan gerçek atıksu ve sentetik asit boyarmadde numunesi üzerinde Fenton Prosesi'nin renk gidermedeki etkinliği araştırılmıştır. Bu araştırma esnasında yapılan deneylerde aşağıdaki prosedür izlenmiştir:

- 200 mg/L boya numunesinin pH'ı 0.1N H₂SO₄ ve 0.1N NaOH kullanılarak istenilen pH değerine getirilmiştir.
- Değişik konsantrasyonlarda FeSO₄ ve H₂O₂ dozlanmıştır.
- 30 dakika 90 rpm' de karıştırma işlemi yapılmıştır.
- Karıştırma sonunda numune alınıp %5'lik kireç sütü ile pH=7-8 arasına getirilmiştir.
- Karışımındaki askıdaki katı maddelerin çökmesi için 1-1.5 saat bekletilmiştir.
- Beherin üst kısmından arıtılmış su alınmış ve 0.45 µm. membran filtreden geçirilmiştir.
- Filtreden geçirilen numunenin spektrofotometrede önceden belirlenen maksimum dalga boyunda absorbans değeri okunmuştur.
- Numunenin rengi Pt-Co renk biriminde ifade edilmiştir.
- Ham ve arıtılmış su numuneleri için KOİ değerleri tayin edilmiştir.

5.1.5. Ortamda Kalan H₂O₂' nin Belirlenmesi:

Ortamda kalan H₂O₂'nin KOİ deneylerine girşim yapıp yapmadığını anlamak için, tayin edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla izlenecek prosedür aşağıda verilmiştir.

5.1.5.1.Kullanılacak Çözeltilerin Hazırlanması

Çözelti A: 5 gr. potasyum hidrojen fitalat 250 ml. distile suda çözülerek bir çözelti hazırlanmıştır.

Çözelti B: 16.5 gr KI, 0.5gr. NaOH ve 0.05 gr. amonyum molibdat tetra hidrat 250 ml. distile suda karıştırılarak çözülmüştür. Amonyum molibdatın iyice çözülmüş olmasına dikkat edilmiştir.

5.1.5.2. Prosedür:

1. Fenton uygulanmış numunenin içindeki H_2O_2 'nin konsantrasyonu 50 mg/L'den az olacak şekilde seyreltilmiştir.
2. 10 ml. lik bir balon joje içerisine 2.5 ml. çözelti A ve 2.5 ml. çözelti B konulup iyice karıştırılmış ve üzerine 1 ml. numune eklenmiştir.
3. Hazırlanan çözelti 10 ml.' ye distile su ile tamamlanmıştır.
4. Hazırlanan çözeltinin absoransı 351 nm.'de okunmuştur.
5. Absorbans değerinin 1'den büyük olduğu durumlarda numunenin içindeki H_2O_2 konsantrasyonu 50 mg/L'den az olacak şekilde tekrar seyreltilip 2-4 arası tekrarlanmıştır.
6. Şahit numune olarak 2.5 ml. çözelti A ve 2.5 ml. çözelti B'den alınıp 10 ml.'ye tamamlanmış ve 351 nm.'de absorans değeri okunmuştur. [25]

5.1.5.3. Hesaplama

Hesaplama aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$[H_2O_2] = [A_{\text{numune}}(351) - A_{\text{şahit}}(351)] \times \text{seyreltme faktörü} / 0.7776 \text{ (mg/L)}$$

5.1.5.4. KOİ Değerlerinde Düzeltme Yapılması

Talınlı ve diğ (1992) KOİ deneyine H_2O_2 girişimi olması durumunda, bu girişimi elimine etmek için aşağıdaki bağıntıyı önermişlerdir:

$$KOİ \text{ (mg/L)} = KOİ_{\text{ölçülen}} - a.b$$

a= Numunede kalan H_2O_2 konsantrasyonu (mg/L)

b= Düzeltme faktörü = 0.25 (20-1000 mg/L H_2O_2 konsantrasyonu için)

Tablo 5.1'de farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında distile suda hazırlanmış çözeltilerin KOİ değerleri gösterilmiştir. [26]

Tablo 5.1. Değişik Konsantrasyonlardaki H_2O_2 'nin 1mg'nın KOİ Eşdeğerleri

H_2O_2 (mg/L)	KOİ (mg/L)	1 mg. H_2O_2 'nin KOİ eşdeğeri
31	32	1.020
62	36	0.580
125	40	0.320
250	78	0.310
500	135	0.270
750	198	0.260
1000	258	0.260
2000	443	0.220

5.2. Deneysel Çalışma Planı

Hazırlanan sentetik boya numunesinin kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Numunenin renginin giderilmesi için Fenton Prosesi kullanılmış ve sentetik numune ve asit boyarmadde içeren boyama fazlası atıksuyu en uygun pH, $FeSO_4$ ve H_2O_2 konsantrasyonları ve karıştırma süresi tayin edilmiştir.

5.2.1. Acid Red 337 Sentetik Numunesi İçin Deneysel Çalışmalar

5.2.1.1 Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

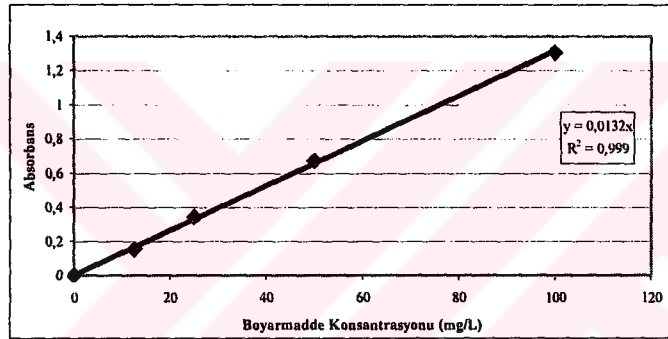
Hazırlanan 200 mg/L sentetik asit boyarmadde numunesi için 400-700 nm. dalga boyu arasında 10 birim aralıkla spektrofotometreden absorbans değerleri okunmuştur. Absorbansın maksimum olduğu dalga boyunda 12.5, 25, 50 ve 100 mg/L için absorbans değerleri okunarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için yapılan bu çalışma numunenin kendi pH değeri olan 5.5'te yapılmıştır. Şekil 5.3'te elde edilen verilerle çizilen kalibrasyon eğrisi gösterilmektedir.

Her bir konsantrasyon için renk Pt-Co biriminde de ölçülmüş ve konsantrasyona bağlı Pt- Co değişimi Şekil 5.4'te çizilmiştir. 12.5, 25, 50 ve 100 mg/L

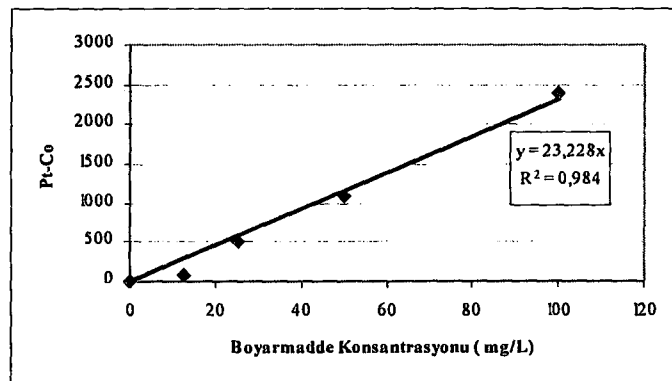
konsantrasyonları için elde edilen absorbans ve Pt-Co değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. (Şekil 5.5)

Sentetik boyarmadde numunesi ile kendi pH değerinde ölçüm yapıldığı için pH=2 ve pH=7 değerlerinde de doğru denkleminde bir değişim olup olmadığının gözlemlemek amacıyla absorbans değerleri ölçülmüş ve her bir pH değeri için ayrı bir kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. (Şekil 5.6 ve 5.7). pH=2 ve pH=7 değerlerinde kalibrasyonda ihmal edilebilecek kadar az bir değişim olduğu görülmüştür.

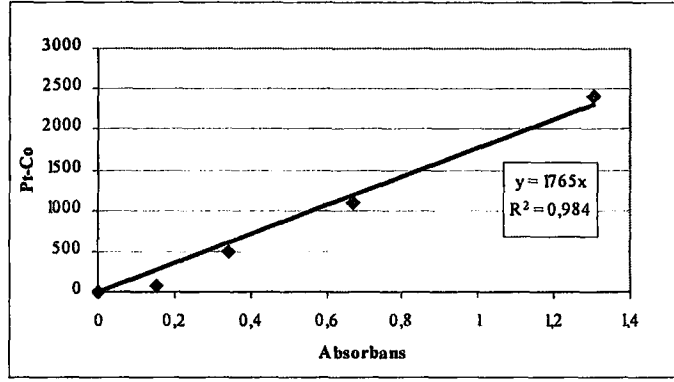
pH= 2, pH=5.5 ve pH=7 değerleri için 400-700 nm. dalga boyu arasındaki absorbans değerleri okunmuş ve absorbansın maksimum olduğu dalga boyunda bir değişim olmadığı görülmüştür. Her bir pH değeri için maksimum dalga boyu 491nm. olarak okunmuştur. Şekil 5.8’de absorbansın dalga boyuna göre değişimi gösterilmiştir.



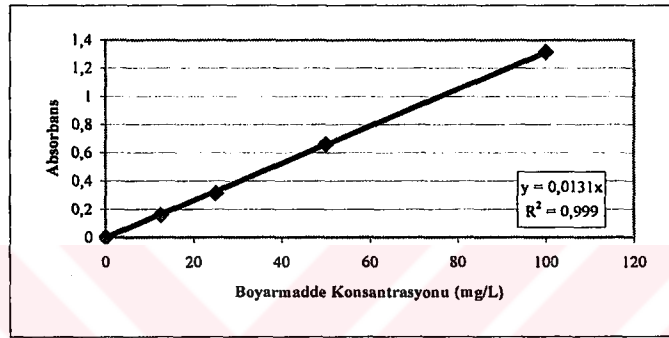
Şekil 5.3. Absorbans ve konsantrasyona göre kalibrasyon eğrisi



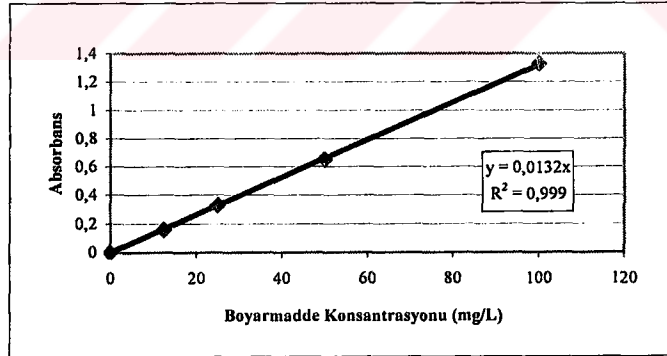
Şekil 5.4. Pt-Co ve konsantrasyona göre kalibrasyon eğrisi



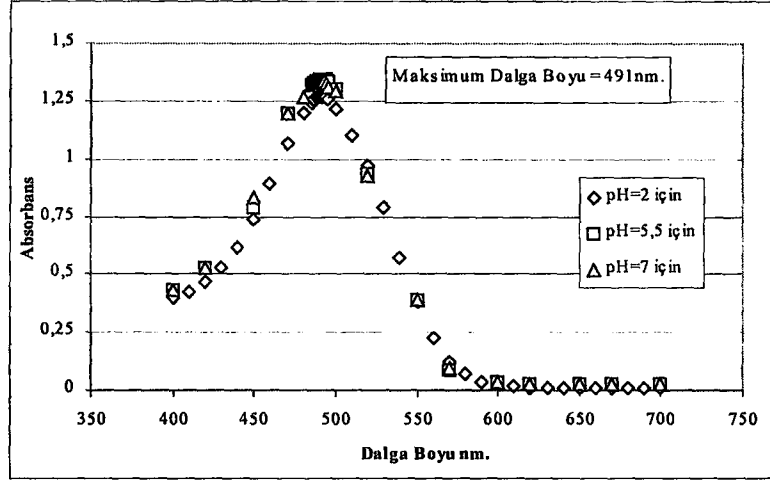
Şekil 5.5. Pt-Co Renk birimi ve absorbans arasındaki ilişki



Şekil 5.6. pH=2 için absorbans ve konsantrasyona göre kalibrasyon eğrisi



Şekil 5.7. pH=7 için absorbans ve konsantrasyona göre kalibrasyon eğrisi



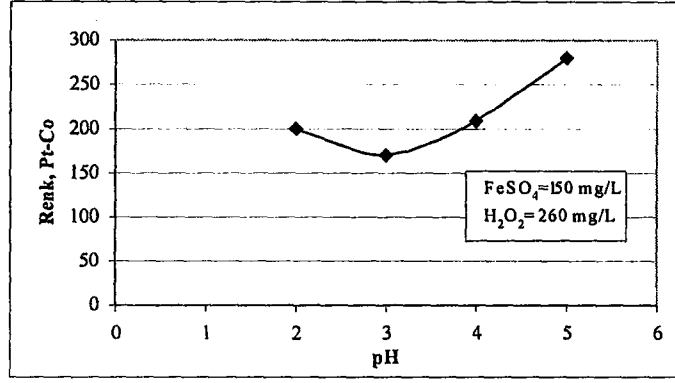
Şekil 5.8. pH=2, 5.5, 7 için absorbansın dalga boyuna göre değişimi.

5.2.1.2. Acid Red 337 için En Uygun pH Tayini

Hazırlanan 200 mg/L sentetik asit boyarmadde numunesinin pH değeri H_2SO_4 ilavesi ile pH=2, 3, 4 ve 5 değerlerine ayarlanmıştır. Numunenin ilk pH değeri 5.5 olarak ölçülmüştür. Her bir numuneye 150 mg/L $FeSO_4$ ve 260 mg/L H_2O_2 ilave edilip Jar Test cihazında 30 dakika 90 rpm'de karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi sonucunda %5'lik kireç sütü ile numunelerin pH değeri 7-8 arasına ayarlanmış ve 1.5 saat çökmesi için bekletilmiştir. Bekletilen numunenin duru fazından 50 ml. alınıp 0.45 μm .'lik filtre kağıdı kullanılarak vakum filtreden süzölmüştür. Süzölen numunenin spektrofotometrede 491 nm'de absorbans değeri ve Pt-Co olarak renk değeri okunmuştur. Tablo 5.2'de deney sonuçları verilmiştir. Tablo 5.2'deki sonuçlara göre Şekil 5.9 çizilmiştir. ($FeSO_4/H_2O_2=0.57$)

Tablo 5.2. Renk Gideriminin pH'a Bağlı Olarak Değişimi

Başlangıç pH Değeri	C_0 (mg/L)	C_{kalan} (mg/L)	Absorbans	$(Pt-Co)_0=2080$ Pt-Co	$(Pt-Co)$ 'a göre E (%)
2	200	8,6	0,112	200	90
3	200	7,2	0,096	170	92
4	200	9	0,119	210	89
5	200	12	0,157	280	86



Şekil 5.9. Başlangıç pH değerine bağlı olarak renk değişimi

5.2.1.3. Acid Red 337 için En Uygun FeSO₄ Tayini

Sentetik boya numunelerinin pH değeri en uygun değer olarak bulunan 3'e ayarlanmıştır. Her bir behere 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 mg/L FeSO₄ ve 200, 300 ve 400 mg/L H₂O₂ ilave edilip 30 dakika karıştırma işleminden sonra %5'lik kireç sütü ile pH=7-8 arasına getirildikten sonra 1.5 saat çökmesi için bekletilmiştir. Bekletilen numunenin duru fazından bir miktar alınıp 0.45 µm.'lik filtre kağıdı ile vakum filtreden süzölmüştür. Süzölen numunenin absorbans ve Pt-Co değerleri okunmuştur. Deney sonuçları Tablo 5.3, 5.4 ve 5.5'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Şekil 5.10 çizilmiştir.

Tablo 5.3. H₂O₂=200 mg/L ilave edilmesi durumu için renk değişimi(Pt-Co)₀= 2080

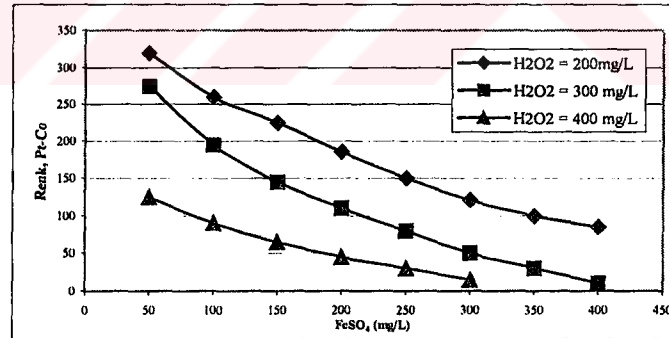
FeSO ₄ /H ₂ O ₂	FeSO ₄ (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C _{kalan} (mg/L)	Absorbans	Pt-Co	(Pt-Co)'a göre E (%)
0.25	50	200	13.7	0.179	320	84
0.50	100	200	11.2	0.149	260	87
0.75	150	200	9.68	0.127	225	89
1.00	200	200	7.96	0.100	185	91
1.25	250	200	6.45	0.084	150	93
1.50	300	200	5.20	0.067	120	94
1.75	350	200	4.30	0.050	100	95
2.00	400	200	3.70	0.045	85	96

Tablo 5.4. $H_2O_2=300$ mg/L ilave edilmesi durumu için renk değişimi($Pt-Co$)₀= 2080

$FeSO_4/H_2O_2$	$FeSO_4$ (mg/L)	C_0 (mg/L)	C_{kalan} (mg/L)	Absorbans	Pt-Co	(Pt-Co)'a göre E (%)
0.17	50	200	12.0	0.152	275	87
0.33	100	200	8.40	0.112	195	90
0.50	150	200	6.20	0.085	145	93
0.66	200	200	4.70	0.065	110	95
0.83	250	200	3.50	0.047	80	96
1.00	300	200	2.15	0.025	50	97
1.16	350	200	1.30	0.014	30	98
1.33	400	200	0.45	0.005	10	99

Tablo 5.5. $H_2O_2=400$ mg/L ilave edilmesi durumu için renk değişimi($Pt-Co$)₀= 2080

$FeSO_4/H_2O_2$	$FeSO_4$ (mg/L)	C_0 (mg/L)	C_{kalan} (mg/L)	Absorbans	Pt-Co	(Pt-Co)'a göre E (%)
0.12	50	200	5.40	0.071	125	94
0.25	100	200	3.90	0.050	90	95
0.37	150	200	2.80	0.040	65	97
0.50	200	200	1.90	0.025	45	98
0.62	250	200	1.30	0.015	30	98
0.75	300	200	0.65	0.008	15	99



Şekil 5.10. $FeSO_4$ ilavesinin renk giderimine olan etkisi.

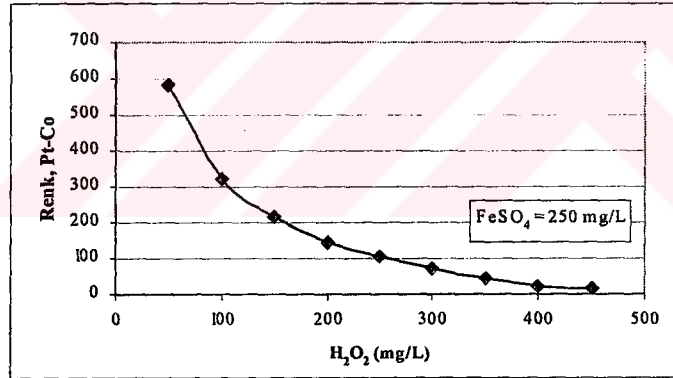
5.2.1.4. En Uygun H_2O_2 Tayini

Hazırlanan 200 mg/L sentetik numunenin pH değeri 3'e getirilip her bir numuneye 250 mg/L $FeSO_4$ ve 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 mg/L H_2O_2 ilave edilmiş ve Jar Test cihazında 30 dakika karıştırılmaya tabi tutulmuştur. Karıştırmadan sonra %5'lik kireç sütü ile pH=7-8 arasına getirilmiştir. 1.5 saat çökelme işleminden sonra duru fazdan alınan numune vakum filtreden süzölmüştür

ve 491 nm.'de absorbansı ve Pt-Co değeri okunmuştur. Deney sonuçları Tablo 5.6'da gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre Şekil 5.11 çizilmiştir. Numunenin ilk Pt-Co değeri 2080 olarak okunmuştur.

Tablo 5.6. H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı renk değişimi ($FeSO_4=250$ mg/L, $Pt-Co_0=2080$)

$FeSO_4/H_2O_2$	H_2O_2 (mg/L)	C_0 (mg/L)	C_{kalan} (mg/L)	Absorbans	Pt-Co	(Pt-Co)'a göre E (%)
5.00	50	200	25.1	0.335	585	72
2.50	100	200	14.0	0.185	325	84
1.66	150	200	9.70	0.130	225	89
1.25	200	200	6.20	0.085	145	93
1.00	250	200	4.50	0.062	105	94
0.83	300	200	2.60	0.032	75	97
0.71	350	200	1.95	0.025	45	98
0.62	400	200	1.10	0.015	25	99
0.55	450	200	0.65	0.009	15	99



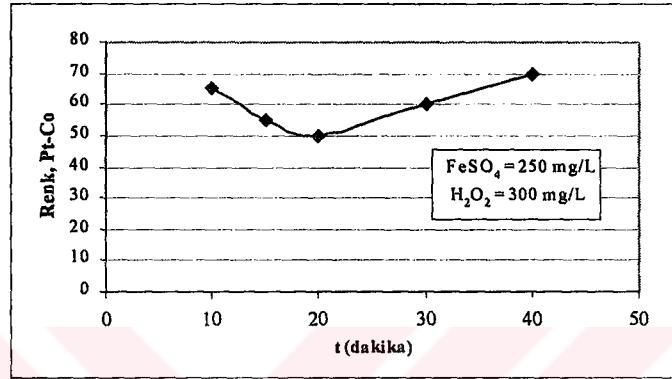
Şekil 5.11. H_2O_2 ilavesinin renk giderimine olan etkisi

5.2.1.5. Karıştırma Süresi Tayini

pH=3 değerinde hazırlanan sentetik numuneye $FeSO_4$ ve H_2O_2 konsantrasyonu olarak önce 250 mg/L $FeSO_4$ ve 300mg/L H_2O_2 ilave edilmiştir. Numuneler 10, 15, 20, 30, 40 dakika karıştırılmış ve %5'lik kireç sütü ile nötralize edildikten sonra askıda katı maddelerin çökmesi için 1.5 saat bekletilmiştir. Bekletilen numunelerin duru fazından 50 ml. alınıp vakum filtrede süzölmüştür. Süzölen numunenin 491 nm.'de absorbans değeri ve Pt-Co değeri ölçölmüştür. Deney sonuçları Tablo 5.7'de gösterilmiştir. Tablodaki değerlere göre Şekil 5.12 çizilmiştir.

Tablo 5.7. Karıştırma Süresine Bağlı Renk Giderimi ($\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2=0.83$)

t (dakika)	(Pt-Co) ₀ = 2080 Pt-Co	(Pt-Co)'a göre E (%)	Absorbans	C ₀ (mg/L)	C _{kalan} (mg/L)
10	65	97	0.035	200	2.80
15	55	97	0.030	200	2.35
20	50	98	0.025	200	2.15
30	60	97	0.031	200	2.60
40	70	96	0.042	200	3.00



Şekil 5.12. Karıştırma süresinin renk giderimine olan etkisi.

5.2.1.6. KOİ Ölçümü

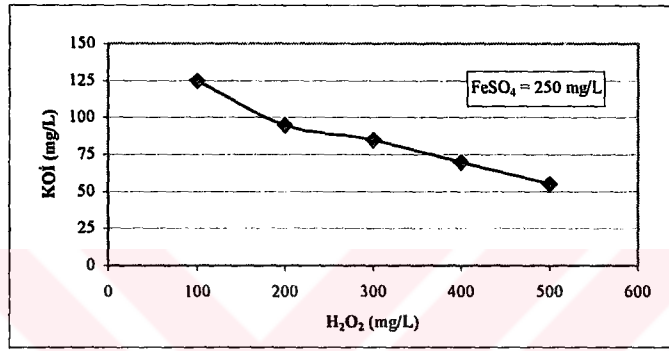
Arıtılan numunenin standard metodlara göre KOİ tayini yapılmıştır. Fenton prosesi uygulaması ortamda H_2O_2 'nin bulunması KOİ tayininde girişime yol açmaktadır. Bu husus dikkate alınarak ortamda kalan H_2O_2 belirlenip KOİ sonuçlarında düzeltme yapılmaktadır.

$\text{FeSO}_4 = 250 \text{ mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 100, 200, 300, 400, 500$ olmak üzere Fenton Prosesi uygulanmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.8'te verilmiştir. Bu değerlere göre Şekil 5.13 çizilmiştir.

Tablo 5.8. KOİ Değerindeki Değişim ($KOİ_0 = 290$ mg/L)

$FeSO_4/H_2O_2$	$FeSO_4$ (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	KOİ (mg/L)	Kalan H_2O_2 (mg/L)
2.50	250	100	125	0.0077
1.25	250	200	90	0.0050
0.83	250	300	85	0.0026
0.62	250	400	70	—
0.50	250	500	55	—

Tablo 5.8'deki H_2O_2 değerleri eser miktarda olduğundan KOİ deneylerinde H_2O_2 'nin girişimi olmadığı kabul edilmiştir.



Şekil 5.13. Fenton prosesinin KOİ değerine olan etkisi.

5.2.2. Boyama Fazlası Atıksuyu ile Deneysel Çalışmalar

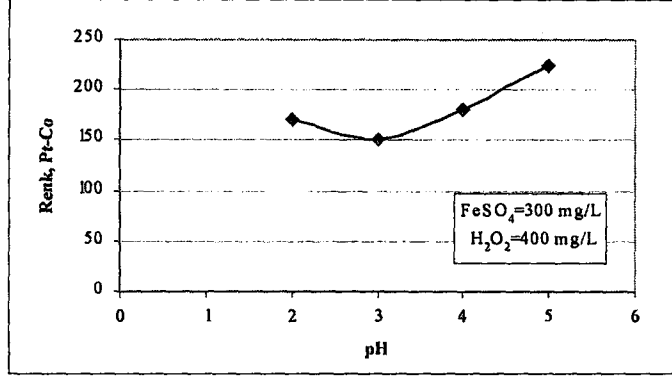
5.2.2.1. En Uygun pH Tayini

Boyama fazlası atıksuyunun pH değeri 0.1 N. H_2SO_4 ve 0.1 N. NaOH kullanılarak pH = 2, 3, 4 ve 5 değerlerine ayarlanmıştır. Numunenin ilk pH değeri pH = 3.2'dir. Her bir numuneye 300 mg/L $FeSO_4$ ve 400 mg/L H_2O_2 ilave edilip Jar Test cihazında 30 dakika 90 rpm'de karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi sonucunda % 5'lik kireç sütü ile numunelerin pH değeri 7-8 arasına ayarlanmış ve 1.5 saat çökmesi için bekletilmiştir. Bekletilen numunenin duru fazından 50 ml. alınıp 0.45 μm 'lik filtre kağıdı kullanılarak vakum filtreden süzümüştür. Süzülen numunenin Pt-Co renk biriminde okunmuştur. ($FeSO_4/H_2O_2 = 0.83$)

Tablo 5.9'da gerçek atıksu için deney sonuçları verilmiştir. Tablo 5.9'daki değerler kullanılarak Şekil 5.14 çizilmiştir.

Tablo. 5.9. Renk Gideriminin pH' a Bağlı Olarak Değişimi (Pt-Co)₀=880

Başlangıç pH Değeri	Pt-Co	E (%)
2	170	80
3	150	83
4	180	81
5	225	74



Şekil 5.14. Başlangıç pH değerine bağlı olarak renk değişimi.

5.2.2.2. En Uygun FeSO₄ Tayini

Boyama fazlası atıksuyunun pH değeri en uygun değer olarak bulunan 3'e ayarlanmıştır. Her bir behere 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mg/L FeSO₄ ve 300, 400 ve 500 mg/L H₂O₂ ilave edilip 30 dakika karıştırma işleminden sonra %5'lik kireç sütü ile pH=7-8 arasına getirilmiş ve askıda katı maddelerin çökmesi için 1.5 saat bekletilmiştir. Bekletilen numunenin duru fazından bir miktar alınıp 0.45 µm.'lik filtre kağıdı ile vakum filtreden süzölmüştür. Süzölen numunenin Pt-Co biriminde renk değeri okunmuştur. Deney sonuçları Tablo 5.10, 5.11 ve 5.12'de verilmiştir. Buna göre Şekil 5.15 çizilmiştir.

Numunenin ilk Pt-Co değeri 880 olarak ölçölmüştür.

Tablo 5.10. $H_2O_2 = 300\text{mg/L}$ ilave edilmesi durumu için renk değişimi

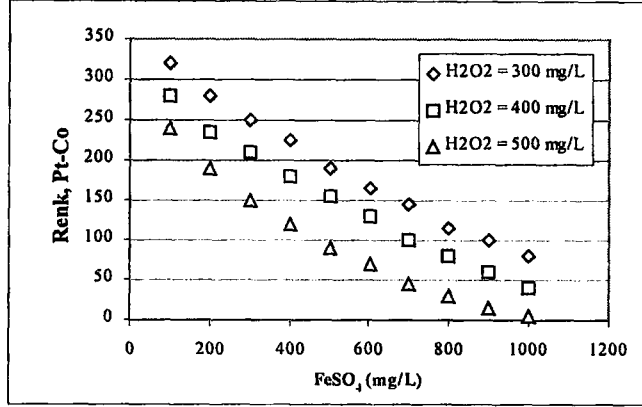
$FeSO_4/H_2O_2$	$FeSO_4$ (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	$(Pt-Co)_0 = 880$ Pt-Co	E (%)
0.33	100	300	320	63
0.66	200	300	280	68
1.00	300	300	250	71
1.33	400	300	225	74
1.66	500	300	190	78
2.00	600	300	165	81
2.33	700	300	145	83
2.66	800	300	115	87
3.00	900	300	100	88
3.33	1000	300	80	91

Tablo 5.11. $H_2O_2 = 400\text{mg/L}$ ilave edilmesi durumu için renk değişimi $(Pt-Co)_0=880$

$FeSO_4/H_2O_2$	$FeSO_4$ (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	Pt-Co	E (%)
0.25	100	400	280	68
0.50	200	400	235	73
0.75	300	400	210	76
1.00	400	400	180	79
1.25	500	400	155	82
1.50	600	400	130	85
1.75	700	400	100	89
2.00	800	400	80	91
2.25	900	400	60	93
2.50	1000	400	40	95

Tablo 5.12 $H_2O_2 = 500\text{mg/L}$ ilave edilmesi durumu için renk değişimi $(Pt-Co)_0=880$

$FeSO_4/H_2O_2$	$FeSO_4$ (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	Pt-Co	E (%)
0.20	100	500	240	72
0.40	200	500	190	78
0.60	300	500	150	83
0.80	400	500	120	86
1.00	500	500	90	91
1.20	600	500	70	92
1.40	700	500	45	95
1.60	800	500	30	96
1.80	900	500	15	98
2.00	1000	500	5	99



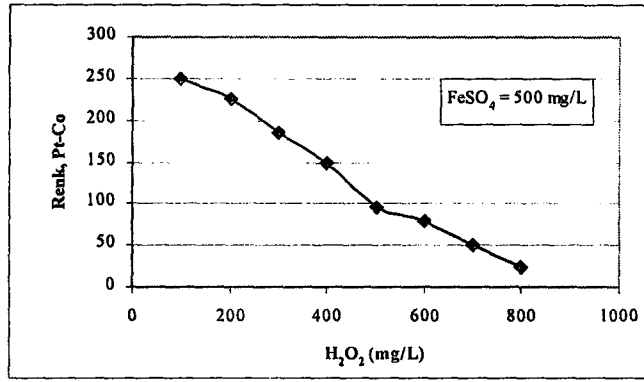
Şekil 5.15. FeSO₄ ilavesinin renk giderimine olan etkisi.

5.2.2.3. En Uygun H₂O₂ Tayini

Boyama fazlası atıksuyunun pH değeri 3'e getirilip herbir numuneye 500 mg/L FeSO₄ ve 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 mg/L H₂O₂ ilave edilmiş ve Jar Test cihazında 30 dakika karıştırılmaya tabi tutulmuştur. Karıştırmadan sonra %5'lik kireç sütü ile pH=7-8 arasına getirilmiştir. 1.5 saat çökelme işleminden sonra duru fazdan alınan numune vakum filtreden süzölmüş ve Pt-Co değeri okunmuştur. Deney sonuçları Tablo 5.13'te gösterilmiştir. Deney sonuçları kullanılarak Şekil 5.16 çizilmiştir. Numunenin Pt-Co değeri başlangıçta 880 olarak okunmuştur.

Tablo. 5.13. H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı renk değişimi (Pt-Co)₀=880

FeSO ₄ /H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ (mg/L)	FeSO ₄ (mg/L)	Pt-Co	E (%)
5.00	100	500	250	71
2.50	200	500	225	74
1.66	300	500	185	79
1.25	400	500	150	83
1.00	500	500	95	89
0.83	600	500	80	91
0.71	700	500	50	94
0.62	800	500	25	97



Şekil 5.16. H₂O₂ ilavesinin renk giderimine olan etkisi.

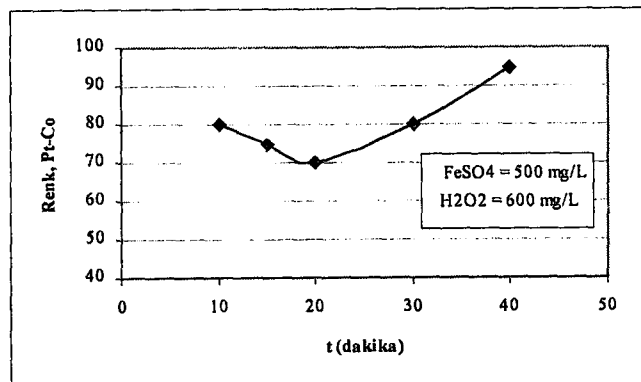
5.2.2.4. Karıştırma Süresi Tayini

pH=3 değerinde hazırlanan sentetik numuneye FeSO₄ ve H₂O₂ dozajı olarak 500 mg/L FeSO₄ ve 600 mg/L H₂O₂ ilave edildikten sonra numuneler 10, 15, 20, 30, 40 dakika karıştırılmış ve %5'lik kireç sütü ile nötralize edilerek 1.5 saat çökmesi için bekletilmiştir. Bekletilen numunelerin duru fazından 50 ml. alınıp vakum filtrede süzölmüştür. Süzölen numunenin Pt-Co değeri ölçölmüştür. Deney sonuçları Tablo 5.14'te özetlenmiştir. Tablodaki değerler kullanılarak Şekil 5.17 çizilmiştir.

Tablo 5.14. Karıştırma Süresine Bağlı Renk Giderimi

(Pt-Co₀=880, FeSO₄/H₂O₂=0.83)

t(dakika)	Pt-Co	E (%)
10	80	90
15	75	91
20	70	92
30	80	90
40	95	89



Şekil 5.17. Karıştırma süresinin renk giderimine olan etkisi.

5.2.2.5. KOİ Ölçümü

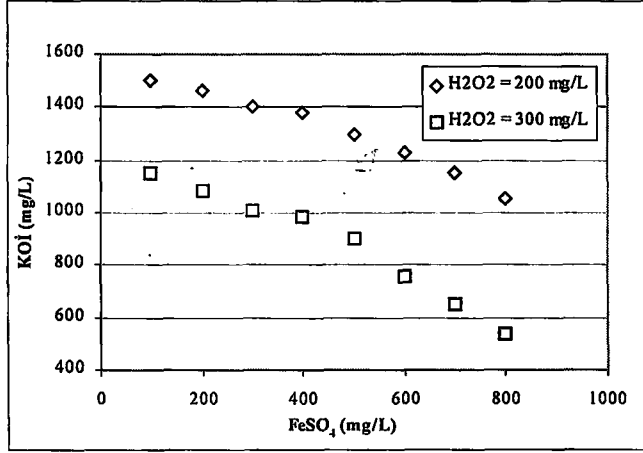
Boyama fazlası atıksuyunun Fenton Prosesi uygulanmadan önceki ve sonraki KOİ değerleri standard metodlara göre tayin edilmiştir. Fenton prosesinden sonra ortamda kalan H_2O_2 tayin edilmiştir. Tablo 5.15 ve 5.16’da deney sonuçları gösterilmiştir. Tablodaki değerler kullanılarak Şekil 5.18 çizilmiştir.

Tablo 5.15. KOİ Değerindeki Değişim $(KOİ)_0 = 2380$ mg/L

$FeSO_4/H_2O_2$	$FeSO_4$ (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	Kalan H_2O_2 (mg/L)	KOİ (mg/L)
0.50	100	200	0.020	1500
1.00	200	200	0.015	1465
1.50	300	200	0.010	1400
2.00	400	200	0.005	1380
2.50	500	200	0.002	1300
3.00	600	200	0.001	1230
3.50	700	200	0.0005	1150
4.00	800	200	0.0004	1050

Tablo 5.16. KOİ Değerindeki Değişim

$FeSO_4/H_2O_2$	$FeSO_4$ (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	Kalan H_2O_2 (mg/L)	KOİ (mg/L)
0.33	100	300	0.050	1150
0.66	200	300	0.030	1080
1.00	300	300	0.020	1010
1.33	400	300	0.010	985
1.66	500	300	0.005	905
2.00	600	300	0.001	540
2.33	700	300	-	760
2.66	800	300	-	650

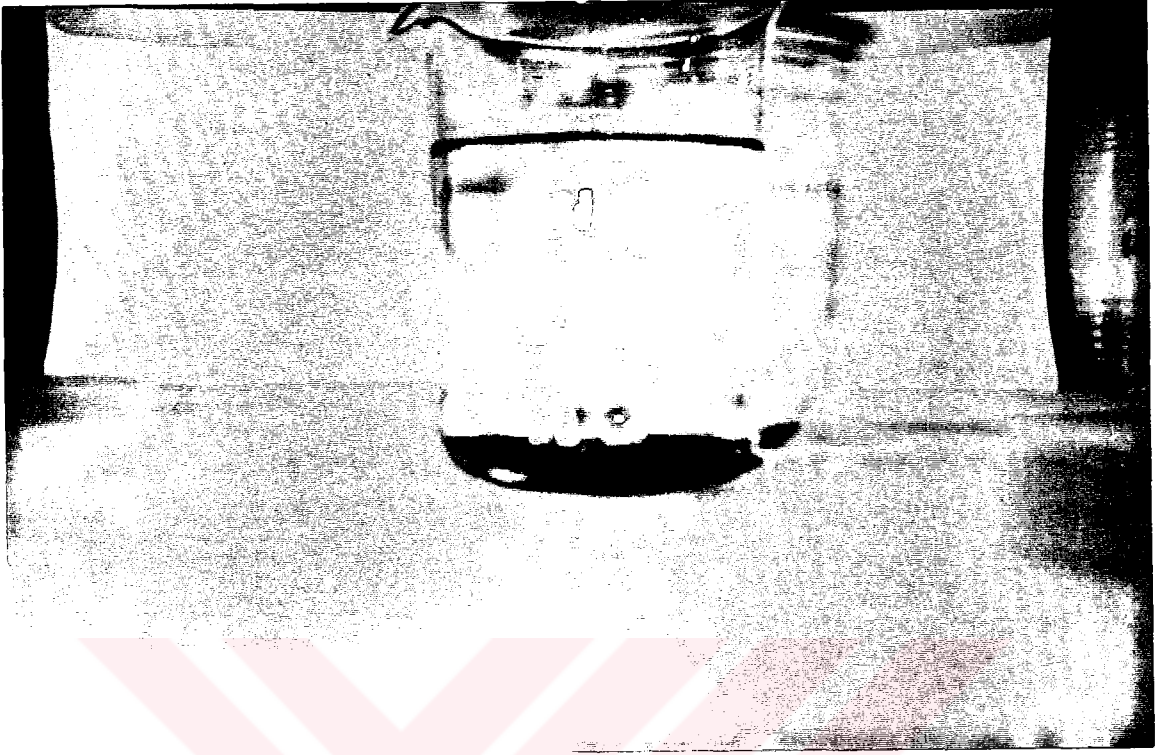


Şekil 5.18. Fenton prosesinin KOİ değerine olan etkisi.

Şekil 5.19 ve 5.20’ de Acid Red 337 numunesinin arıtılmadan önceki ve sonraki resimleri gösterilmiştir.



Şekil. 5.19 Fenton Prosesi Uygulanmamış Acid Red 337 Numunesi



Şekil. 5.20. Fenton Prosesi Uygulanmış Acid Red 337 Numunesi

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Asit boyarmaddelerden kaynaklanan renk gideriminde Fenton Prosesinin kullanılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışma, sentetik ve gerçek atıksu olmak üzere 2 aşamada yürütülmüştür. En iyi renk giderme veriminin elde edilmesi için en uygun pH, FeSO_4 ve H_2O_2 konsantrasyonları, karıştırma süresi tayin edilmiş ve Fenton Prosesi esnasında KOİ değerindeki değişim gözlenmiştir.

Deney sonuçları; boyarmadde konsantrasyonu ve Pt-Co renk biriminde belirlenmiştir.

6.1. pH' ın Etkisi

Sentetik asit boyarmaddesi için konsantrasyona bağlı olarak spektrofotometrede, 400 ile 700 nm. arasındaki dalga boylarında absorbans değerleri okunmuş ve en büyük absorbans değerini veren maksimum dalga boyu belirlenmiştir. Herbir pH değeri için, maksimum dalga boyunda ve kalibrasyon eğrilerinin denkleminde bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Maksimum dalga boyu her bir pH değeri için 491 nm. olarak tesbit edilmiştir.

Arıtılabilirlik çalışmalarında sentetik ve gerçek atıksu numuneleri pH=3 değerinde en yüksek renk giderme verimi gözlenmiştir. Bu sonucun literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür. En yüksek renk giderme veriminin pH=3 değerinde elde edilmesinin sebebi, hidrojen peroksit ve demir iyonlarının pH < 3.5 değerinde daha kararlı olması şeklinde açıklanabilir.

pH > 4 değerlerinde demir (II) iyonları kararsız olup ferrik iyonlarına ve komplekslerine dönüşme eğilimi artmaktadır. Kompleksler daha sonra pH> 9 olduğu zaman $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ formuna dönüşmektedir. Buna karşılık hidrojen peroksit bazik ortamda kararsız olup oksijen ve suya ayrılarak oksidasyon yeteneğini kaybetmektedir.

Bütün bunlardan dolayı, Fenton Prosesi'nde etkili bir redoks sisteminin oluşabilmesi için ortamın ($\text{pH} < 4$) asidik olması gerekmektedir.

6.2. FeSO_4 ve H_2O_2 Etkisi

En uygun pH değerinde; H_2O_2 konsantrasyonu sabit tutularak FeSO_4 'ün, FeSO_4 konsantrasyonu sabit tutularak H_2O_2 'nin renk giderme verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Pt- Co renk biriminde renk giderme standardı 100 birim kabul edildiğinde; sentetik numunede $\text{FeSO}_4=250$ mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2=300$ mg/L ($\text{FeSO}_4/ \text{H}_2\text{O}_2 = 0.83$); gerçek atıksuda $\text{FeSO}_4=500$ mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2=600$ mg/L ($\text{FeSO}_4/ \text{H}_2\text{O}_2 = 0.83$) konsantrasyonlarında en yüksek renk giderme verimi elde edilmiştir. Bu değerlerde renk giderme verimi sentetik numune için % 96, gerçek atıksu için % 91 olarak belirlenmiştir.

En uygun konsantrasyonların üzerindeki değerlerde Pt-Co renk biriminde, sentetik numune için 2080'den 15'e (renk giderme verimi=%99); gerçek atıksu için 880'den 5 (renk giderme verimi=%99) değerine kadar inmek mümkün olmuştur. Bu verimler Fenton prosesinin renk gideriminde oldukça etkili olduğunu ve özellikle su geri kazanma çalışmalarında kullanılabilme potansiyeli bulunduğunu göstermektedir.

FeSO_4 konsantrasyonunun artması, hem redoks reaksiyonlarının tamamlanmasını sağlamakta, hem de koagülasyona sebep olarak renk giderme verimini de arttırmaktadır. Buna ek olarak, FeSO_4 boyanın kumaş üzerine daha iyi fikse olmasını sağlamak amacıyla katılan yardımcı kimyasallarla da reaksiyona girebileceğinden, daha iyi bir arıtma verimi için FeSO_4 konsantrasyonunun da yüksek olması gerekebilir. Fenton prosesi rengin ve KOI 'nin giderilmesinde etkili bir metod olmasına rağmen FeSO_4 'ün yüksek konsantrasyonda kullanılmasından dolayı oluşan çamur bu metodun dezavantajıdır.

FeSO_4 konsantrasyonu artırılarak H_2O_2 konsantrasyonunun düşürülmesi ile de aynı giderme verimi elde edilebilmektedir. Ancak bu durumda ortaya çıkan çamur miktarı artmaktadır, bu sebepten dolayı daha düşük FeSO_4 daha yüksek H_2O_2 kullanımı ortaya çıkan çamur miktarını azaltmaktadır. Yüksek renk giderme verimini sağlamak için sadece FeSO_4 veya H_2O_2 kullanılması pratik ve uygulanabilir gözükmemektedir.

Kuo (1992) tarafından yapılan çalışmada, en uygun H_2O_2 konsantrasyonunu, reaktif boyarmaddeler için 584 mg/L, asit boyarmaddeler için 875 mg/L, diğer boyarmadde türleri için 292 mg/L olarak bulunmuştur. Bu farklılıklar boyarmaddelerin moleküler yapılarından, atıksu içindeki boya konsantrasyonundan ve kullanılan yardımcı kimyasal maddelerden kaynaklanmaktadır. [14]

$FeSO_4$ konsantrasyonunu arttırarak H_2O_2 konsantrasyonu düşürülebilir, ancak bu durumda hem kimyasal madde maliyeti, hem de çamur miktarı artmaktadır. 100 mg/L $FeSO_4$ + 400 mg/L H_2O_2 kullanılması halindeki renk giderme verimi ile 400 mg/L $FeSO_4$ + 200 mg/L H_2O_2 olması halindeki renk giderme verimi hemen hemen aynıdır. Bu durumda 100 mg/L $FeSO_4$ + 400 mg/L H_2O_2 kullanılması halinde ortaya çıkan çamur miktarı azalmaktadır. Aynı verim için $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozajlarının maliyet optimizasyonu ve Fenton Prosesinin diğer renk giderme prosesleri (Ozonlama, U.V...v.s.) ile karşılaştırılması konusunda ilave araştırmalara ihtiyaç bulunmaktadır.

6.3. KOİ Değerindeki Değişim

Fenton prosesi ile renk giderimi çalışmaları sırasında KOİ giderme verimleri de incelenmiştir. Arıtılmış su içerisinde H_2O_2 konsantrasyonunun yüksek olması KOİ deneyinde girişime yol açarak sonuçların yüksek çıkmasına yol açmaktadır. Bunun nedeni, krom (6) iyonlarının güçlü bir asit solüsyonu içerisindeki hidrojen peroksit ile reaksiyona girerken krom (3) iyonları oluşturarak indirgenebilmesidir.

Sentetik numune için, 250 mg/L $FeSO_4$ ve 500 mg/L H_2O_2 kullanılması durumunda KOİ değerinin 290 mg/L'den 55 mg/L'ye (KOİ giderme verimi = %81) düştüğü gözlenmiştir.

Gerçek atıksu için yapılan deneylerde, 800 mg/L $FeSO_4$ ve 300 mg/L H_2O_2 kullanılması durumunda KOİ değeri 2380 mg/L'den 650 mg/L'ye (KOİ giderme verimi = % 73) inmiştir.

Bu değerler Fenton prosesinin su geri kazanımı açısından oldukça uygun olabileceğini göstermektedir.

Kuo (1992)'nin çalışmasında Acid Red 337, Blue 264, Yellow 222 boya karışımı kullanılmış, 500 mg/L FeSO_4 ve 875 mg/L H_2O_2 en uygun değerler olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyonlardaki renk giderme verimi %99, KOI giderme verimi %88 olarak belirlenmiştir. Kuo'nun yaptığı çalışmada boyarmadde numunesi 0.3 g/L olarak hazırlanmış, sodyum sülfat ve sodyum karbonat gibi yardımcı kimyasal maddelerde kullanılmıştır. Bulunan değerlerin yüksek konsantrasyonlarda olmasının kullanılan yardımcı kimyasal maddelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak, Fenton Prosesi'nin asit boyarmaddelerden kaynaklanan renk gideriminde etkili bir alternatif olarak kullanılabileceğini söylemek mümkündür.



KAYNAKLAR

- [1] **Pala, A.**, 1998. Tekstil Atıksularının İstatiksel Karakterizasyonu ve Kaynakta Renk Giderim Çalışmaları, *İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu 98*, 3-5 Haziran, s. 15-27
- [2] **Yapraklı, B.**, 1997. Tekstil Endüstrisi Boyama Atıksularının karakterizasyonu ve biyolojik Arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Kırdar, E.**, 1995. Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Özcan, Y.**, 1978. *Tekstil Elyaf ve Boyama Teknolojisi*, Fatih Yayınevi, İstanbul.
- [5] **Germirli, F., Orhon., Tünay, O.**, 1990. Tekstil Endüstrisinde Atıksu Özelliklerini Etkiyen Faktörler – Örnek Tesislerde Uygulaması, *İ.T.Ü. 2. Endüstriyel Kirlenme sempozyumu, 90*, Bildiriler Kitabı, s. 95 – 108, İstanbul, Eylül.
- [6] **Takımcı, F.**, 1996. Azo Boyası İçeren Tekstil Atıksuyunun Anaerobik Olarak Arıtılması ve Renk Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Büyükmurat, S.**, Tekstil Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Soyhan, B.**, 1998. Tekstil Boyama Atıksularının Arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] **Yalçın, F.**, 1998. Mambran Proseslerle Endüstriyel Atıksularda Renk Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Bozdoğan, A.**, 1984. Atıksulardaki Tekstil Boyarmaddeleri Renginin Devrettilirilen Koagülant (CaO-MgCO_3) ile Giderilmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Ölmez, T.**, 1999. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Banyolarda Ozon ile Renk Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] **Başer, İ. ve İnancı, Y.**, 1990. *Boyarmadde Kimyası*, M.Ü. Döner Sermaye İşletmesi Matbaası, İstanbul.
- [13] **Özcan., Y.**, 1978. *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- [14] **Kua, G.**, 1992. Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent, *Water Research*, Vol. 26, pp. 881-886.

- [15] **Gregor, K.H.**, 1992. Oxidative Decolorization of Textile Wastewater with Advanced Oxidation Processes, *Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation*, Vol 2, pp. 161-186.
- [16] **Flaherty, JR and Huang C.P.**, 1992. Batch and Continuous Flow Applications of Fenton's Reagent and Fenton-like Chemistry for the Treatment of Refractory Textile Wastewaters, *Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation*, Vol. 2, pp. 112-131.
- [17] **Lin, S.H. and Chen, M.L.**, 1997. Purification of Textile Wastewater Effluents by a Combined Fenton Process and Ion Exchange, Desalination (109). Pp. 121-130.
- [18] **Kong, S.F. and Chang H.M.**, 1997. Coagulation of Textile Secondary Effluents with Fenton's Reagent, *Water Science and Technology*, Vol 36, No. 12, pp. 215-222.
- [19] **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 and Technology*, Vol. 39, No. 10-11, pp. 189-192.
- [20] **Ivan, W.C.L., Peng, W. And Herbert, H.P.F.**, 1999. Fenton Coagulation of UASB-Pretreated Leachate, *The 7th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference*, Taipei, Taiwan, 18-20 Ekim, Vol. 1, pp. 239-244.
- [21] **Byung-Dae, Lee., Masaaki, H. And Akihiko, Murakami.**, 1998. Fenton Oxidation with Ethanol to degrade Anthracen Into Biodegradable 9, 10-Antraquinon: A Pretreatment Method for Anthracene – Contaminated Soil, *Water Science and Technology*, Vol 38., No. 7, pp. 91-97.
- [22] **Gau, S.H. and Chang, F.S.**, 1996. Improved Fenton method to Remove Recalcitrant Organics in Landfill Leachate, *Water Science and technology*, Vol. 34, No. 7-8, pp. 455-462.
- [23] **Bozarslan, G., Çelebi, S.K. and Şengül, F.**, 1997. Characterization and Treatability Studies Of Cigarette Industry Wastewaters: A Case Study, *Water Science and Technology*, Vol. 36, No. 2-3, pp. 69-74.
- [24] Color Index
- [25] **Klassen, N.V., Marchington, D. and McGowan, C.E.**, 1994., 1994. Method HP-02, Analysis Of Hydrogen Peroxide, *Analytical Chemistry*, Vol. 66, 2921-2925.
- [26] **Talınlı, İ. And Andersen, G.K.**, 1992. Interference of Hydrogen Peroxide on the Standard COD Test, *Water Research*, Vol. 26, No. 1, pp. 107-110.

ÖZGEÇMİŞ

Ayşen KÜLÜNK, 1975 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Yeşilköy'de tamamladı. 1993 yılında girdiği YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 1997 yılında mezun olarak Çevre Mühendisi ünvanını aldı. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans çalışmalarına başladı.

