

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL ÇÖKTÜRME ÇAMURLARININ
ORGANİK MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Emine METİN**

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL ÇÖKTÜRME ÇAMURLARININ
ORGANİK MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Emine METİN
(501051727)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Haziran 2009

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Olcay TÜNAY (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail TORÖZ (İTÜ)
Prof. Dr. Nilgün BALKAYA (İÜ)**

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Bu çalışma sırasında bilgi, deneyim ve desteğini benden esirgemeyen, değerli görüş ve düşünceleri ile yol gösteren, bu çalışmanın oluşmasında en büyük paya sahip çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Olcay TUNAY'a tüm samimiyetimle teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında görüş ve düşünceleri ile yol gösteren değerli hocalarım Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI'ya ve Yard. Doç, Dr. Tuğba ÖLMEZ'e teşekkür ederim.

Başta Kaan DERELİ olmak üzere, desteklerini ve sevgilerini benden esirgemeyen değerli arkadaşlarım Asuman KELEŞ, Sezen Kuşçuoğlu KÖKSAL, Evrim Kocabaş İNCE, Deniz ÇAKIR, Merve ŞİMŞEKER, Hale ÖZGÜN ve Evren ERŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sevgilerini ve ilgilerini üzerimden hiç eksik etmeyen, beni her konuda destekleyen ve yüreklendiren babama, anneme, kardeşlerime ve tüm aileme minnetlerimi sunarım.

Temmuz 2009

Emine METİN
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	2
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE RENK SORUNU.....	5
2.1 Tekstil Endüstrisi Tanımı ve Kapsamı.....	5
2.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler ve Reaktif Boyalar Hakkında Genel Bilgiler.....	5
2.2.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	6
2.2.1.1 Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	6
2.2.1.2 Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	6
2.2.2 Reaktif Boyarmaddeler.....	10
2.2.2.1 Reaktif Boyar Maddelerin Kimyasal Ve Fiziksel Özellikleri.....	10
2.2.2.2 Reaktif Boyarmaddelerde Reaktivite.....	14
2.3 Renk Sorunu ve Renk Giderim Yöntemleri.....	15
2.3.1 Renk Sorunu.....	15
2.3.2 Renk Giderim Yöntemleri.....	16
2.3.2.1 Biyolojik Yöntemler.....	16
2.3.2.2 Kimyasal Yöntemler.....	18
2.3.2.3 Adsorpsiyon.....	22
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	27
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	37
4.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması.....	37
4.2 Deneysel Çalışma Düzeni.....	38
4.2.1 Materyal ve Metot.....	38
4.2.2 Deneyin Yürütülüşü.....	42
4.3 Deneysel Çalışma Sonuçları ve Değerlendirme.....	43
4.3.1 Çinko Karbonat Çamurlarının Kullanılması Sonucu Elde Edilen Deneysel Sonuçlar.....	43
4.3.2 Çinko Hidroksit Çamurlarının Kullanılması Sonucu Elde Edilen Deneysel Sonuçlar.....	45
4.3.3 Alüminyum Fosfat Çamurlarının Kullanılması Sonucu Elde Edilen Deneysel Sonuçlar.....	50
4.3.4 Demir Fosfat Çamurlarının Kullanılması Sonucu Elde Edilen Deneysel Sonuçlar.....	66
4.3.5 Kalsiyum Fosfat, Kalsiyum Karbonat, Kalsiyum Sülfat Çamurlarının Kullanılması Sonucu Elde Edilen Deneysel Sonuçlar.....	70

4.3.6	Çelik Elektrodların Kullanıldığı Elektrokoagülasyon Çamurları ile Yürütülen Deneysel Çalışmalar	74
4.3.7	Alüminyum Elektrolar İle Yürütülen Elektrokoagülasyon Çamurlarıyla Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Deneyleri.....	80
4.3.8	İzoterm Deney Sonuçları.....	83
4.3.8.1	AlPO ₄ ile Yürütülen İzoterm Deneyleri	83
5.	SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME.....	87
	KAYNAKLAR.....	93
	ÖZGEÇMİŞ.....	99

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Farklı Boya/Elyaf Kombinasyonları İçin Fiksasyon dereceleri	13
Çizelge 2.2: Boyaların sınıflandırılması	16
Çizelge 4.1: RB5 boyarmaddesinin $Zn(CO)_3$ ile giderimi ($Zn(CO)_3$:1.48g/L, pH_0 :7.5, pH kontrolsüz).....	43
Çizelge 4.2: RB5 boyarmaddesinin $Zn(CO)_3$ ile giderimi ($Zn(CO)_3$:3.04g/L, pH_0 :7.5, pH kontrolsüz).....	44
Çizelge 4.3: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	46
Çizelge 4.4: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2g/L, pH_0 :7.5, pH kontrolsüz).....	47
Çizelge 4.5: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:2.4 g/L, pH: 9.0, pH kontrolsüz).....	48
Çizelge 4.6: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2 g/L, pH:9.0, pH kontrollü).....	49
Çizelge 4.7: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:1.2 g/L, pH_0 :9.0, pH kontrolsüz).....	50
Çizelge 4.8: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	51
Çizelge 4.9: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 :5.5, pH kontrolsüz).....	52
Çizelge 4.10: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, kontrolsüz).....	53
Çizelge 4.11: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	55
Çizelge 4.12: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	56
Çizelge 4.13: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:4.8 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	57
Çizelge 4.14: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 5.5, pH kontrolsüz).....	58
Çizelge 4.15: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	59
Çizelge 4.16: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	60
Çizelge 4.17: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	61
Çizelge 4.18: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	62
Çizelge 4.19: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:4.8 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	63

Çizelge 4.20: Yellow boyarmaddesinin AlPO_4 ile giderimi (AlPO_4 :2.4 g/L, pH_0 : 5.5, pH kontrolsüz)	64
Çizelge 4.21: RB5 boyarmaddesinin FePO_4 ile giderimi (FePO_4 :1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz)	66
Çizelge 4.22: Procion Crimson boyarmaddesinin FePO_4 ile giderimi (FePO_4 :1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz)	68
Çizelge 4.23: Yellow HE4R boyarmaddesinin FePO_4 ile giderimi (FePO_4 :1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz)	69
Çizelge 4.24: RB5 boyarmaddesinin $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$ ile giderimi ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$:4.8 g/L, pH_0 : pH 8.5-9.0, pH kontrollü)	70
Çizelge 4.25: Procion Crimson boyarmaddesinin $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$ ile giderimi ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$:4.8 g/L, pH_0 : pH 8.5-9.0, pH kontrollü)	70
Çizelge 4.26: Yellow HE4R boyarmaddesinin $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$ ile giderimi ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$:4.8 g/L, pH_0 : pH 8.5-9.0, pH kontrollü)	71
Çizelge 4.27: RB5 boyarmaddesinin CaCO_3 çamuru ile giderimi (CaCO_3 :2.4 g/L, pH_0 : 10.5, pH kontrollü)	72
Çizelge 4.28: Procion Crimson boyarmaddesinin CaCO_3 çamuru ile giderimi (CaCO_3 :2.4 g/L, pH_0 : 10.5, pH kontrollü)	72
Çizelge 4.29: Yellow HE4R boyarmaddesinin CaCO_3 çamuru ile giderimi (CaCO_3 :2.4 g/L, pH_0 : 10.5, pH kontrollü)	72
Çizelge 4.30: Crimson boyarmaddesinin CaSO_4 çamuru ile giderimi (CaSO_4 :4.8 g/L, pH_0 :7.0, pH kontrollü)	73
Çizelge 4.31: Yellow HE4R boyarmaddesinin CaSO_4 çamuru ile giderimi (CaSO_4 :4.8 g/L, pH_0 :7.0, pH kontrollü)	73
Çizelge 4.32: RB5 boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm ²) ...	74
Çizelge 4.33: RB5 boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 3000 mg/L NaCl, 45 mA/cm ²)	75
Çizelge 4.34: Koagülasyon-flokülasyon ve taze oluşturulmuş $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile adsorpsiyon	76
Çizelge 4.35: RB5 boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaF, 22.5 mA/cm ²)	77
Çizelge 4.36: Crimson boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm ²)	77
Çizelge 4.37: Crimson boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 3000 mg/L NaCl, 45 mA/cm ²)	78
Çizelge 4.38: Crimson boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 3000 mg/L NaCl, 45 mA/cm ²)	78
Çizelge 4.39: Koagülasyon-flokülasyon ve taze oluşturulmuş $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile adsorpsiyon	79
Çizelge 4.40: Yellow HE4R boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm ²)	79
Çizelge 4.41: Yellow HE4R boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 3000 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm ²)	80

Çizelge 4.42: Koagülasyon-flokülasyon ve taze oluşturulmuş Fe(OH) ₃ ile adsorpsiyon.....	80
Çizelge 4.43: RB5 boyarmaddesinin alüminyum elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm ²)	81
Çizelge 4.44: Procion Crimson boyarmaddesinin alüminyum elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm ²).....	82
Çizelge 4.45: Yellow HE4R boyarmaddesinin alüminyum elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm ²)	82
Çizelge 4.46: Yellow HE4R İzoterm sonuçları	83
Çizelge 4.47: Procion Crimson İzoterm sonuçları.....	85

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Reaktif Boyarmaddelerin Genel Yapısı (Ölmez, 1999)	12
Şekil 2.2: Adsorban içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu.....	24
Şekil 4.1: Yellow HE4R'nin Kimyasal Yapısı	38
Şekil 4.2: Reactive Black 5 Kimyasal Yapısı.....	39
Şekil 4.3: Thermo Forma marka orbital shaker	40
Şekil 4.4: Elektrokoagülasyon Düzeneği.....	40
Şekil 4.5: RB5 boyarmaddesinin $Zn(CO)_3$ ile giderimi ($Zn(CO)_3$:1.48g/L, pH_0 :7.5, pH kontrolsüz)	43
Şekil 4.6: RB5 boyarmaddesinin $Zn(CO)_3$ ile giderimi ($Zn(CO)_3$:3.04g/L, pH_0 :7.5, pH kontrolsüz)	44
Şekil 4.7: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz)	46
Şekil 4.8: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2g/L, pH_0 :7.5, pH kontrolsüz)	47
Şekil 4.9: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:2.4 g/L, pH: 9.0, pH kontrolsüz)	48
Şekil 4.10: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2 g/L, pH:9.0, pH kontrollü).....	49
Şekil 4.11: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:1.2 g/L, pH_0 :9.0, pH kontrolsüz)	51
Şekil 4.12: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	52
Şekil 4.13: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 :5.5, pH kontrolsüz).....	53
Şekil 4.14: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, kontrolsüz).....	54
Şekil 4.15: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	55
Şekil 4.16: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	56
Şekil 4.17: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:4.8 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	57
Şekil 4.18: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 5.5, pH kontrolsüz).....	58
Şekil 4.19: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	59
Şekil 4.20: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	61
Şekil 4.21: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).....	62

Şekil 4.22: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz)	63
Şekil 4.23: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:4.8 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz)	64
Şekil 4.24: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 5.5, pH kontrolsüz)	65
Şekil 4.25: RB5 boyarmaddesinin $FePO_4$ ile giderimi ($FePO_4$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz)	67
Şekil 4.26: Procion Crimson boyarmaddesinin $FePO_4$ ile giderimi ($FePO_4$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz)	68
Şekil 4.27: Yellow HE4R boyarmaddesinin $FePO_4$ ile giderimi ($FePO_4$: 1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz)	69
Şekil 4.28: Yellow HE4R boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi	84
Şekil 4.29: Yellow HE4R boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	84
Şekil 4.30: Procion Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile adsorpsiyonu için Freundlinch İzotermi	85
Şekil 4.31: Procion Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	85

KİMYASAL ÇÖKTÜRME ÇAMURLARININ ORGANİK MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

ÖZET

Uygulandığı malzemeye bağlanma eğilimi olan malzemelere renk veren maddeler “boyar madde” olarak tanımlanmaktadır. Boyar maddeler genellikle bir solüsyon halinde uygulanır ve uygulandığı malzemeye hızlı bir şekilde fikse olur. Tekstil endüstrisi atık suları yüksek oranda boyar madde içermektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların doğrudan nehirlerle, göllere, denizlere bırakılması ve böylece bu boyaların suları kirletmesi çevre sorunlarıyla birlikte insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir. Boyama sonucu oluşan atıklar, verildikleri ortamdaki suyun renginin değişmesine ve ışık geçirgenliğinin azalmasına, bunun doğal bir sonucu olarak da KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) değerlerinin dalgalanmasına yol açmaktadırlar. Ayrıca bu tür atıklar bitki ve hayvan yaşamı üzerinde toksik etkiler yapmakta ve alıcı ortamın kendini arıtma (özümleme) kapasitesini engelleyerek ekosistemi bozmaktadır.

Yapısal özellikleri ve çevre kirlenmesi açısından taşıdıkları önemleri nedeniyle boyama işlemlerinden kaynaklanan kirliliğin arıtma seçeneklerinin tanımlanmasında boyar maddelerin arıtılabilirliklerinin araştırılması önem taşımaktadır. Tekstil endüstrisi atık sularından renk giderimi, kimyasal çöktürme, oksidasyon, elektrokoagülasyon, adsorpsiyon, ozon ile oksidasyon gibi arıtma teknikleri kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon arıtma performansı yüksek olması dolayısıyla kullanılan yöntemlerden birtanesidir. Hem çevre sorununa çözüm getirmesi hem de bazı yararlı bileşenleri geri kazanma açısından son yıllarda gittikçe önem kazanmaktadır. Örneğin; aktif karbon, atık suların adsorpsiyon yolu ile temizlenmesinde yaygın olarak kullanılan adsorban olup, aynı zamanda da organik moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak aktif karbon pahalı olduğu gibi, geri dönüşümü de işletmeye ekstra maliyet getirmektedir. Son yıllarda maliyeti düşürmek amacıyla, turba, odun, talaş, kil, metal hidroksit çamurları ve diğer bazı ucuz adsorbanlar, endüstriyel amaçlı kullanımlar için araştırılmaktadır.

Yukarıda belirtilenler çerçevesinde bu çalışmanın konusu, ağır metal çamurlarından renk gideriminde çözünürlük itibariyle potansiyeli bulunduğu düşünülen çinko karbonat ve çinko hidroksitin kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Ayrıca kimyasal arıtma sonucu oluşan çamurların renk adsorpsiyonunda reaktif boyarmaddeler esas alınarak verimlerinin sistematik bir biçimde değerlendirilmesidir. Bu çerçevede günümüzde yaygın bir şekilde incelenen EK çamurlarında bu proseste en fazla kullanılan çelik ve alüminyum elektrodlar bazında renk giderme amacıyla kullanılabilirliği araştırılacaktır.

Çalışma sonucunda adsorbe edilen boyarmadde miktarının çözelti pH değeri, adsorban dozajı ve bekletme süresinden etkilendiği belirlenmiştir. Artan adsorban dozajı ile de giderim veriminin arttığı belirlenmiştir. Sistemde çözeltinin asitliğinin

artmasıyla pozitif yüzey yükünün de arttığı tespit edilmiştir. Ancak yüksek giderim veriminin düşük pH değerlerinde gerçekleştiği tespit edilirken metal çözünürlüğünün bu pH değerlerinde artması dolayısıyla $Zn(CO)_3$, $Zn(OH)_2$ ve $FePO_4$ çamurlarının boyarmadde gideriminde etkin olmadığı belirlenmiştir. $AlPO_4$ çamurunun $Zn(CO)_3$, $Zn(OH)_2$ ve $FePO_4$ çamurlarına oranla Procion Crimson ve Yellow HE4R boyarmaddeleri için çok iyi giderme verimleri sağlarken, Reactive Black 5 için tüm çamurlarda çoğunlukla düşük giderim verimleri elde edilmiştir. Adsorban olarak kullanılan çamurlar arasında elektrokoagülasyon çamurları tüm boyar maddelerde etkin bir giderim verimi sağlamıştır. Özellikle çelik elektrotlar ile düşük katı madde konsantrasyonlarında bile yüksek giderim verimleri elde edilebilmiştir. Çalışılan üç reaktif boyarmadde için çalışma koşulları, gerekli katı madde konsantrasyonları belirlenmiş ve çalışma sonuçlarının genel bir değerlendirilmesi yapılmıştır. Procion Crimson ve Yellow HE4R boyarmaddeleri için yüksek giderme verimleri elde edilen $AlPO_4$ çamurları ile izoterm deneyleri yürütülmüş ve adsorpsiyon kinetiğinin en iyi Langmuir İzoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir.

APPLICABILITY OF CHEMICAL PRECIPITATION SLUDGES FOR ORGANIC MATTER ADSORPTION

SUMMARY

A dye can generally be described as a colored substance that has an affinity to the substrate to which it is being applied. The dye is generally applied in an aqueous solution, and may require a mordant to improve the fastness of the dye on the fiber. Textile industry wastewaters contain high amounts of dyes. This type of wastewater cause environmental problems in water bodies and human health problems if it is discharged without sufficient treatment. The wastewaters originated from dying processes in textile industry causes color problems, reduce the light penetration and cause chemical oxygen demand (COD) fluctuations in natural water bodies. Furthermore these wastes have toxic effects on living organisms and reduce the natural biological degradation capacity of the ecosystem.

Due to their structural properties and significance in environmental pollution the treatability studies of wastewaters that contain high amounts of dyes bear great importance. Chemical precipitation, oxidation, electrocoagulation, adsorption, oxidation with ozone are the most common processes that are used for color removal in textile industry effluents. Among these treatment methods adsorption has gained importance in recent years due to its high color removal efficiency and potential to recover some beneficial substances. For instance activated carbon which has a high adsorption capacity for organic molecules is commonly used as an adsorbent for color and organic material removal from wastewater. But the activated carbon is an expensive adsorbent and its recycling processes are extra costly for operation. In recent years to reduce the operational costs some alternative adsorbents like peat, wood, sawdust, clay, metal hydroxide sludge and the others cheap adsorbents have been researched for industrial use.

In the framework of the issues mentioned above, the aim of this study is to investigate the applicability of heavy metal sludges especially zinc carbonate and zinc hydroxide which are believed to have potential for color removal due to their solubilities. Color removal efficiency of chemical precipitation sludges for reactive dyes will also be systematically evaluated. In this context the viability of sludges generated from the electrocoagulation process which is carried out with steel and aluminum electrodes was also investigated for color removal.

As a result of the study it was found that the amount of the adsorbed dye depends on the pH, adsorbent dosage and retention time. It was determined that better removal efficiencies can be obtained with increasing adsorbent dose. Also it was confirmed that by increasing acidity in the system also increases the positive surface charge. Although, higher removal efficiencies can be obtained at lower pH levels the metal solubility also increases at these pH levels, thus $Zn(CO)_3$, $Zn(OH)_2$ ve $FePO_4$ were

not effective. For Procion Crimson and Yellow HE4R dyes, AlPO_4 sludge showed better removal efficiency than $\text{Zn}(\text{CO})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ve FePO_4 sludges. Poor removal efficiencies for Reactive Black 5 were obtained with the sludges used in the study. Very high removal efficiencies were achieved with Electrocoagulation sludges for the dyes used in the study. Especially electrocoagulation sludge obtained with steel electrodes showed very high efficiency even at low sludge concentrations. In the study optimum reaction conditions and sludge concentrations for the three reactive dyes used were determined and the results were evaluated.. Isoterm experiments was carried out with AlPO_4 sludge which showed high removal efficiencies for Procion Crimson and Yellow HE4R reactive dyes and it was determined that the adsorption kinetics fits well with the Langmuir Adsorption Model.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Tekstil endüstrisi gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin ekonomilerinde önemli bir paya sahiptir. Kullanılan hammaddelerin, uygulanan tekniklerin, elde edilen ürünlerin işletmelere göre değişiklik göstermesi ve teknolojik gelişmelere paralel olarak sürekli yenilenmesi gerek atıksuların miktarı ve gerekse atıksularda bulunan kirleticilerin tür ve konsantrasyonlarında farklılıklara sebep olmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularının en karakteristik parametresi olan renk, estetik ölçüler açısından bu endüstrinin en önemli kirleticilerinden biridir. Koyu renkli sular, güneş ışınlarının geçişini engelleyerek fotosentez olayını yavaşlatıp; sudaki çözülmüş oksijen miktarını düşürdüğünden atıksuların renkli olarak deşarjı ekolojik dengenin bozulmasına ve canlıların ölümüne sebep olmaktadır. Boyar maddelerin moleküler özellikleri ile çevresel açıdan taşıdıkları önem nedeniyle arıtılabilirliklerinin araştırılması ve arıtma seçeneklerinin ortaya konulması büyük önem taşımaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularında çözülmüş veya kolloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı kullanılan boyar maddelerdir. Tekstil boyamada kimyasal ve biyolojik ayrışmaya karşı dirençli boyar maddelerin kullanılması istenildiğinden, oluşan atıksular da biyolojik ayrışmaya karşı dirençlidir. Büyük bir kısmı biyolojik olarak bozunmayan ve kimyasal maddelerle kolay reaksiyon vermeyen boyar madde moleküllerinin bu özelliklerinden dolayı çevresel etkilerinin azaltılması çalışmalarında diğer tüm organik bileşiklere göre daha ayrıntılı incelenmesi gerekmektedir. Bununla beraber Tekstil endüstrisi boyama prosesinde kullanılan boyar maddelerin ve proste yararlanılan inorganik ve organik yardımcı kimyasalların çeşitliliği nedeni ile boyama prosesi atıksularının arıtım yönteminin seçiminde ayrıntılı değerlendirmelerin yapılması gerekmektedir.

Doğal sulardan ve endüstriyel atıksulardan renk giderimi üzerine yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda çok sayıda farklı arıtma yöntemi incelenmiştir. Farklı arıtma yöntemleri arasında en yaygın olanlardan bir tanesi hem verimliliği hem de işletme kolaylığı açısından adsorpsiyon prosesidir. Ancak

adsorpsiyon prosesinin uygulamasındaki en büyük sorunlardan biri işletme maliyetidir. Aktif karbon gibi geleneksel adsorplayıcı maddeler çeşitli avantajlarına karşın yüksek maliyetleri dolayısıyla uygulamada çok fazla kullanılamamaktadır. Bu çerçevede daha düşük maliyetli çeşitli adsorban maddelerin boyarmadde gideriminde kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Son yıllarda ağır metal çöktürme çamurlarının boyarmadde gideriminde adsorban olarak kullanımı oldukça ilgi çekmekte ve bu konuda araştırmalar bulunmaktadır. Buna karşın diğer kimyasal arıtma çamurlarının (kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat, alüminyum fosfat, demir fosfat çamurları, çelik ve alüminyum elektrotların kullanılması halinde oluşan elektrokoagülasyon çamurları, koagülan olarak kullanılan demir ve alüminyum tuzlarının hidroksit çamurları) bu amaçla kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar sınırlıdır.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, ağır metal çamurlarından renk gideriminde çözünürlük itibariyle potansiyeli bulunduğu düşünülen çinko karbonat ve çinko hidroksitin kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Ayrıca kimyasal arıtma sonucu oluşan çamurların renk adsorpsiyonunda reaktif boyarmaddeler esas alınarak verimlerinin sistematik bir biçimde değerlendirilmesidir. Bu çerçevede günümüzde yaygın bir şekilde incelenen elektrokoagülasyon (EK) çamurlarında bu proste en fazla kullanılan çelik ve alüminyum elektrotlar bazında renk giderme amacıyla kullanılabilirliği araştırılacaktır. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar aşağıda açıklanmıştır.

Bölüm 2'de boya cinsi ile renk giderilebilirlik kolaylığı açısından ilişkilerin kurulabilmesi için tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler ve boyaların özellikleri ve yapıları araştırılmıştır.

Bölüm 3'te tekstil endüstrisi atıksularında karşılaşılan renk problemi vurgulanarak; bu tip atıksulardan renk giderme yöntemleri anlatılmış ve kimyasal çöktürme çamurlarının organik madde adsorpsiyonunda kullanımı ile renk giderim uygulaması açıklanmıştır. Bu kapsamda konuyla ilgili daha önceden yapılmış bilimsel çalışmalar özetlenmiştir.

Bölüm 4'te yürütülen deneysel çalışmaların planlanması ve uygulanan deneysel yöntemler ayrıntılarıyla açıklanmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar tartışılarak verilmiştir.

Beşinci bölümde çalışma sonuçları değerlendirilmiş ve çalışmadan elde edilen temel veriler ve uygulamaya yönelik hususlar özetlenmiş, yorumlanmış, çalışmadan elde edilen sonuçların uygulamada kullanılabilmesi için ileriye yönelik öneriler getirilmiştir.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE RENK SORUNU

2.1 Tekstil Endüstrisi Tanımı ve Kapsamı

Endüstriyel kirlenme açısından ele alındığında tekstil endüstrisi, doğal, sentetik ve yapay elyafları kullanarak tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsayan bir endüstri dalıdır (Göknil ve diğ., 1984; Tünay, 1996). Tekstil endüstrisi doğal elyafların temizlenerek iplik haline getirilmesi, doğal, sentetik ve yapay ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme gibi faaliyetlerin yanısıra, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşlara uygulanan boya, baskı apre gibi terbiye işlemlerini de kapsamaktadır (Türkoğlu, 2007).

2.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler ve Reaktif Boyalar Hakkında Genel Bilgiler

Boyarmaddeler, başka maddelerle az ya da çok kalıcı renk verebilen, kendisi de bizzat renkli olan maddelerdir. Renklilik ve elyaf üzerine bağlanabilmek, boyar maddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliştir (Ölmez, 1999).

Boyar maddeler genellikle suda çözünebilir yapıda oldukları halde, bazıları proses sırasında çözünebilirlik kazanır ve sonra çözünemez duruma gelirler. Tüm renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubunu içerirler. Bu grupları taşıyan bileşiklere kromojen denir. Bir kromojenin boyar madde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom denilen amino [-NH₂], yer değiştiren amino [NHR, -NR₂], hidroksil [-OH], metoksil [-OCH₃], sülfonik [SO₃H] ve karboksil [COOH] gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün suda çözünmesi ve elyafa karşı afiniteye sahip olmasını da sağlarlar. Kromofor grupları; nitro [R.N₂O], nitrozo [-N₂O], azo [-N=N-], karbonil [C=O], etilenik çifte bağ [-OC-], tiyokarbonil [-C=S] gibi çifte bağlı gruplardan oluşur (Ölmez, 1999).

2.2.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler genel olarak kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine ve çözünürlüklerine göre sınıflandırılmaktadır (Vardar.2007).

2.2.1.1 Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

- Azo boyarmaddeler
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeler
- Trifenilmetan boyarmaddeler
- Ftaleyn ve ksanten boyarmaddeler
- Antrakinon boyarmaddeler
- İndigo boyarmaddeler
- Ftalosiyenin boyarmaddeler olarak

sınıflandırılmaktadır (Ölmez, 1999).

2.2.1.2 Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

- Direkt boyarmaddeler
- Küpe boyarmaddeleri
- Kükürt boyarmaddeleri
- Azoik (Nafyol AS) boyarmaddeler
- Ingrain boyarmaddeler
- Oksidasyon boyarmaddeleri
- Asit boyarmaddeler
- Bazik boyarmaddeler
- Mordan boyarmaddeler
- Krom boyarmaddeler
- Metal-kompleks boyarmaddeler
- Dispers boyarmaddeler
- Pigment boyarmaddeler

➤ Reaktif boyarmaddeler

olarak sınıflandırılmaktadır. Aşağıda her bir sınıf hakkında bilgi verilmiştir. (Vardar, 2007).

Direkt Boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bu nedenle $(B.M.SO_3)^- Na^+$ genel formülü ile gösterilebilirler. Pek çoğu kimyasal yapı bakımından azo boyarmaddeleri grubuna girmektedir. Selülozik elyafa doğrudan bağlanabilmektedirler. Bunlara substantif boyarmaddeler de denilmektedir. Direkt boyarmaddeler protein elyafı da boyayabilmekle birlikte özel durumlar dışında bu amaçla kullanılmaktadır (Vardar, 2007).

Direkt boyarmaddeler ucuz oluşları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler. Ayrıca pamuk, rayon, keten, jüt, kendir, ipek ve naylon elyafıta kullanılabilirler (Başer, 1990).

Küpe Boyarmaddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgenme ile suda çözünür hale getirilirler. Bu indirgenme ve çözünme olayı küpleme olarak da adlandırılır. İndirgenme aracı olarak sodyum ditiyonit ($Na_2S_2O_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyafa afinitesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanması ve baskısında kullanılır. Küpe boyarmaddelerinin maliyetlerinin yüksek olması ve boyama zorlukları nedeniyle kullanımları azalmıştır. Yüksek ışık, klor ve peroksit haslıklarna sahip oldukları için belirli alanlarda kullanılabilirler. Ancak bu boyarmaddelerin renk gamı çok geniş değildir (Öztürk, 2004).

Kükürt Boyarmaddeler

Kükürt Boyarmaddeler, nitro ve amino grubu içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Selüloz elyafın, özellikle pamuğun renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar. Elyaf fiksasyonu

% 60-70 civarındadır (Başer, 1990). Renkleri parlak olmamakla beraber yaş haslıkları çok yüksek ve fiyatları çok düşüktür (Vardar, 2007).

Azoik (Naftol AS) Boyarmaddeler

Azoik boyarmaddeler suda çözünmeyen pigmentlerdir. Bunlar suda çözünen naftol bileşeninin fuarlanmasından (kumaşın açık durumda önce boya banyosundan, sonra sıkma silindirinden geçirilmesinden) sonra, diazolandırılmış bir bazla işlem sonucu elyaf içinde oluşturulmaktadır. Selülozik elyafın uygun fiyatla parlak ve has renklere boyanmasını sağlamaktadırlar (Vardar, 2007).

İngrain Boyarmaddeler

Selülozik elyafın boyanmasına yarayan ftalosiyenin boyarmaddeleridir. Bu boyarmaddeler ftalodinitril türevleriyle, bakır, nikel gibi bazı metal tuzlarının elyaf içlerinde birleştirilmesiyle meydana geldiklerinden haslıkları çok yüksektir (Vardar, 2007).

Oksidasyon Boyarmaddeleri

Oksidasyon boyarmaddeleri grubuna anilinyum hidroklorürün elyaf içinde yükseltgenmesiyle oluşturulan anilin siyahı girmektedir. Selülozik elyafın boyanmasına yarayan bu boyarmaddenin haslığı çok yüksektir (Vardar, 2007).

Asit Boyarmaddeler

Asit boyarmaddeler direkt boyarmaddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklinde bulunmaktadır. Yün, ipek, naylon gibi elyaflara ve asit veya nötr banyolardan modifiye edilen akrilik elyafa uygulanabilmektedirler. Bunların genellikle selülozik elyafa karşı afinitesi yoktur. Elyafa tutunması, boyanın yapısındaki anyonik gruplar ile elyafın yapısındaki katyonik gruplar arasındaki tuz formasyonu ile açıklanmaktadır. Söz konusu boyarmaddelerin kullanımı ile çoğunluğu parlak olan oldukça fazla miktarda renk tonları elde edilmektedir (Vardar, 2007).

Bazik Boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler, genellikle, organik bazların hidroklorürü şeklinde bulunmaktadır. Söz konusu boyarmaddelerin renkli kısmı katyon halinde olup (B.M. NH_3^+Cl^- genel formülüyle gösterilmektedir. Bu nedenle bunlar katyonik boyarmaddeler olarak da isimlendirilmektedir. Önceki yıllarda yün ve pamuk

boyarmaddesi olarak da isimlendirilmektedir. Önceki yıllarda yün ve pamuk boyarmaddesi olarak kullanılan bu boyarmaddeler, günümüzde poliakrilonitril elyaf boyanmasında büyük önem kazanmışlardır (Vardar, 2007).

Mordan Boyarmaddeleri

Mordan boyarmaddeler, asidik ve bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Boyamadan önce mordan olarak Al, Sn, Fe, Cr tuzları ile boyanın daha iyi fiksasyonunu sağlamak için ön işlem yapılır. Krom bileşikle katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir. İpek, naylon, selülozik elyaf ve esas olarak yün boyarmada kullanılır. Bu boyarmaddeler çeşitli renklerdeki metil kompleksleri oluşturmak için alüminyum, krom, kobalt, bakır, nikel veya demir tuzlarını bağlayıcı özelliği gruplar içerir (EPA, 1996).

Krom Boyarmaddeler

Asit mordan boyarmaddeleri olarak da adlandırılan bu grup, yün ve poliamid elyaf boyanmasında kullanılmaktadır. Bunlar önce bir asit boyarmaddesi gibi elyaf üzerine çektirilmekte ve daha sonra kromlama yapılarak boyama tamamlanmaktadır. Böylece yaş haslıkları çok yüksek boyamalar elde edilmektedir (Vardar, 2007).

Metal-kompleks Boyarmaddeler

Metal kompleks boyarmaddeler, bileşimlerinde azo ve anyonik gruplar bulundurulur. Anyonik gruplar metal boya oranına bağlı olarak değişmektedir. Metal kompleks boyalarda krom ve kobalt tuzları çok kullanılmaktadır. 1:1 metal kompleks bir veya iki adet $-SO_3H$ grubu taşırlar ve kuvvetli asidik ortamda uygulanırlar. 1:2 metal kompleks boyalar iyonize grup taşımazlar, ancak boyanın suda yeterli çözünürlüğünü sağlamak için $-SO_2CH_3$ veya $-SO_2NH_2$ gibi yüksek dereceden polar gruplar taşımaktadır (Başer, 1990; Özcan, 1978).

Dispers Boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler hidrofob özelliğe sahip primer, sekonder asetat ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Bunlar, sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde uygulanmaktadır (Vardar, 2007).

Pigment Boyarmaddeler

Boyarmaddelerin özel bir grubu olan pigment boyarmaddelerin tekstil elyafa karşı afiniteleri yoktur. Bu nedenle söz konusu boyarmaddeler reçine gibi bağlayıcı bir madde yardımıyla elyafa fiske edilmektedir. Üstünlükleri, elyafın kimyasal bileşimine ve yapısına bakmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleridir (Vardar, 2007).

2.2.2 Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyalar uygun koşullar altında, selülozdaki hidroksil grupları, yündeki amino, hidroksil grupları veya poliaminlerdeki amino grupları gibi kumaştaki aktif kısımlar ile kovalent bağ yapabilme özelliğine sahip fonksiyonel gruplar bulunduran boyar maddelerdir. Reaktif boyalardaki fonksiyonel gruplar ve bu yapılar arasındaki bağ oluşumu yaş haslıklarının yüksek olması sonucunu ortaya çıkarır. Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik, parlak nüanslar ve çok düzgün boyama sağlamak ve yukarıda da bahsedildiği gibi yıkama ve ışığa mükemmel haslıkları avantajları arasındadır. Kombinasyon boyamalar (trikromi) için ve hemen hemen tüm kontinü metodlar için uygun olmaları diğer bir avantajlarıdır. Bu boyar maddelerde basit ve hızlı aplikasyon teknikleri ekonomik açıdan önemlidir. Uygun koşullarda depolandıklarında hemen hemen sınırsız depolama ömrüne sahiptirler ve 5-10 yıl kullanılabilirler. Reaktif boyar maddeler pamuk, rayon, viskon, keten ve yün üzerine parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrumuna sahiptir. Daha az olarak reaktif boyar maddeler, naylon, ipek ve asetatlar da kullanılabilir. Diğer taraftan klor haslıklarının ve çözeltilere haslıklarının iyi olmaması dezavantajları arasındadır. Merseerize, soda kaynatma, ağartma gibi işlemlere dayanıklı olmadıklarından, terbiye göreceğ, ipliği boyalı kumaş dokumada kullanılmazlar. Bazik işlemlerde, özellikle temperatur de yüksek ise, liflere kovalent olarak bağlanan boyar maddenin bir kısmı kopar ve lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybeden boyar madde şekline dönüşür. Reaktif boyamada istenmeyen yan reaksiyon, boyar maddenin %15-40' a kadar hidroliz olmasıdır (Ölmez, 1999).

2.2.2.1 Reaktif Boyar Maddelerin Kimyasal Ve Fiziksel Özellikleri

Reaktif boyar maddeler, direkt boyar maddeler gibi yüksek ölçüde suda çözünür boyar maddelerdir. Ancak, direkt boyar maddelerin tersine düşük substantiviteye sahip olacak şekilde geliştirilmiştir.

Kovalent bağıın oluşumu alkali ortamda olur ve bazen tersinir olabilir. Buharlama da boyar maddenin fiksajına yardım eder. Kovalent bağıın kuvveti, metal koordinasyon bağılarından kuvvetlidir. Elektrostatik bağlanma, hidrojen köprüleri ve van der Waals kuvvetleriyle oluşan bağılardan çok daha kuvvetlidir. Bunun sonucu olarak; reaktif boyar maddeler çok iyi yıkama, sürtme ve ışık haslıkları verir.

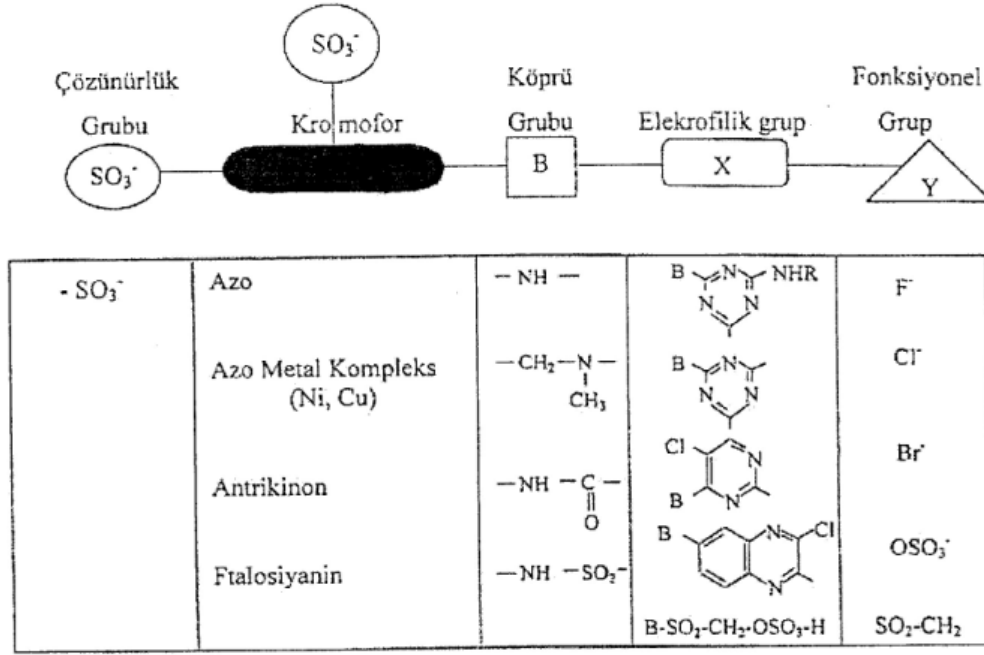
Reaktif boyar maddeler genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına göre veya bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırılırlar.

Tipik reaktif boya molekülünün karakteristik dört yapısı aşağıda açıklanmıştır.

- Sülüloza bağılanan ve renk veren kromofor grubu
- Boyanın selülozdaki hidroksil grubu ile reaksiyona girmesini sağılayan reaktif grup
- Reaktif ve kromofor grubu birbirine bağılayan köprü grubu
- Kromofor gruba tutunmuş ve suda çözünürlüğü artıran bir veya daha fazla miktarda sülfonik asit grubu

Şekil 2.1'de de görüleceğı gibi reaktif boyar maddeler su içindeki çözünürlüklerini arttıran sülfonik asit gruplarına, kromofor gruplarına, fonksiyonel gruba (halojen, sülfat veya metansülfonat) ve elektrofilik yapıya bağılı köprü grubuna sahiptirler. Elektrofilik yapılar genellikle heterosiklik halka biçimindedirler ve bir veya daha fazla fonksiyonel grup olarak halojenleri içerirler. Heterosiklik gruplar triazinler, primidinler ve benzotiazolinler biçimindedir (Ölmez, 1999).

Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak Şekil 2.1'de verilmiştir (Ölmez, 1999).



Şekil 2.1: Reaktif boyarmaddelerin genel yapısı (Ölmez, 1999)

Çözünürlük grubu

Protein elyafı ve selülozu boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunmaktadır. Bu sülfonik asit grubu moleküle çözünürlük sağlamaktadır(Vardar, 2007).

Kromofor Grubu

Reaktif boyaya rengini veren kromofor grubu azo, azo metal kompleks, antrikininon veya ftalosiyenin yapısında olabilmektedir. Ancak genelleme yapıldığında, sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo ve diazo yapısında, mor, koyu kırmızı ve lacivert boyarmaddeler azo metal kompleks, parlak ve açık mavi boyarmaddeler ise antrikininon ve ftalosiyenin renk verici gruplarını taşıdığı söylenebilmektedir(Vardar, 2007).

Reaktif Grup

Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verecek olan fonksiyonel gruplar, selüloz için hidroksil, yün ve ipek için amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol, poliamidler için de amino ve karboksil gruplarıdır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterde olup; bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılmaktadırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksil iyonları da reaktif grup ile reaksiyon

verebilmekte diğ er bir ifade ile boyarmaddenin hidrolizi söz konusu olabilmektedir. Hidroliz olmuş boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmektedir. Elyaf-boyarmadde bağ lanma reaksiyonu ile su-boyarmadde hidroliz reaksiyonu rakip olduğ undan şartlar bağ lanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın etkinliğ i elyaf-boyarmadde arasındaki kovalent bağ ın stabilitesine de bağ lıdır. Bu bağ ın yıkama ve apre iş lemlerinde hidrolize karş ı dayanıklı olması önem taş ımaktadır.

Fiksasyon dereceleri % 60-90 civarındadır. Sonuç olarak fikse olmamış önemli bir miktar boya atıksuya geçmektedir. Tekstil atık suyu yüksek KOİ'ye sahip, biyolojik parçalanabilirliğ i düşük, tuz içeriğ i yüksek olarak karakterize edilmektedir. Ayrıca renk nedeniyle estetik açıdan önemli bir kirlilik kaynağ ıdır. Çizelge 2.1'de farklı boya/elyaf kombinasyonları için fiksasyon dereceleri verilmiş tir (Vardar, 2007).

Çizelge 2.1: Farklı boya/elyaf kombinasyonları için fiksasyon dereceleri

Boya Sınıf ı	Elyaf	Fiksasyon Derecesi(%)	Fiske Olmama
Asit	Yün	80-95	5-20
Bazik	Akrilik	95-100	0-5
Direkt	Selüloz	70-95	5-30
Dispers	Polyester	90-100	0-10
Metal-kompleks	Yün	90-98	2-10
Reaktif	Selüloz	50-90	10-50
Kükürt	Selüloz	60-90	10-40
Vat	Selüloz	80-95	5-20

Köprü Grubu

Reaktif grup ile moleküldeki kromofor grubunu birbirine bağ layan -NH-, -CO-, -SO₂- gibi gruplardır. Köprü grubu sadece boyanın aktivitesini, kuvvetini ve nüansını etkilemekle kalmamakta aynı zamanda boya-elyaf bağ larının reaktivitesini ve stabilitesini de önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle sülfür ve oksijen köprü gruplarının kolay hidrolize olabilmeleri, alifatik ve aromatik halkalı köprü gruplarının boyanın sudaki çözünürlüğ ünü azaltma eğ ilimleri sebebiyle kullanımları istenmemektedir. Amino ve alkilamino gruplarının sentezinin kolay olması, hidrolize karş ı stabilite ve çözünürlüğe minimum giriş imlerinin olması, genellikle, heterosiklik reaktif boyalarda köprü grubu olarak kullanılmalarına sebep olmaktadır. Köprü grubunun önemli bir özelliğ i de boyarmadde ile elyaf bağ ının ayrılmasının önlenmesidir (Vardar, 2007).

2.2.2.2 Reaktif Boyarmaddelerde Reaktivite

Reaktif boyarmaddeler sülfonik asit gruplarına, kromofor gruplarına, fonksiyonel gruba (halojen, sülfat veya metansülfat) ve elektrofilik yapıya bağlı köprü gruplarına sahip olduklarından su içerisinde çözünürlükleri artmaktadır. Elektrofilik yapılar genellikle heterosiklik halka biçiminde olup; bir veya daha fazla fonksiyonel grup olarak halojenleri içermektedir. Heterosiklik gruplar triazinler, primidinler ve benzotiazolinler şeklindedir. Reaktif boyarmaddelerin reaktivitesini etkileyen faktörler;

- Heterosiklik halkanın yapısı
- Fonksiyonel grubun özellikleri
- Heterosiklik halkaya sahip diğer süstituentlerin özellikleri

olarak verilmektedir.

Heterosiklik halkada azot atomu sayısı arttıkça, reaktif boyarmaddelerin reaktivliği artmaktadır. Triazin halkasına sahip grupların reaktivliği primidin halkasına sahip gruplardan fazladır. Yer değiştirme reaksiyonlarında yer değiştiren bileşenin elektron ilgisi arttıkça reaktivlik de artmaktadır. Örneğin klor yerine flor ya da metil sülfon içeren heterosiklik grupların reaktivliği daha fazladır. Reaktif boyarmaddeler reaktivliklerine göre;

- Az reaktivliğe sahip, soğukta boyanan boyarmaddeler: Az reaktivliğe sahip, soğukta boyanan boyarmaddelerin avantajları hidroliz tehlikesinin az olması ve selüloza daha iyi nüfuz etmeleri olarak verilmektedir.
- Orta derecede reaktivliğe sahip, ılıkta boyanan boyarmaddeler.
- Yüksek reaktivliğe sahip, soğukta boyanan boyarmaddeler: Yüksek reaktivliğe sahip, soğukta boyanan boyarmaddelerin avantajları ise daha hızlı boyama yapmak, daha az kimyasal madde tüketimi, daha az enerji tüketimi, yüksek boyarmadde verimi ve tekrarlanabilme olanağının mümkün olmasıdır (Vardar, 2007).

2.3 Renk Sorunu ve Renk Giderim Yöntemleri

2.3.1 Renk Sorunu

Tekstil endüstrisi, atıksu miktar ve arıtılma gerekliliği bakımından yer aldığı bölgelerde önemli çevre problemlerine yol açmakla beraber, ülkemizin en gelişmiş sektörlerinden birini oluşturmaktadır (Fakı, 2007). Kullanılan temel hammaddeler olan yün, pamuk, sentetik elyaf ve bunların karışımları ile başlayan üretim farklılıkları, dokuma, örme, keçeleştirme ve benzeri işlemler ile yarı ürünlerin oluşturulması ile genişler ve son işlemler veya terbiye olarak değerlendirilen mercerizasyon, ağartma, boyama ve apre gibi işlemlerde en fazla çeşitliliğe ulaşılır. Üretilen ürünlerde ve üretim yöntemlerindeki bu çeşitlilik endüstrinin atıksularında da kendini göstermektedir. Bu nedenle kirlenme bazında yapılan sınıflandırmada tekstil endüstrisi kategorisi on farklı alt kategoriye ayrılarak değerlendirilmektedir. Atıksuların tesis bazında karakter farklılıkları göstermesinin yanında, aynı tesiste günlük ve mevsimlik önemli farklılıklar da söz konusudur (Ölmez, 1999).

Renk, tekstil atıksularının en karakteristik parametresi ve en azından estetik ölçüler açısından en önemli kirleticilerinden biridir. Çevresel açıdan da ciddi boyutlarda sakıncaları vardır. Koyu renkli sular, güneş ışınlarının geçişini engelleyerek fotosentez olayını yavaşlatıp; sudaki çözülmüş oksijen miktarını düşürdüğünden atıksuların renkli olarak deşarjı ekolojik dengenin bozulmasına ve canlıların ölümüne sebep olmaktadır. Atıksularda çözülmüş veya kolloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı kullanılan boyarmaddelerdir. Tekstil boyamada kimyasal ve biyolojik ayrışmaya karşı dirençli boyarmaddelerin kullanılması istenildiğinden, oluşan boyarmadde atıkları da biyolojik ayrışmaya karşı dayanıklıdır. Boyarmaddelerin moleküler özellikleri ile çevresel açıdan taşıdıkları önem nedeniyle arıtılabilirliklerinin araştırılması ve arıtma seçeneklerinin ortaya konulması konusu büyük önem taşımaktadır. Büyük bir kısmı biyolojik olarak bozunmayan ve kimyasal maddelerle kolay reaksiyon vermeyen boyarmadde moleküllerinin bu özelliklerinden dolayı çevresel etkilerinin azaltılması çalışmalarında diğer tüm organik bileşiklerden daha fazla özen gösterilmesi gerekmektedir (Ölmez, 1999).

Tekstil boyalarının içeriği, farklı boyaların kullanımı nedeniyle oldukça çeşitlidir. Bu çeşitlilik boyaların yapısını oluşturan kromofor ve fonksiyon gruplarına bağlıdır. Kromofor grupları çok değişik kimyasal yapıları ile sınıflandırılırlar.

Boyarmaddelerde en yaygın bulunan kromofor yapısı azo gruplarıdır. Diğer önemli gruplar ise, indigo ve sülfürü içermektedir. Fonksiyonel grup boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Günümüzde, farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır. Tekstil materyalleri genellikle;

- Selüloz: Pamuk, lignin diğer bazı iplikler
- Protein : Yün, ipek
- Sentetik iplikler : naylon, akrilik

olmak üzere 3 tip grup altında toplanmaktadır. Çok yaygın olarak kullanılan boyaların sınıflandırılması Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2: Boyaların sınıflandırılması

Boya Sınıfı	Bağın türü	Lif Türü
Asit	İyonik	Protein, sentetik
Baz	İyonik	Sentetik
Direkt	İyonik	Selüloz
Reaktif	Kovalent	Selüloz, protein
Azoik	Çökelme	Selüloz
Sülfür	Çökelme	Selüloz
Dispers	Kollodial	Sentetik

2.3.2 Renk Giderim Yöntemleri

Tekstil edüstrisinde boyama sonucu oluşan renkli atıksular çevre açısından önemli sorunlara yol açmaktadır. Boya moleküllerine, boyanan maddenin türüne ve boyama işlemi özelliğine göre katkı maddelerinin ilave edilmesi arıtmayı zorlaştırmaktadır. Bu maddeler birden fazla uzun aromatik halka ve çift bağ taşıması sebebiyle biyolojik ayrışabilirlikleri az, termal, fotolitik olarak dayanıklı ve zor ayrışan kimyasal maddelerdir (Arıcı, 2000).

2.3.2.1 Biyolojik Yöntemler

Konvansiyonel aktif çamur sistemleri tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Havalandırma havuzları ve konvansiyonel aktif çamur sistemleri, tekstil atıksularındaki askıda katı maddelerin ve KOİ değerinin

azaltılmasında etkili olmaktadır. Ancak evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında çok yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin dirençli organik bileşenlerden oluşmasından dolayı bu bileşikler ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da hiç bozunmamaktadırlar. Atıksuda, direk, ve bazı azo boya atıkları varsa, mikroorganizmalar bunları biyolojik indirgeyememekte, ancak bir kısmını adsorbe edebilmektedir. Aktif çamur sistemleri, reaktif ve asit boyaları çok zayıf olarak giderebilmektedir. Ancak biyosorpsiyon (aktif çamur yüzeyine tutunma) ile renk giderimi mümkün olmaktadır. Biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörler ise çamur kalitesi, suyun sertliği, zaman ve substrat konsantrasyonudur (Şahin, 2006).

Skolar ve diğ. (1998) reaktif boyaların anaerobik parçalanması üzerine yaptığı çalışmada %80 renk giderimi elde etmiştir. Reaktif boyaların anaerobik parçalanma yoluyla giderilmesi üzerine yapılan başka bir çalışmada ise *Pseudomonas luteola* bakterisi kullanılmıştır. Bu çalışmada, mikroorganizmaların 6 dakikalık adaptasyon evresinden sonra boyadaki azo grupları indirgeyebilecek hale geldiği ve renk giderme işleminin dört günde tamamlandığı bulunmuştur. Ayrıca çalışmada elde edilen sonuçlar renk gideriminin yalnızca adsorpsiyondan kaynaklanmadığını aynı zamanda mikroorganizmaların boyarmaddeleri parçalamasından kaynaklandığını göstermektedir (Şahin, 2006).

Azo boyarmaddelerin büyük kısmı anaerobik şartlar altında biyolojik olarak kolay ayrışabilen aromatik aminlere dönüşmektedir. Anaerobik prosesler birçok boyarmadde için (azo boyarmaddeler) renk gideriminde başarılıdırlar. Sodyum klorür yerine sodyum sülfat kullanılması ve boyarmadde yapısında metal bulunması nedeniyle atıksuların anaerobik arıtımında, sülfat ve metaller inhibisyon etkisi yapmaktadır. Anaerobik arıtmanın ürünlerinden olan toksik kanserojen aromatik aminlerin oluşumu da anaerobik arıtmanın dezavantajlarından birisidir (Şahin, 2006).

Biyolojik arıtma ile renk giderimi aktif çamur sistemlerinde havalandırma havuzlarına toz aktif karbon eklenmesi ile geliştirilebilir. Bu proses adsorpsiyon kadar verimli renk giderimi sağlamaktadır. Ancak, bu proses ile %20-55 arasında ek bir renk azalması elde edilebilir. Toz karbon kullanımının diğer yararı ise BOİ, KOİ ve köpük probleminin gideriminde verimin artmasıdır (Şahin, 2006).

2.3.2.2 Kimyasal Yöntemler

Koagülasyon – Flokülasyon

Kimyasal koagülasyon tekstil atıksularında renk giderme amacıyla uygulanan bir kimyasal arıtma yöntemidir (Southern, 1995). Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler arasında $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}(\text{SO})_4$ ve CaCl_2 boyarmaddelerin koagülasyonu amacıyla uzun zamandan beri kullanılmaktadır (Fakı, 2007). Kaba öğütülmüş kil, aktif silika da çöktürücü ve yumaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Atıksuda bulunan boyarmaddeler uygulama esnasında oluşturulan floklara tutunarak metal hidroksit olarak çökelmektedir. Bu yöntemi etkileyen faktörler, sıcaklık, pH, tuz konsantrasyonu, boyarmadde türü ve konsantrasyonudur. Kullanılan kimyasal maddelerin türlerine bağlı olarak oluşan çamur, içerdiği toksik maddeler ve bu çamurun bertarafı problemi koagülasyon- flokülasyon yönteminin dezavantajları arasındadır (Southern, 1995).

Son yıllarda boyarmaddelerin yapılarında olan değişimler boyar maddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi verimi daha az çamur oluşumu sağlanmasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Katyonik boyalar ayrıca kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta veya hiç koagüle olmamaktadır. Asit, direkt, vat inordat ve reaktif boyarmaddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilmesi bile çökeltme verimini pek arttıramamaktadır. Örneğin reaktif boyalar ve bazı asidik boyaların flokülasyonu ancak %20 arıtım verimi ile gerçekleştiği için yeterli renk giderimine ulaşamamaktadır. Bu nedenle yukarıda bahsedilen tipteki boyarmaddelerin koagülasyon flokülasyonla uzaklaştırılmasında çok iyi sonuç alınamamaktadır. Diğer yandan sülfür ve dispers çok iyi bir şekilde koagüle olmakta ve bu yüzden son derece kolay bir şekilde çökmekte olup buna bağlı olarak renk giderimi tam olarak sağlanamamaktadır. Bundan dolayı, koagülasyon flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur (Fakı, 2007).

Tünay ve diğ. (1996) tarafından asit ve reaktif boyama yapan iki işletmenin atıksularında kimyasal koagülasyon ile renk giderimi çalışmaları yapılmıştır. Asit boyama yapan fabrika atık sularında 1000 mg/L alum dozunda %55, denenen diğer

koagülanlarda (FeCl_3 , FeSO_4) %15-%22 arasında renk giderimi elde edilmiştir. Reaktif boyarmaddelerden kaynaklanan rengin giderilmesinde ise FeSO_4 + kirecin pH 10.5'da uygulanması ile en iyi verim (%91) elde edilmiştir (Şahin, 2006).

Joo ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada yüksek reaktif boya konsantrasyonuna sahip tekstil atıksularının koagülasyon-flokülasyon prosesi ile arıtımı araştırılmıştır. Çalışmada inorganik koagülan (alum yada demir tuzu) ve polimer flokülan kullanılmıştır. Dört reaktif boya (Black 5, Blue 2, Red 2 ve Yellow 2) içeren sentetik atıksuda inorganik koagülan (1g/L) kullanımı ile yaklaşık %20 renk giderimi sağlanabilirken polimer flokülan ilavesiyle %100'e ulaşan renk giderimi sağlanmıştır. Renk gideriminin polimer dozunun artması ile arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca renk gideriminin çözelti pH'sı ve kullanılan inorganik koagülan çeşidinden etkilendiği belirlenmiştir. Reaktif boyalardan kaynaklanan rengin gerçek atıksuların gideriminde inorganik koagülanların tek başına kullanılmasını yeterli olmadığı gözlemlenmiştir. Ancak alum – polimer ve demir tuzu – polimer kombinasyonlarının kullanımı renk giderimini sırasıyla %60 ve %40'a kadar çıkarmıştır (Şahin, 2006).

Kimyasal Oksidasyon Yöntemleri

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal türler arasında elektron transferine dayanmaktadır. Bu proses indirgeme yükseltgenme prosesi olarak da isimlendirilmektedir. Kimyasal oksidasyonunun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız ara veya son ürüne dönüştürülmesidir. Oksitleme proseslerinde, oksitleyiciler ile boyarmadde ya biyolojik olarak parçalanabilir bir forma dönüştürülmekte yada tamamen oksitlenmektedir (Vardar, 2007). Klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen perotsit gibi spesifik oksitleyiciler oksidan olarak kullanılmaktadır (Şahin, 2006).

Kimyasal oksidasyon yöntemi ile renk giderimi, boyar maddelerin kromofor gruplarındaki konjuge bağ sistemlerinin parçalanarak renk veremez duruma getirilmesi (kısmi oksidasyon) ve indirgenen ara ürünlerinin biyolojik oksidasyona uygun formlara dönüştürülmesini amaçlamaktadır. Bütün boyalar birçok konjuge olmuş veya aromatik bağlar içerirler ve oksidasyon için seçilen oksidan, doymamış bağlarla reaksiyon vererek bileşiği daha küçük moleküllü bileşiklere indirgemektedir (Şahin, 2006).

Klorla yapılan renk gidermede sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Bu metot ile, klor atomu boyarmadde molekülünün amino gruplarına hücum eder. Bu azo bağlarının kırılmasını başlatır ve hızlandırır. Bu metot, dispers boyarmaddeler için uygun değildir (Fakı, 2007). Klordioksit klordan daha az etkili olup tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Ancak klordioksit reaktif, direkt, disperse ve anyonik metalik boyarmaddelere için ise hayli etkilidir. Hidrojen peroksit normal şartlar altında oldukça yetersiz olmasına rağmen, asidik ortamda demir(II) ile fenton reaktifini oluşturmaktadır. Fenton reaktifi hem çözünür ve hem de çözünmeyen boyarmaddelerin rengini gidermede oldukça etkilidir. Fenton reaktifinin en önemli dezavantajı ise işletme maliyetidir. Yüksek oksidasyon potansiyeli ile ozon, 1970'li yıllarda arıtma proseslerinde öncü olmuştur. Bu metot, boyarmadde molekülündeki çift bağlara karşı etkili olup moleküldeki çift bağları kırarak daha küçük moleküller oluşmasını sağlar, bu da atığın rengini azaltır. Bu metodun en önemli avantajı, ozonun gaz halinde uygulanabilir olmasından dolayı atıksuyun hacmini arttırmaması ve çamur meydana getirmemesidir. Tekstil endüstrisi atıksularında ozonla kimyasal oksidasyon uygulanması, KOİ gideriminden çok atıksulardan renk gidermeyi ve biyolojik ayrışabilirliği arttırmayı amaçlamaktadır. Özellikle asidik ve reaktif boyalarda, ozonla kimyasal oksidasyon aracılığıyla pH değerinden bağımsız pigment boyalar ise reaktif boyalara oranla çok daha yavaş bir şekilde ozonla tepkimeye girmektedir. Genelde ozonla gerçekleşen reaksiyonlar oldukça hızlı olmasına rağmen maliyet yüksektir (Fakı, 2007).

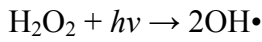
İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) kuvvetli oksidan olan ve su ve atıksulardaki çok çeşitli organik kirleticileri giderebilen hidroksil radikallerini (OH•) oluşturulması esasına dayanmaktadır. Fenton ayırıcı, asidik ortamda hidrojen peroksit ve demir iyonlarını kullanarak kompleks bir redoks reaksiyonu meydana getiren homojen katalitik bir oksidasyon prosesidir. Bu proseste demir iyonları hidrojen peroksinin (H_2O_2) hidroksil radikallerine dönüşmesinde katalizör görevi görmektedir (Lucas ve diğ., 2007). Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit), biyolojik olarak zor ayrıştırılan ve zehirli madde içeren atıksuların oksidasyonu için kullanılmaktadır. Bu yöntem ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki aşamadan meydana gelmektedir. Fenton ayırıcı kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada renk ve KOİ gideriminin büyük oranda ön oksidasyon basamağında

gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada ön oksidasyon basamağındaki renk gideriminin KOİ giderimine göre daha yüksek hızda meydana geldiği de rapor edilmiştir (Kang ve Chang, 1997).

Bu prosesin avantajları; KOİ, renk ve zehirlilik gideriminin yüksek verimle gerçekleştirilmesidir. Dezavantajları ise; kullanılan demirin uygulama sonunda demir hidroksit olarak çöktürülmesi sonucunda oluşan çamur problemidir.

H₂O₂/UV ileri oksidasyon prosesinde boyarmaddeler hidrojen peroksit (H₂O₂) bulunan ortamda UV radyasyonu ile oksitlenmektedir. Bu proseste hidrojen peroksit UV ışığı ile hidroksil radikaline parçalanmaktadır.



Bu mekanizma ile atıksuda bulunan organik maddeler oksidasyona uğramaktadır. UV radyasyonu kaynağı olarak civa ark lambalar kullanılmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

H₂O₂/UV yöntemini etkileyen faktörler, başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu, UV ışığının yoğunluğu, pH, boyarmaddenin yapısı ve boya banyosunun bileşimidir. Renk gideriminde en yüksek verim, pH 7'de, yüksek şiddetteki UV radyasyonun bulunduğu, arıtılacak olan boya banyosunun bileşimi ve boyarmaddelerin türüne göre belirlenmiş konsantrasyonda hidrojen peroksitin kullanıldığı koşullarda elde edilmektedir (Slokar ve Le Marechal, 1997).

Elektrokimyasal Prosesler

Koagülasyon kolloid haldeki süspansiyon içindeki yüklü parçacıkların zıt iyonlarla karşılıklı çarpışması sonucu nötrale olarak flokların oluşumu ve bunların çökme ile giderimi şeklinde meydana gelmektedir. Bu uygulamada koagülan ortama uygun kimyasal maddeler halinde eklenmektedir. Kimyasal madde ilavesi gerektirmeden uygulanan elektrik akımı, sistemde bu koagülanların kendiliğinden oluşturulması esasına dayanan elektrokoagülasyon teknolojisi stabil emülsiyon ve süspansiyonların stabilitesini bozmada metal tuzları, polimerler ve polielektrolitlerin kullanımına bir alternatif oluşturmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesi;

- kurban elektrotun elektrolitik oksidasyonu ile koagülanların oluşumu,
- kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyon, ve emülsiyonların parçalanması,

- destabilize olmuş fazların flokları oluşturmak üzere bir araya gelmesi şeklinde birbirini takip eden üç adımda gerçekleşmektedir. Kirleticilerin stabilizasyon mekanizması aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir;
 - kurban anotun oksidasyonu ile oluşan iyonların diğer iyonlarla etkileşimi ve sıkışması
 - atıksuda bulunan iyonik türlerin nötralizasyonu elektrokimyasal proses sonucu oluşan zıt yüklü iyonlar ile gerçekleşmektedir. Bu zıt yüklü iyonlarda partiküller arasındaki elektrostatik itmeyi önleyerek koagülasyonu meydana getiren van der Waals kuvvetleri hakim olmaktadır. Bu proses sonucu net yük sıfırdır (Mollah ve diğ., 2004).

Atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımı sınırlı başarı ve popülerite ile geçen yüzyılda uygulanmıştır. Ancak, geçen birkaç yılda elektrik gücü tüketimini en aza indiren ve çıkış besleme hızını en yüksek değerlere çıkartan teknolojilerin geliştirilmesiyle kullanımı hızla artmıştır. Bu metotun su ve atıksularda metal, anyonik boya, organik madde, Biyolojik Oksijen ihtiyacı (BOİ), Kimyasal Oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde, kolloid ve arsenik gideriminde etkili ve başarılı olduğu rapor edilmiştir (Moreno-Casillas ve diğ., 2007).

2.3.2.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir faz içindeki iyon veya moleküllerin diğer faz yüzeyinde birikimleridir. Adsorpsiyon ara yüzeylerde iki faz arasında oluşur. Bu fazlar sıvı-sıvı, sıvı-gaz, gaz-katı ya da sıvı-katı olabilir. İki fazı ayıran yüzeyler 'ara yüzey' olarak adlandırılır. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan veya adsorbat, yüzeyinde tutulan maddeye de adsorplayan veya adsorban denir. Bazı bileşiklerin yüzeye adsorpsiyonu, zayıf veya tersinir özellikte olduğu için, adsorplanmış olan bileşiğin katı yüzeyinden sıvı fazın merkezine doğru hareketi ise adsorpsiyon olarak tanımlanır (Fakı, 2007).

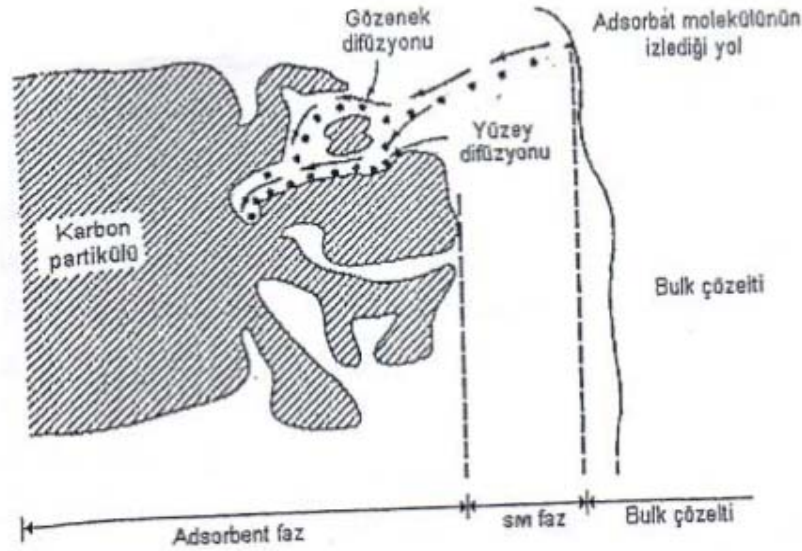
Adsorpsiyon Teorisi

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi, sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki rölatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Su içinde bulunan non-polar çözülmüş

moleküller adsorban-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorban yüzeyi ıslanır. Kirletici bileşiklerin sulu çözeltilerden katı adsorbanlar tarafından adsorpsiyon hızı artırım proses verimi açısından önemli bir faktördür.

Kirletici maddelerin, çözeltiden granül aktif karbon gibi gözenekli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözeltiden adsorban molekülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya film difüzyonu denir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorban yüzeylerindeki (yüzeydeki makro ve mikro porlar) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerde bağlanma meydana gelmektedir (Şekil 2.2). Eğer adsorpsiyon hızı arttırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorban-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış olunur. Ancak karıştırma işlemi, adsorbanın gözeneklerindeki difüzyonu hızlandırmamaktadır.

Adsorbatın bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi adsorpsiyon arasındaki ilişkinin önemini ortaya koyar. Yüzey reaksiyonları faz ve yüzey sınır enerjisi olarak ortaya çıkar ve adsorpsiyonda değişime neden olacak şekilde etkilidir. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır (Fakı, 2007).



Şekil 2.2: Adsorban içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu

Adsorpsiyon fiziksel kimyasal veya değişim adsorpsiyonu şeklinde olabilir. Moleküllerin, dipollerin çekimi sonucu oluşan van der Waals kuvvetlerine dayanan adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon adımı alır. Van der Waals kuvvetleri uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıf kuvvetlerdir. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyonla bir faza bağlanan molekül yapısını değiştirmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir, kondanse olduğunda birden fazla molekül tabakası adsorbe olabilir. Daha çok adsorbe olan maddenin (adsorbat) özelliklerine bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyon bazen ideal adsorpsiyon olarak belirtilir. Aktivasyon enerjisi önem taşımaz. Fiziksel adsorpsiyon tersinir özelliktedir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbe olan molekül yüzeye kimyasal bağ (çoğunlukla kovalent bağ) ile bağlanır ve hareket etmez. Adsorpsiyon tek tabakalıdır. Yani yüzeyde moleküllerin bağlanacağı yerler bitince adsorpsiyon durur. Ancak yüksek sıcaklıklarda ısıtma ile moleküller ayrılabilir. Değişim adsorpsiyonu yüzeyle adsorbat arasındaki elektriksel çekim olayını ifade eder. İyon değişimi bu gruba girer. İyonlar kendi yüklerine ters yüzey yükleri ile çekilir ve yüzeyde birikirler. İyon yükünün artması ile adsorpsiyon artar ve iyonların hidratasyonu ile azalır (Yüksel, 1999).

Adsorpsiyon prosesleri Çevre Mühendisliğinde kullanılan en etkili arıtım proseslerinden birisidir. Çevre Mühendisliği uygulamalarında su arıtımı, atıksu arıtımı, hava kirliliği ve kontrolünde geniş ölçüde kullanım alanı bulmaktadır. Buna

göre daha çok tat ve koku giderimi, renk giderimi, organik maddelerin giderimi, (öncelikli kirleticiler/mikrokirleticiler, doğal organik maddeler/çözünmüş organik maddeler), ağır metallerin giderimi, nütrientlerin gideriminde (özellikle iyon değişimi ile) kullanılmaktadır. Özellikle evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kentsel atıksuların arıtımında adsorpsiyon uygulamaları; üçüncül arıtma ve fizikokimyasal arıtma şeklinde iki kategoride ele alınır. Üçüncü arıtma adsorpsiyon; biyolojik arıtım proses çıkışlarında kalıntı organik maddelerin gideriminde kullanılır. Fizikokimyasal arıtım proseslerinde ise, ham atıksu karbon adsorpsiyonundan önce, sadece fiziksel ve kimyasal arıtmayla arıtılmaktadır. Tek başına adsorpsiyon biyolojik arıtmadan ziyade, çözünmüş organik kirleticilerin gideriminden sorumludur (Fakı, 2007).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Su ve endüstriyel atıksulardan renk giderimi üzerine yapılmış ve yapılmakta olan birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar çoğunlukla kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon ile renk giderimi üzerinde yaygınlaşmıştır. Ayrıca literatürde, biyolojik arıtma esnasında renk giderimi konusunda yapılmış olan çalışmalar mevcuttur.

Netpradit ve diğ. (2003), yaptıkları çalışmada azo reaktif boyarmaddelerin metal hidroksit çamurları tarafından adsorpsiyonla giderimlerini incelemişlerdir. Araştırmada boyarmadde yük potansiyeli, sistem pH'sı, adsorban partikül boyutu ve adsorban dozajının sistem üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmada üç adet anyonik boyarmadde CI Reactive Red2 (RR-2), CI Reactive Red 120 (RR-120) ve CI Reactive Red 41 (RR-41) kullanılmıştır. Bu çalışmada metal hidroksit adsorpsiyonunda pH'nın büyük bir etkisi olduğu belirlenerek optimum pH değerinin 8-9 civarında olduğu ve bu değer oluşun çamurun pH_{Zpc} değerine yakın olduğu belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 48-62 mg (boyarmadde)/g(adsorban) olduğu belirlenmiştir. Sistemde boyarmaddedeki anyon (-SO₃) miktarının metal hidroksit çamurları tarafından gideriminde önemli bir faktör olduğu gözlemlenmiş ve maksimum renk gideriminin RR-41, RR-120 ve RR-2 için sırasıyla %98, %90 ve %50 olduğu gözlemlenmiştir. Diğer bir çalışmada **Santos ve diğ. (2008)**, metal hidroksit çamurunu adsorban olarak kullanarak adsorpsiyonla tekstil atıksularından Remazol Brillant Blue boyarmaddesinin giderimini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklık, pH, yardımcı kimyasal tuzlarının boyarmadde giderimi üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

Denge verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerine iyi bir şekilde uyduğu belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 25°C ve pH 4'te 275 mg/g ile 25°C ve pH 10'da 21.19 mg/g arasında değiştiği belirlenmiştir. Numune olarak tekstil endüstrisi çıkış atıksuları kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesinin 91.0'dan 31.0 mg/g'a düştüğü gözlemlenmiştir. Yapılan desorpsiyon çalışmalarıyla adsorpsiyon prosesinde kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının hakim olduğu

belirlenmiştir. Bir diğer çalışmada **Suchapa ve diğ. (2004)**, metal hidroksit çamurları ile azo reaktif boyarmaddelerin adsorpsiyon ile giderimini araştırmışlardır. Sistemde üç adet boyarmadde CI Reactive Red 2 (RR-2), CI Reactive Red 120 (RR-120) ve Reactive Red 141(RR-141) kullanılmıştır. Sistemde deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. Deneysel çalışmalar farklı sıcaklıklarda (15°C, 30°C, 45°C ve 60°C)'da pH 2-12 değerler arasında olacak şekilde yürütülmüştür. Sistemde NaCl ve Na₂SO₄ elektrolitleriyle çalışılarak her ikisi için farklı konsantrasyonlarda (0.005, 0.1, 0.25, 0.5, 1) mol/l olacak şekilde çalışılmıştır.

Çalışmada reaktif boyarmaddeler için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 42-66 mg (boyarmadde)/g(adsorban) olduğu belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalarda yüksek miktarda yüke sahip boyarmaddelerin artan sıcaklıkta adsorpsiyonun da arttığı gözlemlenmiştir. Sistemde kullanılan NaCl ve Na₂SO₄ elektrolitlerinin, boyarmaddelerin metal hidroksit çamurları ile adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkiledikleri ve giderim verimini azalttıklarını belirlemişlerdir. Başka bir çalışmada **Namasivayam ve diğ. (1994)**, Fe(III)/Cr(III) hidroksit çamurlarını adsorban olarak kullanarak Congo Red boyarmaddesinin giderimini incelemişlerdir. Çalışmada bekletme süresi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, pH ve adsorban dozajının giderim verimi üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi belirlemede Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile çalışılmıştır.

Çalışma sonucunda Fe(III)/Cr(III) hidroksit çamurunun Congo Red boyarmaddesi gideriminde etkin bir biçimde kullanılabileceği görülmüştür. Çalışılan izoterm modellerinden Langmuir adsorpsiyon modelinde adsorban kapasitesinin 44 mg/g olduğu belirlenmiştir. Giderim verimi - bekletme süresi incelemeleri doğrultusunda süre artışına paralel olarak giderim veriminin de arttığı gözlemlenmiştir. Sistemde maksimum giderim veriminin pH 3'te %91 olduğu gözlemlenmiştir. Bir diğer çalışmada **Şener, (2008)**, Soda üretim atığı maddesini adsorban olarak kullanarak anyonik boyarmadde giderimini araştırmıştır. Bu çalışmada pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklık etkileri adsorpsiyon dengesi ve kinetiği araştırılmıştır. Çeşitli termodinamik çalışmalar sonucunda ΔG , ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmıştır.

Çalışmada katı bir atık olan sodanın anionic PC boyarmadde gideriminde başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir. Çözelti pH değerinin adsorpsiyon performansı üzerinde büyük bir etkisinin olduğu ve maksimum PC boyarmadde gideriminin başlangıç pH olarak 12’de adsorban yüzeyinin pozitif olarak yüklü olduğu durumda gerçekleştiği ve burada anyonik boyarmaddenin elektrostatik etkileşimlerle adsorpsiyonun gerçekleşmesi sonucu giderildiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon parametrelerinin Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygunluğu araştırılarak verilerin Freundlich izoterm modeline iyi bir şekilde uyduğu belirlenmiştir. Boyarmadde gideriminin artan sıcaklıkla azaldığı tespit edilmiştir. Termodinamik parametreler ΔG , ΔH ve ΔS hesaplamaları sonucu reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda ekzotermik bir reaksiyon oluşarak düşük sıcaklıklarda hem fiziksel hem de düşük oranda kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği tespit edilmiştir. Başka bir çalışma da **Namasivayam ve diğ. (2004)**, direct red 12 B ve metilen mavisi boyarmaddelerini Fe(III)/Cr(III) hidroksit katısı kullanarak adsorpsiyonla giderimini incelemiştir. Çalışmada karıştırma süresi, boyarmadde konsantrasyonu, adsorban dozajı ve pH parametrelerinin giderim verimi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir.

Çalışmada sonuç olarak adsorbe edilen boyarmadde miktarının artan bekletme süresiyle arttığı gözlemlenmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla boyarmadde gideriminin azaldığı belirlenmiştir. Sistemde pH değeri 3-10 arasında olacak şekilde arttırıldıkça giderim veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Langmuir adsorpsiyon modeline göre adsorban kapasitesinin direct red 12 B ve methylene blue için sırasıyla 5 ve 12 mg/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesinin direct red 12 B boyarmaddesi için asidik pH’larda, metilen mavisi için alkali pH’larda daha etkin olduğu deneysel çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Bir diğer çalışmada **Golder ve diğ. (2006b)**, elektrokoagülasyon işlemiyle elde edilen metal hidroksit çamurunu adsorban olarak kullanarak fosfat giderimini incelemiştir. Çalışmada farklı başlangıç adsorbat konsantrasyonları, adsorban dozajı, çözelti pH’sı ve farklı adsorpsiyon sıcaklıklarının fosfat giderimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon testleri için kullanılacak olan metal hidroksit çamuru elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda alüminyum elektrotları kullanılarak elde edilmiştir.

Çalışma sonucunda 200 rpm en uygun karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. Düşük adsorbat konsantrasyonlarında fosfat gideriminin arttığı gözlemlenmiştir. Artan adsorban dozajı ile de giderim veriminin arttığı belirlenmiştir. Sistemde çözeltinin asitliğinin artmasıyla pozitif yüzey yükünün de arttığı tespit edilmiştir. Yüksek giderim veriminin düşük pH değerlerinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu gözlemlenmiştir. Sistemde farklı sıcaklıklarda çalışılarak artan sıcaklıkla giderim veriminin de orantılı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Başka bir çalışmada **Golder ve diğ. (2006a)**, elektrokoagülasyon işlemi ile Alüminyum elektrodu kullanarak Cr^{+3} giderimi esnasında oluşan çamurun adsorban olarak kullanılması sonucu Congo Red (RB) boyarmaddesinin giderimini incelemiştir. Çalışmada bekletme süresi, karıştırma hızı, çözelti pH'sı adsorban dozajı ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunu giderim verimi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri boyarmadde konsantrasyonu (100-300 mg/l) arasında ve 30°C'de yürütülmüştür.

Çalışma sonucunda Congo Red boyarmaddesinin adsorpsiyonla gideriminde 200 rpm karıştırma hızının uygun olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada 60 dakika sonunda 200 rpm karıştırma hızı ile %45.4 oranında bir giderim gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Başlangıç pH değeri 3.0 iken maksimum giderim veriminin 513 mg/g olduğu belirlenmiştir. Ayrıca düşük pH değerlerinde giderim veriminin yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin de arttığı gözlemlenmiştir. Sistemde artan adsorban dozajı ile giderim veriminin arttığı belirlenmiştir. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline, Freundlich izoterm modelinden daha iyi bir şekilde uyduğu tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada **Tak-Hyum ve diğ. (2004)**, dispers ve reaktif boyarmaddelerin demir klorür kullanarak koagülasyon ile giderimini incelemiştir. Çalışmada disperse blue 106, disperse yellow 54, reactive blue 49 ve reactive yellow 84 boyarmaddeleri ile çalışmışlardır. Boyarmadde çözelti konsantrasyonu 10-1000 mg/l arasında olacak şekilde çalışmışlardır. Optimum pH koşulları ve gerekli $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dozajı jar testi yapılarak belirlenmiştir. Koagülasyon deneyi, pH (4-9) ve koagülan konsantrasyonu (0.09-7.40 mM) değerleri arasında yürütülmüştür. Optimum pH ve koagülan konsantrasyon değerleri boyarmadde giderim verimine göre belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda dispers boyarmaddelerin giderim verimlerinin reaktif boyarmaddelere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumun en önemli nedeninin dispers boyarmaddenin yüksek (Askıda Katı Madde) AKM konsantrasyonuna, düşük (Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı/Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ÇKOİ/TKOİ oranı dolayısıyla giderim veriminin reaktif boyarmaddelere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Diğer önemli bir neden ise dispers boyarmaddelerin yumak büyüklüğü ve çökme hızı olduğu düşünülmektedir. Giderim verimleri değerleri disperse blue 106 ve disperse yellow 54 boyarmaddeleri için sırasıyla % 97.7 ve % 99.6 iken reactive blue 49 ve reactive 84 boyamaddeleri için sırasıyla % 60.9 ve % 71.3 olduğu belirlenmiştir. Bir diğer çalışmada **Jae-Wook Lee ve diğ. (2006)**, adsorpsiyon ve koagülasyon proseslerinin birlikte kullanımı sonucu boyarmaddelerin giderimlerini incelemişlerdir. Sistemde aktif karbon (PAC) adsorban ve alüminyum klorür ise koagülan madde olarak kullanılmıştır. Sistemde boyarmadde olarak Orange 16 ve Black 5 ile çalışılmıştır.

Koagülan dozu ve sistemin pH'sı için optimum koşulların Black 5 boyarmaddesi için 350 mg/lt'de pH 6, Orange 16 boyarmaddesi için 350 mg/lt pH 6 olduğu belirlenmiştir. Sistemde Black 5 boyarmaddesinin koagülasyon ile giderim veriminin Orange 16 boyarmaddesine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Orange 16 boyarmaddesinin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumun moleküler büyüklük, çözünürlük ve yüzeydeki fonksiyonel grupların varlığından kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu sistemle (koagülasyon/adsorpsiyon) giderim veriminin her iki boyarmadde için de %99.9'a kadar çıktığı belirlenmiştir. Çalışmada çeşitli izoterm modelleri arasından sistemin Sps modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Başka bir çalışmada **Al-Degs ve diğ. (2008)**, C.I Reactive Blue 2, C.I Reactive Red 4, C.I Reactive Yellow 2 boyarmaddelerinin aktif karbonla adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon izotermi 25°C'de yürütülerek çözelti pH'sı iyonik güç ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır.

Çalışmada aktif karbon adsorpsiyon kapasitesinin reaktif boyarmadde giderimi için oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. pH 7 ve 298 K'de, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin C.I Reactive Blue 2, C.I Reactive Red 4, C.I Reactive Yellow 2 boyarmaddeleri için sırasıyla 0.27, 0.24, 0.11 mmol/g olduğu tespit edilmiştir. Deneysel adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de uyduğu belirlenmiştir. Deneysel verilerle boyarmaddeler için aktif karbon

adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin asidik çözeltilerde bazik çözeltilerden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Boyarmadde gideriminin çözeltideki iyonik gücün artmasıyla arttığı belirlenmiştir. Bu durumun çözeltideki iyonik gücün artması sonucu granülleşmenin artmasıyla oluştuğu belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar sonucu aktif karbonla reaktif boyarmadde gideriminde adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon entalpisi (ΔH_{ads}) C.I Reactive Blue 2, C.I Reactive Red 4, C.I Reactive Yellow 2 boyarmaddeleri için sırasıyla 42.2 ve 36.2 kJ/mol olarak hesaplanmış ve (ΔG_{ads}) serbest enerjisi için hesaplamalar sonucu bulunan negatif değerler adsorpsiyonun 298-328 °K sıcaklıklarında kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Bir diğer çalışmada **Papic ve diğ. (2004)**, reaktif boyarmadde giderimini araştırmışlardır. Buna göre iki adımda Al (III) koagülasyonu/aktif karbon adsorpsiyon metodlarını kullanarak atıksulardan CI Reactive Red 45 ve CI Reactive Green 8 boyarmaddelerinin giderimlerini incelemiştir. pH ve koagülan dozajının giderim verimi üzerine olan etkileri yanısıra bekletme süresi ve aktif karbon dozajının boyarmadde giderimi üzerine olan etkilerini incelemiştir. Çalışmanın ilk adımında koagülasyon için sıcaklık 22-25°C, koagülan dozajı 0.4-5 g/l ve pH 3-5 arasında değişecek şekilde belirlenmiştir. Koagülan olarak $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci adımında, aktif karbon adsorpsiyonu için farklı miktarlarda aktif karbon ilavesiyle (0.05 g, 0.10 g, 0.25 g, 0.50 g, 2.5g) olacak şekilde yürütülmüştür. Adsorpsiyon için çalışma koşulları sıcaklık 22°C, pH 6 olacak şekilde belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonuçları her iki boyarmadde için Freundlich izoterm modeli için çalışılmış ve çalışmayı en iyi temsil eden modelin bu model olduğu saptanmıştır.

Çalışmada sonuç olarak RR 45 boyarmaddesinin RG 8 boyarmaddesine göre daha yüksek oranda adsorplanabildiği belirlenmiştir. Bu durumun da kimyasal yapı ve moleküler büyüklükten dolayı oluştuğu belirlenmiştir. Çalışmada RR 45 ve RG 8 için Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) gideriminde %95.7, Toplam Organik Karbon (TOK) gideriminde %99 ve Adsorbe Edilen Organik Halid (AOX) gideriminde %99'lara varan bir verim elde edilmiştir. Başka bir çalışmada **Alinsafi ve diğ. (2005)**, elektrokoagülasyon yöntemiyle tekstil atıksularından reaktif boyarmadde giderimi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada tekstil atıksularından boyarmadde gideriminde akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve başlangıç pH'sının giderim verimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Çalışmada alüminyum elektrodları kullanılmıştır.

Çözeltinin iletkenliğini arttırmak için sodyum klorür kullanılmıştır. Reaktif tekstil boyarmadde çözeltisi K2LR CDG Blue, Drimarene Black ve yellow'dan oluşturulmuştur. Sentetik tekstil atıksuyu ise Drimarene K2LR CDG Blue, Drimarene KG Orange, Drimarene K8 CDG Red boyarmaddelerinden oluşturulmuştur. Boyarmadde konsantrasyonlarının belirlenmesi için (200-800) nm dalga boylarında çalışılmıştır.

Bu çalışmada sonuç olarak elektrokoagülasyon sisteminin yüksek pH değerlerinde renk ve toplam organik madde gideriminde etkili bir sistem olduğunu gözlemlemişlerdir. Prosesin etkinliğinin akım yoğunluğundan ve reaksiyon süresinden yüksek oranda etkilendiğini gözlemlemişlerdir. Optimum elektroliz süresi ve akım yoğunluğunda renk gideriminin %90-95 arasında değişirken Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) gideriminin ise %30-36 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada **Panizza ve diğ. (2008)**, elektrokimyasal oksidasyon yöntemlerin kullanılmasıyla Acid Blue 22 boyarmaddesinin ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderimini araştırmışlardır. Çalışmada akım yoğunluğu, boyarmadde konsantrasyonu, akım oranı ve sıcaklığın giderim verimi üzerine olan etkilerini incelemişlerdir.

Çalışma sonucunda elektrokimyasal oksidasyon ile hidroksil radikallerinin oluşturulmasıyla optimum deneysel koşullar altında akım oranı (300 dm³/saat), akım yoğunluğu 20 mA/cm² ve 70 kWh/m³ lük bir enerji tüketimi sonucunda %97 civarında KOİ ve boyarmadde giderimi elde edilmiştir. Çeşitli sıcaklıklarda (20°C, 40°C ve 60°C) yapılan çalışmalarda sıcaklık artışının giderim verimi üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığı, düşük oranda bir artış gözlemlendiği belirlenmiştir. Sistemde artan enerji tüketimiyle KOİ ve renk gideriminin de lineer bir şekilde arttığı belirlenmiş, ayrıca renk gideriminde tekniğin uygun olduğu tespit edilirken, KOİ gideriminde ise yüksek enerji ihtiyacı dolayısıyla, uygun bir yöntem olmadığı tespit edilmiştir. Bir diğer çalışmada **Walker ve diğ. (2003)**, reaktif boyarmadde gideriminde yeni yöntemler araştırarak, deneysel çalışmalarda dolomite maddesini adsorban olarak kullanıp, Brillant Red reaktif boyarmaddesinin giderimini incelemişlerdir. Çalışmada başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorban kütlesi/sıvı hacim oranı ve karıştırma hızının giderim verimi üzerine olan etkilerini deneysel verilerle belirlemeye çalışmışlardır.

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda ilk dakikada giderim verimini %50'den %90'a çıkarken, ilk dakikadan sonra belirgin bir verim düşüşünün gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Artan karıştırma hızı ile giderim veriminin de arttığı tespit edilmiştir. Deneysel veriler adsorpsiyon prosesinde giderim oranının hem büyük oranda kütle transferine hem de partikül difüzyonuna bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Bir diğer çalışmada **Kang ve diğ. (2007)**, sentetik atıksulardaki reaktif boyar maddelerin kimyasal koagülasyon metodu ile giderimini incelemişlerdir. Kullanılan reaktif boya maddeleri Reactive Black KN-B (KN-B), Rective Vilolet K-3R (K-3R) ve Reactive Red K-2BP (K-2BP)'dir. Koagülan olarak katyonik polielektrolit (epichlorhydine-diamine, PEPIDA) kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda boyar madde içeren sentetik atıksular, farklı dozlarda PEPIDA ile jar test'e tabi tutularak renk giderme verimleri ölçülmüştür. Jar test sonunda kalan renk 400 – 760 nm dalga boyu aralığında (1 nm arttırılarak) absorbans değerlerinin okunmasıyla ve bu farklı dalga boylarındaki absorbansların ortalamasının alınmasıyla ifade edilmiştir. Bu sayede farklı tip ve renkte boyar madde içeren atıksuların renk değerlerinin daha temsil edici olduğu düşünülmektedir. Sistemde jar test sonucu giderilemeyen renk üç bileşenden oluşup; serbest boya, boya-PEPIDA kompleksi, ufak flokların ışığı dağıtma etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre düşük PEPIDA/boya oranlarında rengin esas olarak serbest boyadan ileri geldiği gözlemlenmiştir. Optimum PEPIDA/boya oranında üç renk bileşeni de en düşük değerlerini aldığı belirlenmiştir. Optimum doz üç tip boya için de 0.35 – 0.4 PEPIDA/boya (w/w) olarak bulunmuştur. Optimum dozajın aşıldığı durumlarda boya partiküllerinin restabilize olduğu ve boya-PEPIDA komplekslerinin oluşturduğu belirlenmiştir. Bu nedenle kalan rengin esas bileşenini boya-PEPIDA kompleksleri oluşturduğu gözlemlenmiştir. Her üç durumda da küçük flokların ışığı dağıtıcı etkisi çok düşük miktarda renge neden olduğu belirlenmiştir. Renk bileşenlerinin konsantrasyonlarının ve kalan renge katkılarının belirlenmesi amacıyla çok değişkenli regresyon analizi uygulanmıştır. K katsayılarının saptanabilmesi amacıyla üç tip boya ve boya+PEPIDA kompleksleri 400 – 760 nm arasındaki absorbansları ölçülerek adsorpsiyon spektrumları çıkartılmıştır. İçerisinde tek tip boya bulunan sulara kalıcı renk üç bileşenden oluşurken, iki farklı boya bulunduğunda kalıcı rengin beş bileşenden (2 adet serbest boya + 2 adet boya-PEPIDA kompleksi + flokların ışığı dağıtma etkisinden) kaynaklandığı belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca boyaların PEPIDA ile bağ yapma katsayıları da tahmin edilmeye çalışılmıştır. Bağ

yapma katsayısı yüksek olan boya, düşük PEPIDA:boya oranlarında seçici olarak diğer boyalara nazaran daha yüksek oranda giderildiği tespit edilmiştir. Bir diğer çalışmada **Yan-wu ve diğ. (2007)**, bentonit ile adsorpsiyon ve polialüminyumklorür (PAC) ile koagülasyon yöntemlerini kullanarak atıksulardan K-2G, K-RN blue, K-GR blue, X-3B red, KGN orange, KB-3G yellow, K-2BP red, K-RN yellow ve KGG yellow boyarmaddelerinin giderimlerini araştırmışlardır. Sistemde bentonit dozajının, koagülan dozajının, karıştırma hızının ve pH'nın giderim verimi üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Sistemde ilk olarak yüzeyi aktive edilmiş bentonit kullanıldıktan sonra PAC çözeltisi ilave edilmiştir. Bu durumda sistemde çökeltme işleminin kolay bir şekilde gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

Çalışma sonucunda her 100 ml numune için farklı pH değerlerinde (5-10) yapılan çalışmalar sonucunda en iyi giderim veriminin 0.3 g bentonit ile pH 9.6'da gerçekleştiği belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan bentonit dozajı arttırıldıkça boyarmadde gideriminin de arttığı gözlemlenmiştir. Artan karıştırma hızına bağlı olarak yine boyarmadde giderim veriminin de arttığı belirlenmiştir. Eklenen PAC ve bentonit dozajlarının giderim verimi üzerine olan etkileri incelenmiş ve en iyi giderim veriminin 0.8 gr bentonit ve 1.5 ml PAC kullanımı ile elde edildiği (%99.56) tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda degrade olmayan aktif red X-3B, KGN orange boyar maddeleri tamamiyle giderilirken K-RN yellow boyarmaddesinin moleküler yapısına bağlı olarak düşük oranda giderildiği belirlenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde boyama işleminde kullanılan boyarmaddelerden kaynaklanan rengin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde kimyasal arıtma esnasında oluşan çamurların (kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat, alüminyum fosfat, demir fosfat çamurları, koagülan olarak kullanılan demir ve alüminyum tuzlarının hidroksit çamurları) ve elektrokoagülasyon prosesi sırasında üretilen çamurların kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Adsorpsiyon yöntemi ile arıtımı incelenen boyarmaddeler tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan reaktif boyarmaddeler arasından seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda bunların hidrolize edilmiş sentetik çözeltileri kullanılmıştır. Adsorban olarak kullanılan çamurlar, ticari olarak kullanılan malzemelerden yararlanılarak laboratuarda oluşturulmuştur. Bu amaçla Çevre Mühendisliği'nde atık çamur üreten ve yaygın olarak kullanılan kimyasal çöktürme proseslerinden kaynaklanan temel çamur bileşenleri esas alınmış ve bunların adsorpsiyon kapasitesi sistematik biçimde değerlendirilmiştir. Ele alınan kimyasal çöktürme çamurları,

- demir fosfat,
- alüminyum fosfat,
- kalsiyum fosfat,
- kalsiyum karbonat,
- kalsiyum sülfat,
- koagülan olarak kullanılan demir ve alüminyum tuzlarının hidroksit çamurları
- çelik ve alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon çamurları olarak sıralanabilmektedir.

Çalışmada kullanılan elektrokoagülasyon çamurları laboratuvar düzeninde çalıştırılan bir elektrokoagülatör vasıtasıyla elde edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri laboratuarda

kesikli düzende gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin verimi boyarmadde konsantrasyonunun ölçümü ile belirlenmiştir. Deneysel çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Birinci aşamada çamur türlerinin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek üzere bir tarama çalışması yapılmıştır. Her bir çamurun tipinin adsorpsiyon özellikleri ve kapasiteleri ana hatlarıyla belirlenmiştir. İkinci aşamada bu çamurlar arasında adsorpsiyon açısından en uygun ve verimli görünenler ele alınıp bunlarla ilgili prosesin tasarım ve işletmesi ile ilgili temel parametreler araştırılmıştır.

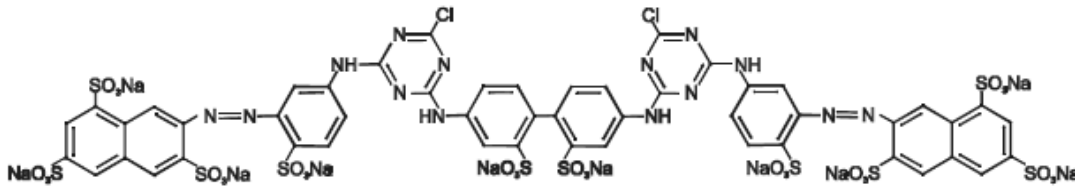
4.2 Deneysel Çalışma Düzeni

4.2.1 Materyal ve Metot

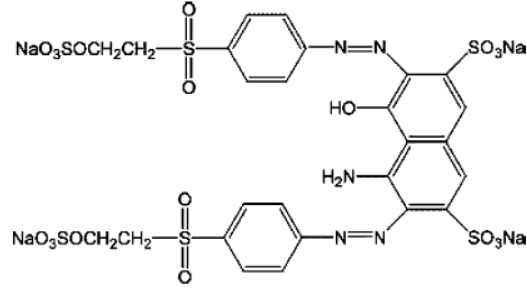
Deneysel çalışmalar sentetik olarak hazırlanan numuneler üzerinde yürütülmüştür. Numunelerin hazırlanışında, CO₂'in sıyırılması amacıyla kaynatılmış ve daha sonra hava geçirmez kapaklı şişelere aktarılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış distile su kullanılmıştır. Deneysel çalışmada 3 adet reaktif boyarmadde kullanılmıştır. Bu boyarmaddeler;

- 2270 Yellow (HE4R)
- 2259 Procion Crimson (Crimson)
- 2323 Reactive Black 5 (RB5)'tir.

Çalışmada kullanılan boyarmaddelerin Yellow HE4R ve RB5 yapısı Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de sırasıyla verilmiştir. Procion Crimson'un kimyasal yapısı hakkında bilgi edinilememiştir.



Şekil 4.1: Yellow HE4R'nin kimyasal yapısı



Şekil 4.2: Reactive Black 5 kimyasal yapısı

Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorbanlar hesaplamalar sonucu belirli oranlarda elde edilmiştir. Kullanılan çamurların kimyasal birleşimleri ve stokiometrilere;

- Çinko hidroksit: Çinko klorür ($ZnCl_2$) ve NaOH kullanılmıştır. pH 9.0'da çöktürülmüş ve adsorban haline getirilmiştir.
- $FePO_4$: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ kullanılmıştır.(Fe:P; 2M:1M) pH:5.5-6.0'da çöktürülmüş ve adsorban haline getirilmiştir.
- $Fe_3(PO_4)_2$: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ kullanılmıştır.(Fe:P; 3M:2M) pH:8.0 değerlerinde çöktürülmüş ve adsorban haline getirilmiştir.
- Alüminyum fosfat: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ kullanılmıştır. (Al:P; 2M:1M) pH:5.5-6.0 pH değerinde çöktürülmüş ve adsorban haline getirilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde Thermo Forma marka orbital karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 4.3). Adsorpsiyon prosesi 200 rpm'de gerçekleştirilmiş ve deney süresince sıcaklık 25 ± 1 °C'da arasında tutulmuştur. Deneysel çalışmalarda çeşitli pH değerlerinde çalışılmış ve pH ölçümleri Thermo Orion model 720A+ pH metre kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.3: Thermo Forma marka orbital shaker

Elektrokoagülasyon deneyleri Şekil 4.4’de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü dijital, Maksimel Professional Systems UPS 023 marka, 0-20 V gerilim ve 0-60 A akım ayarlı, doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Deneylerde kullanılan elektrokoagülasyon reaktörü 34.3 cm uzunluğunda, 12.5 cm genişliğinde, aside dayanıklı cam ve polietilen malzemedendir. Reaktörde 6 adet paralel bağlı elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar reaktör tabanına yatay olarak 2 mm aralıklarla yerleştirilmiş olup tamamen çözeltiliye batmış durumdadır. Elektrod malzemesi olarak her biri 11.9 cm uzunluğunda, 1.02 cm çapında 38.5 cm² aktif yüzey alanına sahip 316 (SS) paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır.



Şekil 4.4: Elektrokoagülasyon düzeneği

Boyarmadde giderim verimlerinin belirlenmesinde her bir deneyde renk parametresi ölçülmüştür. Bu amaç doğrultusunda boyarmaddeler için uygun dalga boyları Picler Spectro Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS Spectrometer marka spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak belirlenmiştir. Her bir boyarmadde için bulunan dalga boyları aşağıda verilmiştir.

- Yellow HE4R: 410 nm
- Procion Crimson: 546 nm
- RB5: 598 nm

Renk ölçümleri için Pharmacia LKP Novaspe II ve Scinco marka spektrofotometre cihazları kullanılmıştır. Adsorban olarak kullanılacak olan çamurlar Universal 320 Hettich Zentrifugen marka santirüfjden geçirilerek katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen katı faz 40 °C de sabit tutulan Heraeus marka inkübatöre kurutulmuştur. Sistemde giderilecek olan reaktif boyarmaddelerin hidroliz işlemleri için Yellow Line MST Basic C marka ısıtıcı kullanılmıştır. Karıştırma işlemi Heidolph MR 3001 marka cihaz manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada pH ayarları için HCl ve NaOH kullanılmıştır.

Karakteristik işletme parametreleri ve reaksiyon koşullarının optimize edilmesi amacıyla uygun pH, boyarmadde konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi, adsorban dozu için en uygun aralıklar saptanmaya çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda deneysel çalışmalarda farklı pH (5.5, 7.0, 9.0)'larda çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda boyarmadde konsantrasyonu kimyasal arıtma çamurlarının kullanıldığı deneysel çalışmalarda 50mg/250mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Uygun adsorban dozunun belirlenmesi amacıyla farklı adsorban dozajlarında (1.2 g/L, 2.4g/L ve 4.8 g/L) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Adsorpsiyon deneylerinde 0., 120., 240., 360., 1440. ve 2880. dakikalarda numune alınmıştır. Alınan numuneler selüloz asetat filtrelerden (0.45 µm) süzöldükten sonra, elde edilen süzöntüde absorbans değerleri okunmuştur.

Deneysel çalışmalarda kullanılan çamurların boyarmadde adsorpsiyon özelliklerinin termodinamik açıdan incelenmesi amacıyla izoterm deneyleri yürütülmüştür. İzoterm deneylerinde adsorpsiyon işlemi 200 rpm'de, başlangıç pH 7 olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve deney süresince sıcaklık 25±1 °C'de arasında tutulmuştur. Deneysel çalışmada sistemin dengeye gelme süresinin belirlenmesi amacıyla yeterli

olacak şekilde bekletilmiştir (24 saat). Elde edilen deneysel verilerin Langmuir ve Freunlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir.

4.2.2 Deneyin Yürütülüşü

Deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler sentetik olarak hazırlanmıştır. Boyarmaddeler deneysel çalışma öncesi hidroliz edilmiştir. Bu işlem için her bir boyarmaddeden 1000 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. İçerisinde 1000 mg/L boyarmadde bulunan numuneden 500 ml bir behere alınarak, pH değeri 12'ye getirilmiştir. Daha sonra 50°C'de ısıtıcıda 60 dakika karıştırılmış ve ağzı kapatılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Deneysel çalışmalar hidroliz edilmiş boyarmadde çözeltileri kullanılarak yürütülmüştür.

Adsorpsiyon işleminden önce boyarmaddeler 50mg/250ml olacak şekilde hazırlanmıştır. Erlenlere alınan boyarmadde numunelerinin içerisine belirlenen dozajlarda (1.2 g/L; 2.4 g/L; 4.8 g/L) adsorban madde konulmuştur. 0. dakika numunesi alınmıştır. Numune alımından hemen sonra erlenler vakit geçirilmeden orbital shaker'a yerleştirilmiştir. Her bir boyarmadde için bu işlemler aynı şekilde tekrarlanmış ve alınan numuneler vakit geçirilmeden süzülerek pH değerleri okunmuştur.

Deneysel çalışmalarda kullanılan boyarmaddeler için belirlenen dalga boyları kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrileri ile renk giderim verimleri belirlenmiştir. Boyarmadde konsantrasyonlarının belirlenmesi için süzüntüden alınan numunelerin spektrofotometrede absorbans değerleri okunmuştur.

Elektrokoagülasyon çalışmalarında ise zamana karşı alınacak çamurun oluşturulması için tuz olarak NaCl kullanılmıştır. NaCl musluk suyunda çözünerek çeşitli konsantrasyonlarda (1500 mg/L ve 3000 mg/L) çözeltiler hazırlanmış ve pH değerleri okunmuştur. Güç kaynağı üzerinde istenilen akım ayarlaması (5A, 10A) yapıldıktan sonra reaktör çalıştırılmıştır. Reaktörden 0., 10., 20., 30., 60., 90., 120. dakikalarda 50 ml numune alınmış ve 100 mg/L olacak şekilde hazırlanmış boyarmaddelerin üzerine konularak shaker'a konulmuştur. Shaker'da 120 dakika boyunca adsorpsiyonu sağlanan boyarmadde ilk olarak askıda katı madde tayini için AP40 Millipore marka cam elyafi ve absorbans ölçümleri için AG marka 0.45 µm'lik selüloz asetat filtre kağıtlarından süzülmüştür. Elektrokoagülasyon uygulaması sonucunda oluşan çamur miktarının belirlenmesi amacıyla AKM ve ÇHİ (Çamur

Hacim İndeksi) analizleri Standart Metod'lara (APHA, 1998) uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

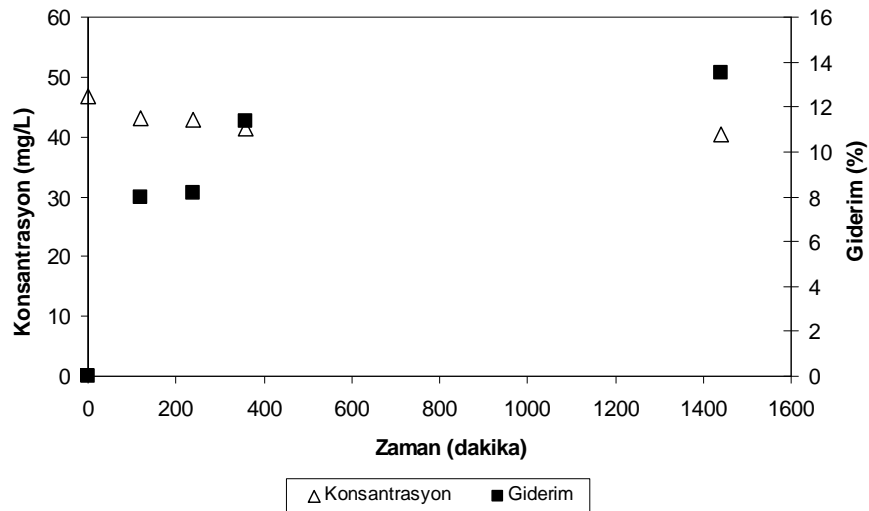
4.3 Deneysel Çalışma Sonuçları ve Değerlendirme

4.3.1 Çinko Karbonat Çamurlarının Kullanılması Sonucu Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

ZnCO₃ çamurlarının adsorban olarak kullanılması ile Reactive Black 5 (RB5) boyarmaddesinin renk giderim verimleri araştırılmıştır. Belirlenen çalışma koşulları doğrultusunda, adsorban dozajı (1.48 g/L ve 3.04 g/L) başlangıç pH değeri 7.5 ve pH kontrolsüz olacak şekilde çalışılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar her iki dozaj için Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Çizelge 4.1, Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1: RB5 boyarmaddesinin Zn(CO)₃ ile giderimi (Zn(CO)₃:1.48g/L, pH₀:7.5, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	46.8	7.5	46.8	-
120	46.8	7.8	43.1	8
240	46.8	7.8	43.0	8
360	46.8	7.7	41.5	11
1440	46.8	7.8	40.5	14

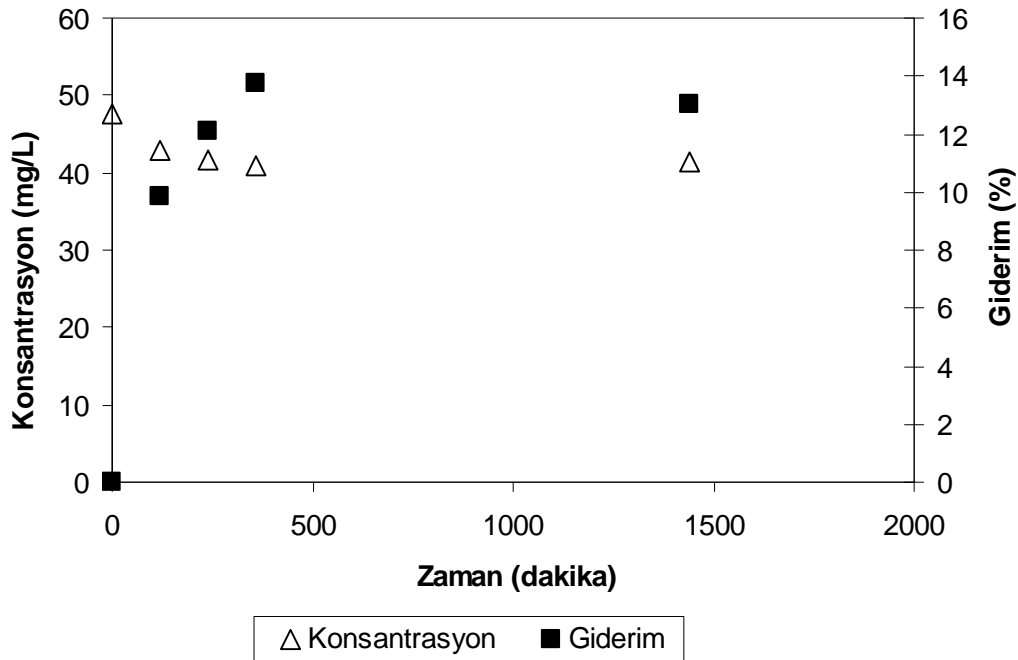


Şekil 4.5: RB5 boyarmaddesinin Zn(CO)₃ ile giderimi (Zn(CO)₃:1.48g/L, pH₀:7.5, pH kontrolsüz).

Şekil 4.5’den de görüldüğü üzere, adsorban dozajı 1.48 g/L, başlangıç pH 7.5 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında oldukça düşük RB5 giderim verimi (%14) gözlemlenmiştir. Ayrıca 0. dakikadan itibaren 24. saatin sonuna kadar pH değerinde büyük bir değişimin olmadığı ve 7.5-7.8 arasında kaldığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2: RB5 boyarmaddesinin $Zn(CO)_3$ ile giderimi ($Zn(CO)_3$:3.04g/L, pH_0 :7.5, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	47.5	7.5	47.5	-
120	47.5	7.9	42.8	10
240	47.5	7.8	41.8	12
360	47.5	7.8	41.0	14
1440	47.5	7.9	41.3	13



Şekil 4.6: RB5 boyarmaddesinin $Zn(CO)_3$ ile giderimi ($Zn(CO)_3$:3.04g/L, pH_0 :7.5, pH kontrolsüz).

Aynı koşullar altında (başlangıç pH 7.5 ve pH kontrolsüz) adsorban dozajı iki katına çıkarıldığında (3.04 g/L) giderim veriminin düşük bir oranda (%13) kaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.6). pH değerinin 0. dakikadan itibaren çok değişmediği ve 24. saatin sonunda 7.9 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

İki deneyin sonuçları karşılaştırıldığında adsorban dozajının iki katına çıkartılması halinde verimin değişmediği dolayısıyla adsorban dozajından çok katı maddenin adsorpsiyon kapasitesinin önemli olduğu ve bu kapasitenin de deney sonuçlarının gösterdiği üzere yeterli olmadığı söylenebilmektedir.

Giderim verimleri her iki dozajda da 24 saat sonunda oldukça düşük seviyelerde (%14 ve %13) kalmaktadır. Sonuç olarak $Zn(CO)_3$ çamurunun adsorban olarak kullanılmasının RB5 boyarmaddesi giderimi için uygun olmadığı söylenebilmektedir.

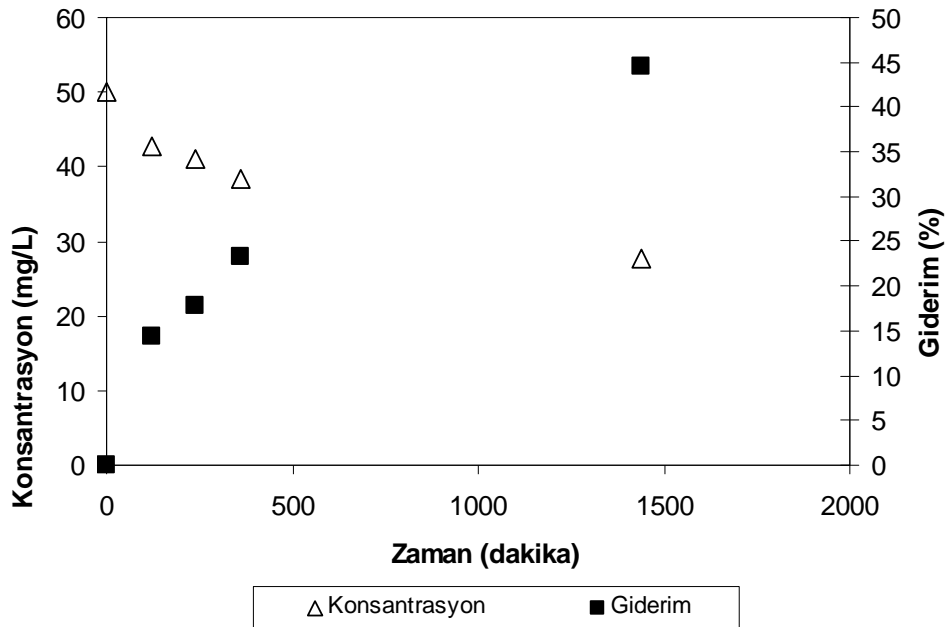
$Zn(CO)_3$ çamurunun adsorban olarak denenmesinin nedeni nispeten az çözünürlüğe sahip ve özellikle de literatürde çinko karbonat yüzeyi için verilen izoelektrik noktanın çinko hidroksit'e göre daha düşük ve pH değerinin 8.3 civarında olmasıdır (Sedlak, 2008). Deneysel çalışmalar izoelektrik noktanın altında yani katı faz yüzeyinin pozitif yüklü ve dolayısıyla negatif yüklü boya anyonlarıyla kolay etkileşime girebilecek düzeyde olduğu koşullarda yürütülmüştür. pH değerinin daha da düşürülmesi bu yaklaşım çerçevesinde adsorpsiyon kapasitesinin arttırabilir, ancak bu durumda çözünen çinko konsantrasyonu önemli boyutlara varacağı için renk giderimi yapılırken ağır metal kirliliği yaratılmış olacaktır. Bu nedenle pH değerinin daha düşük düzeylerde olduğu koşullarda yapılacak olan adsorpsiyon anlamlı görülmemektedir.

4.3.2 Çinko Hidroksit Çamurlarının Kullanılması Sonucu Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

$Zn(OH)_2$ çamurunun adsorban olarak kullanılması ile RB5 boyarmaddesinin farklı adsorban dozajlarında (1.2 g/L ve 2.4g/L) boyarmadde giderim verimlerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneylerde pH kontrollü ve kontrolsüz olmak üzere, başlangıç pH 9.0 ve pH 7.5 olacak şekilde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 4.3: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	50.0	9.0	50.0	-
120	50.0	7.3	42.9	14
240	50.0	7.3	41.1	18
360	50.0	7.0	38.3	23
1440	50.0	7.0	27.7	45

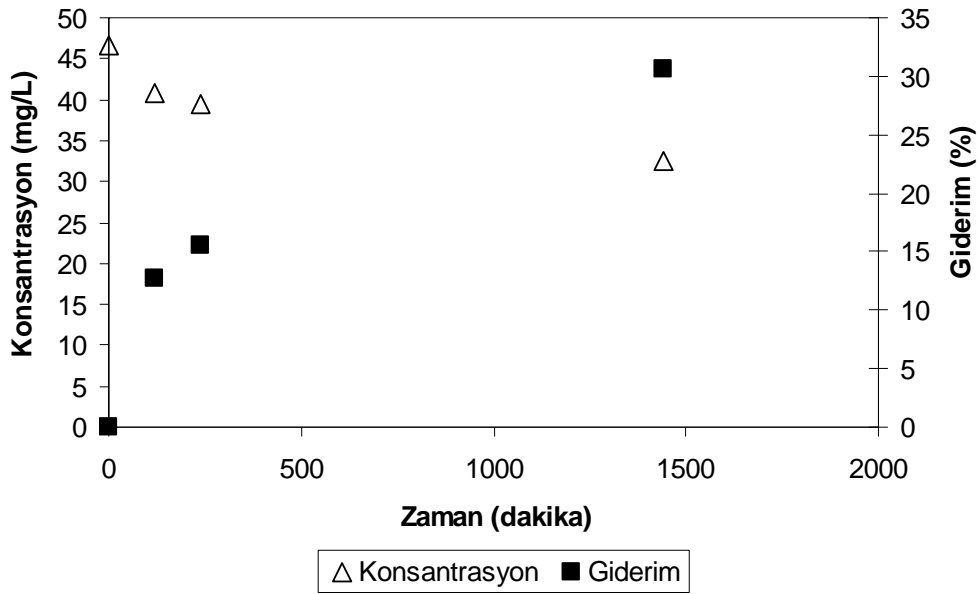


Şekil 4.7: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Şekil 4.7'den de görüldüğü üzere adsorban dozajı 1.2 g/L, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında, boyarmadde giderim veriminde zamana bağlı olarak artış olmakta, ancak verimin 24 saat sonunda %45 gibi düşük bir değerde kaldığı tespit edilmiştir. pH değerinin 120. dakikadan itibaren düştüğü ve 24 saat boyunca 7.0 civarında kaldığı belirlenmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.4: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2g/L, pH_0 :7.5, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	46.7	7.5	46.7	-
120	46.7	7.5	40.8	13
240	46.7	7.5	39.4	16
1440	46.7	7.2	32.4	31

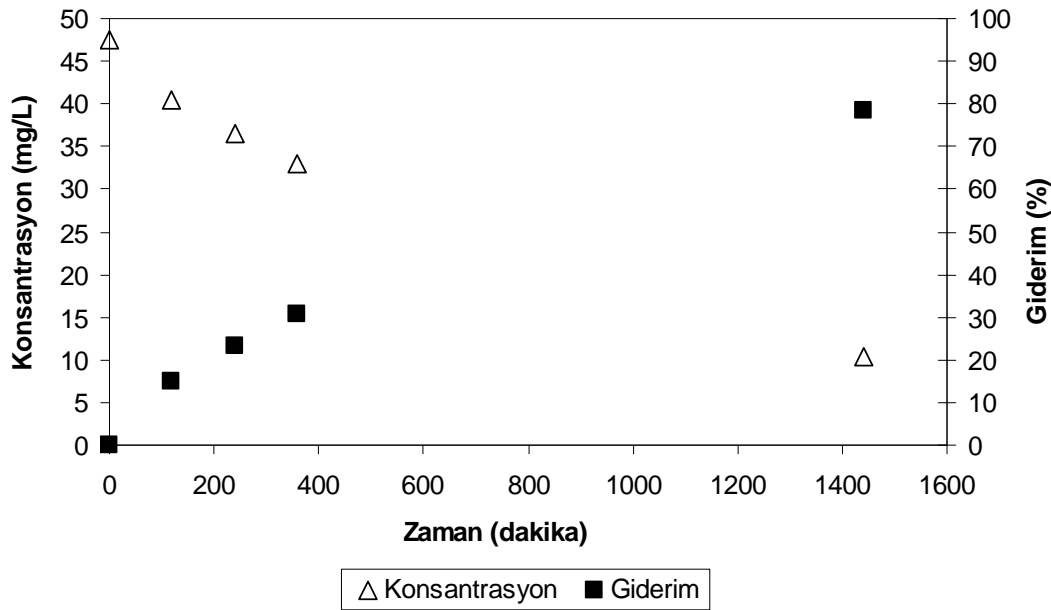


Şekil 4.8: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2g/L, pH_0 :7.5, pH kontrolsüz).

Adsorban dozajı 1.2 g/L, başlangıç pH 7.5 ve pH kontrolsüz olarak yürütülen deneysel çalışmada giderim veriminin zamana bağlı olarak arttığı ancak %31 gibi düşük bir seviyede kaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.8). pH değerinin çalışma süresi boyunca aynı düzeyde (pH:7.5) kaldığı gözlemlenmiştir (Çizelge 4.4). Bu deneyde pH 9.0 ile başlayan deney sonuçları ile karşılaştırıldığında giderim daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Giderim verimlerinin pH 9 ile başlayan deneyde düşük olması ise çözeltinin pH değerinin başlangıçta biraz daha yüksek olmasıyla açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.5: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:2.4 g/L, pH: 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	47.6	9.0	47.6	-
120	47.6	7.5	40.4	15
240	47.6	7.4	36.5	23
360	47.6	7.3	33.0	31
1440	47.6	6.4	10.3	78

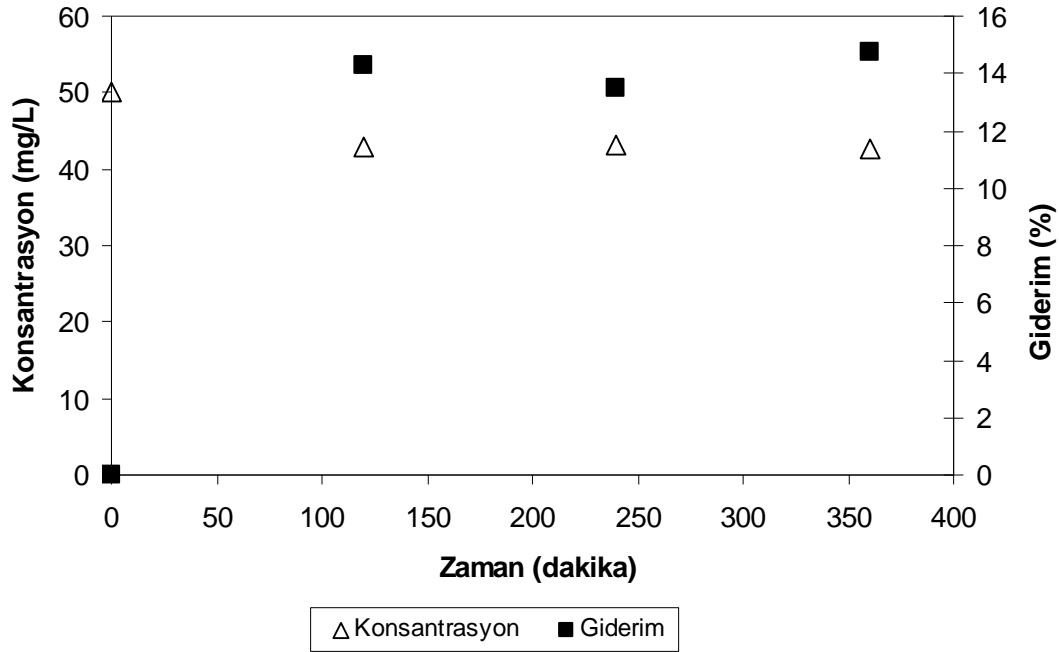


Şekil 4.9: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:2.4 g/L, pH: 9.0, pH kontrolsüz).

$Zn(OH)_2$ miktarı 2.4 g/L, başlangıç pH: 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin (%78) belirgin bir şekilde arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.9). pH değerinin zamana bağlı olarak azaldığı ve 24 saat sonunda 6.4'e kadar düştüğü belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Elde edilen sonuçlara dayanılarak adsorban dozajının ($Zn(OH)_2$) RB5 boyarmadde giderim verimi üzerinde oldukça etkili olduğu söylenebilmektedir. Ancak giderme oranları incelendiğinde pH değişimlerinin izoelektrik nokta ile yapılan değerlendirmeye uygun olarak adsorpsiyon üzerine etkisinin ciddi boyutlarda olduğu görülmektedir. Dolayısıyla adsorban dozajı kadar belki ondan da önemli olmak üzere burada pH düşmesinin elde edilen yüksek verimin oluşumunda etkili olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.6: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2 g/L, pH:9.0, pH kontrollü).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	50.0	9.0	50.0	-
120	50.0	8.4	42.8	14
240	50.0	8.8	43.2	13
360	50.0	8.6	42.6	15



Şekil 4.10: RB5 boyarmaddesinin $Zn(OH)_2$ ile giderimi ($Zn(OH)_2$:1.2 g/L, pH:9.0, pH kontrollü).

Adsorban dozajı 1.2 g/L, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrollü olarak çalışıldığında giderim veriminin düşük bir oranda (%15) kaldığı görülmektedir (Şekil 4.10 ve Çizelge 4.6). Ayrıca giderim veriminin 120. dakikada %14 iken 240. dakikada %13'e düşmesinin çevresel koşullardaki değişimlerden kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir.

$Zn(OH)_2$ çamurunun kullanılması sonucu yapılmış olan deneysel çalışmalardan 1.2 g/L ve pH 9.0 ve kontrolsüz olarak yapılan deney sonucu incelendiğinde adsorpsiyonun oldukça yavaş olduğu ve % 45 gibi anlamlı ve yüksek giderime işaret eden bir giderimin gerçekleştiği belirlenmiştir. pH değerinin ise 24 saat boyunca 7.0 civarında bir değer olduğu Çizelge 4.3'te görülmektedir. Bu sonuç literatürde pH

değeri 9.5 (Cao, 2006) olarak verilen $Zn(OH)_2$ 'in izoelektrik nokta pH değerinden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla $Zn(OH)_2$ 'in adsorpsiyon kapasitesinin çok yüksek olmamasına karşı izoelektrik noktadan uzaklaştıkça anlamlı sonuçlar elde edilmiştir. Bu hususu doğrulamak üzere aynı katı madde miktarı kullanılarak başlangıç pH 9.0 ve pH kontrollü bir deney gerçekleştirilmiş ve pH değerinin 9.0 civarında yani izoelektrik nokta pH değeri civarında kalması sağlandığında adsorpsiyon veriminin çok düşük düzeyde kaldığı görülmüştür. Yine pH kontrolsüz katı madde miktarı iki katına çıkarılarak yürütülen deneysel çalışmada daha yüksek giderim ancak pH değerinin asit ortama dönüştürülmesiyle elde edilmiştir. Bu durumda adsorpsiyonda miktardan çok pH değerinin etkili olduğunu işaret etmektedir. Ancak $Zn(CO)_3$ için yürütülen deney sonuçlarında açıklandığı üzere bu düşük pH değerlerinde çinkonun çözünürlüğü çok yüksek olacağı için diğer taraftan çinkonun çözünürlüğünün düşük olduğu pH 9 civarında adsorpsiyon verimi düşük olacağı için $Zn(OH)_2$ 'in RB5 boyarmaddesi için yine uygun bir adsorban olmayacağı sonucuna varılmıştır.

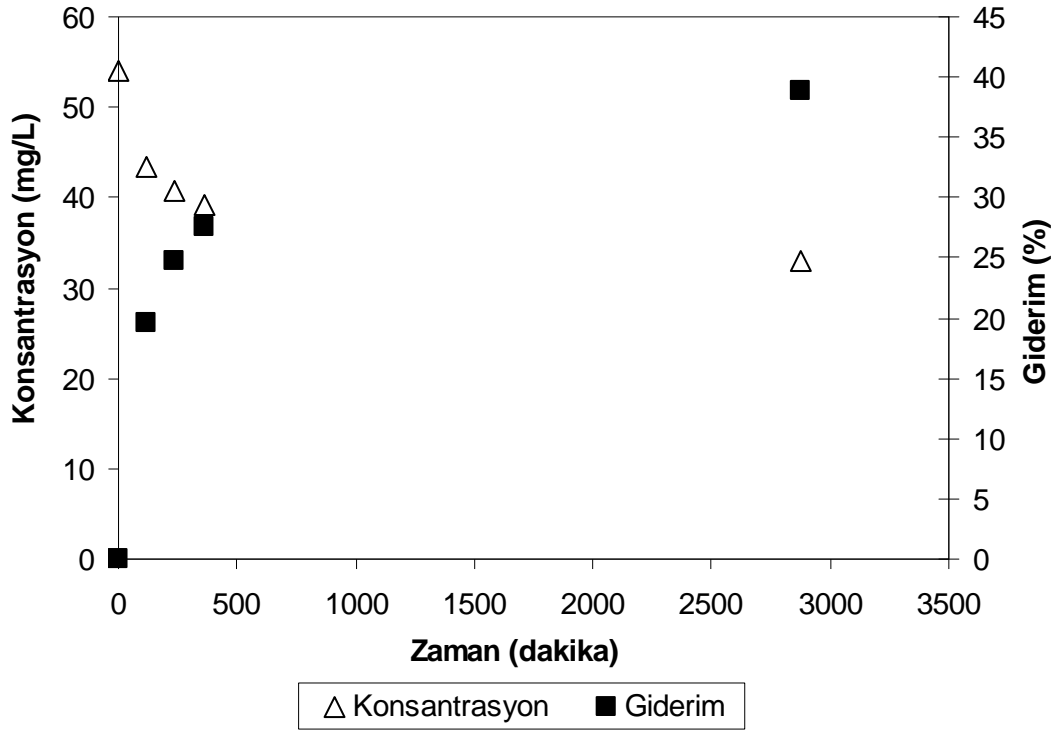
4.3.3 Alüminyum Fosfat Çamurlarının Kullanılması Sonucu Elde Edilen

DeneySEL Sonuçlar

$AlPO_4$ çamurunun kullanılması sonucu RB5, Procion Crimson, Yellow boyarmaddelerinin boyarmadde giderim verimleri belirlenmiştir. Belirlenen çalışma koşullarında 1.2 g/L, 2.4 g/L, 4.8 g/L adsorban dozajlarında başlangıç pH 9.0; 5.5 ve pH kontrolsüz olarak çalışmalar yürütülmüştür. Yürütülen deneysel çalışmalar Çizelge 4.7 – Çizelge 4.10 ve Şekil 4.11 – Şekil 4.14'de sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 4.7: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:1.2 g/L, pH_0 :9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	54.0	9.0	54.0	-
120	54.0	7.8	43.4	20
240	54.0	7.8	40.7	25
360	54.0	7.5	39.1	28
2880	54.0	6.8	33.1	39

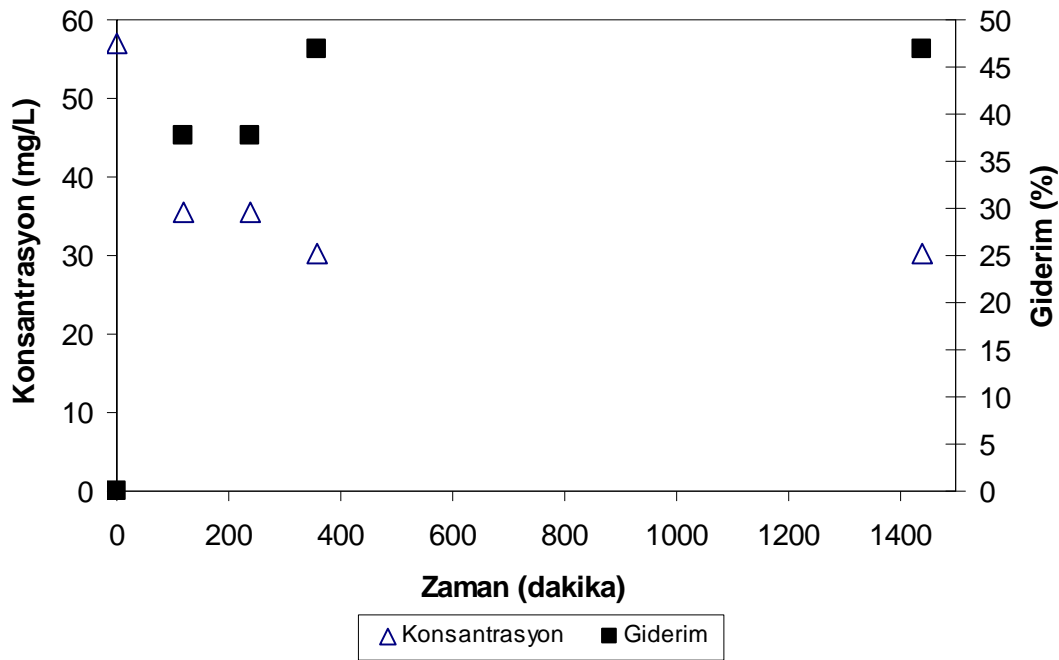


Şekil 4.11: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:1.2 g/L, pH_0 :9.0, pH kontrolsüz).

Adsorban dozajı 1.2 g/L, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin zamanla arttığı ancak %39 gibi düşük bir seviyede kaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.11). Deneysel çalışmada 120. dakikadan itibaren pH değerinin azda olsa düştüğü ancak 360. dakikanın sonuna kadar 7.5 civarında bir değerde kaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.8: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	57.0	9.0	57.0	-
120	57.0	4.6	35.5	38
240	57.0	4.8	35.5	38
360	57.0	4.5	30.3	47
1440	57.0	4.4	30.2	47

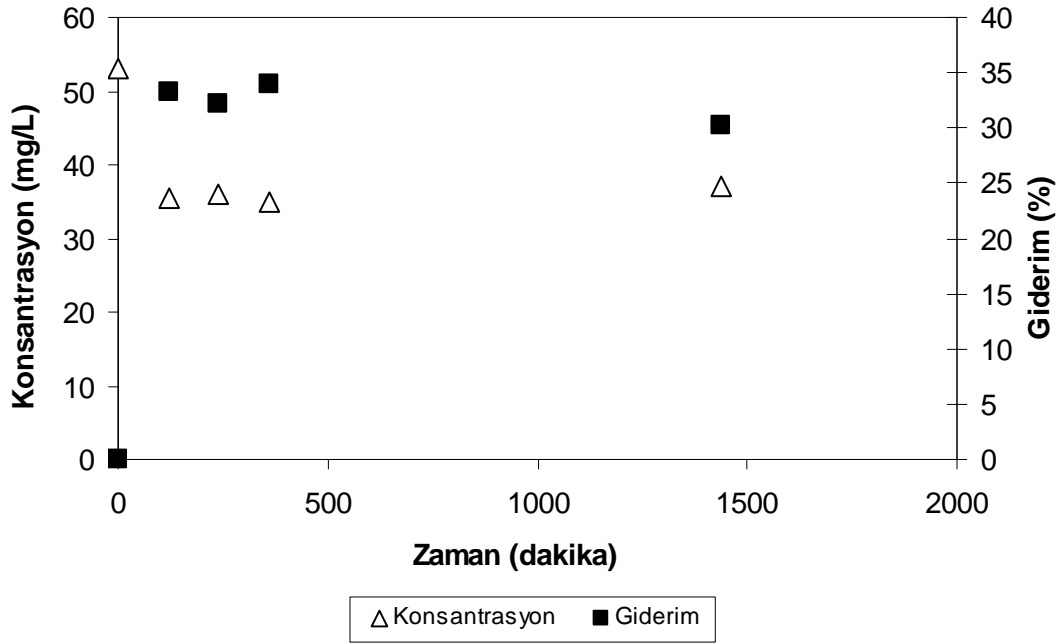


Şekil 4.12: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Aynı koşullar altında (başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz) adsorban dozajı 2 kat artırılarak (2.4 g/L) yapılan deneyde veriminin zamanla az miktarda da olsa arttığı (%47) tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Sistemde pH'nın 120. dakikadan itibaren düştüğü ve 1440. dakikanın sonuna kadar 4.5 seviyelerinde kaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.9: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 :5.5, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	53.0	5.5	53.0	-
120	53.0	6.8	35.4	33
240	53.0	6.8	35.9	32
360	53.0	6.3	35.0	34
1440	53.0	6.0	36.9	30

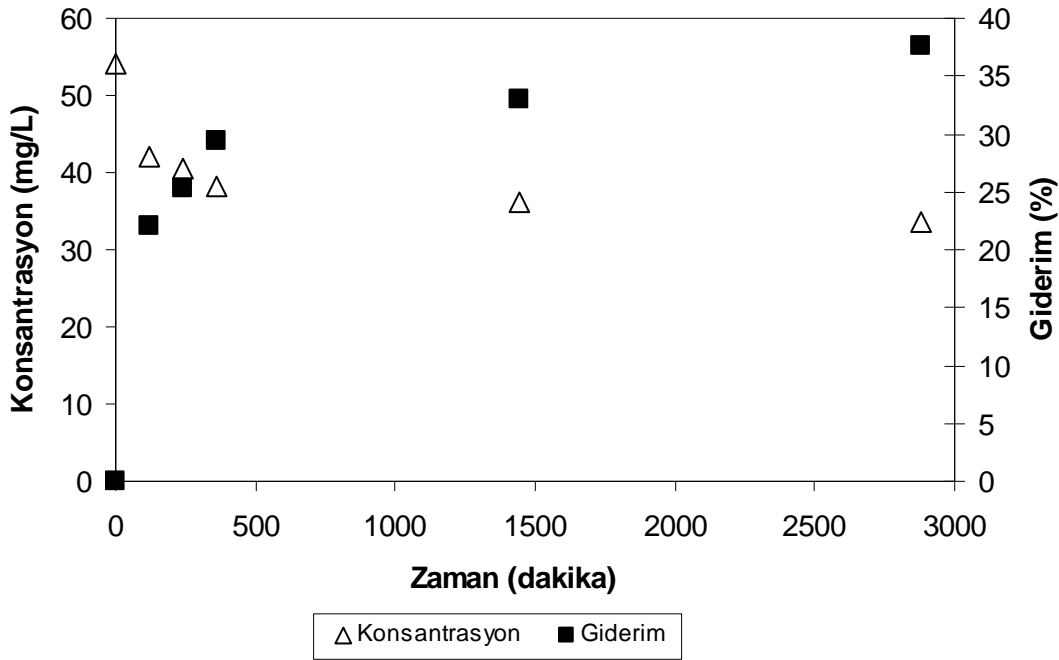


Şekil 4.13: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 :5.5, pH kontrolsüz).

Adsorban dozajı 2.4 g/L, başlangıç pH 5.5 ve pH kontrolsüz çalışıldığında giderim veriminin zamana karşı düzensiz bir durum sergilediği belirlenmiştir (Şekil 4.13). pH 120. dakikaya artarak 6.8'e kadar yükselmiş ancak daha sonra 6.0'ya kadar düştüğü gözlemlenmiştir (Çizelge 4.9). pH değişiminde görülen ani düşüşün deneysel hatadan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. $AlPO_4$ ile yürütülen çalışmalarda RB5 boyarmaddesinin gideriminde düşük verimler elde edilmiştir.

Çizelge 4.10: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, kontrolsüz)

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	54.0	9.0	54.0	-
120	54.0	6.8	42.1	22
240	54.0	6.8	40.4	25
360	54.0	6.3	38.2	29
1440	54.0	6.0	36.2	33
2880	54.0	6.3	33.7	38



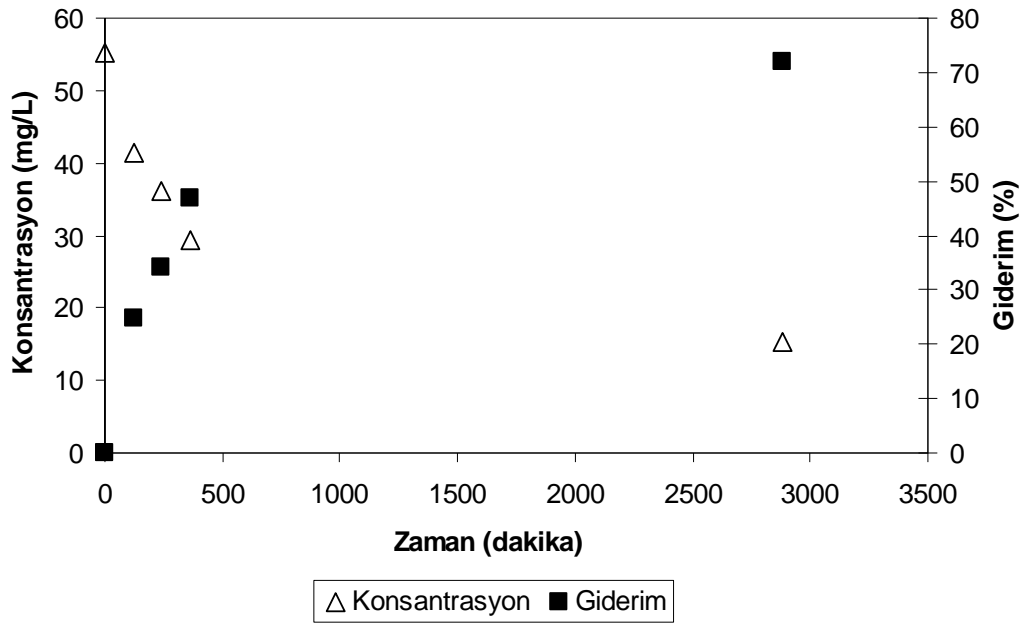
Şekil 4.14: RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, kontrolsüz).

Adsorpsiyonu diğer boyalara göre kullanılan tüm adsorban maddelerde daha zor olduğu görülen RB5 boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmalarda $AlPO_4$ için izoelektrik nokta pH değeri 5.0-6.0 olan değerlerin üstünde yürütülen çalışmada %34 gibi sınırlı bir giderme verimi elde edilmiştir (Wittayanukulluk ve diğ., 2004). Bu deneye göre katı madde miktarı iki kat artırıldığında verim %47'ye çıkmıştır. Ancak bu verimin artışının katı madde miktarının artması kadar pH değerinin düşmesinden de kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü bu deneyde pH değeri izoelektrik nokta pH değerinin oldukça altında değerler almıştır. 2.4 g/L katı madde miktarında çalışılarak yürütülen deneyde gerek pH 5.5 ve gerekse pH 9 değerlerinde başlatılan diğer deneylerde ise pH değerleri izoelektrik noktaya çok yakın değerler aldığı için giderim verimi yine daha sınırlı bir değerde %30'lar mertebesinde kalmıştır (Çizelge 4.10 ve Şekil 4.14). pH kontrolsüz olarak yürütülen çalışmalarda suya verilen hidrojen iyonları dolayısıyla düşen pH değeri ile giderim verimlerinin de arttığı tespit edilmiştir. pH 5.5 te yapılan çalışmalarda ise istenilen giderim verimlerinin elde edilememesinin en büyük nedenlerinden birinin sistemde adsorpsiyon mekanizmasının yanında iyon değişiminin de etkili olabileceğidir. Bunun yanı sıra adsorban miktarının sistemde giderim verimi üzerine çok etkisinin olmadığı söylenebilmektedir.

Crimson boyarmaddesinin gideriminde $AlPO_4$ ile çeşitli adsorban dozajlarında (1.2 g/L, 2.4 g/L ve 4.8 g/L) çalışılmıştır. Başlangıç pH 9.0; 5.5 ve pH kontrolsüz olarak çalışmalar yürütülmüştür ve elde edilen veriler ilerleyen kısımda sunulmuştur.

Çizelge 4.11: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	55.1	9.0	55.1	-
120	55.1	7.9	41.5	25
240	55.1	7.8	36.2	34
360	55.1	7.8	29.3	47
2880	55.1	6.8	15.4	72

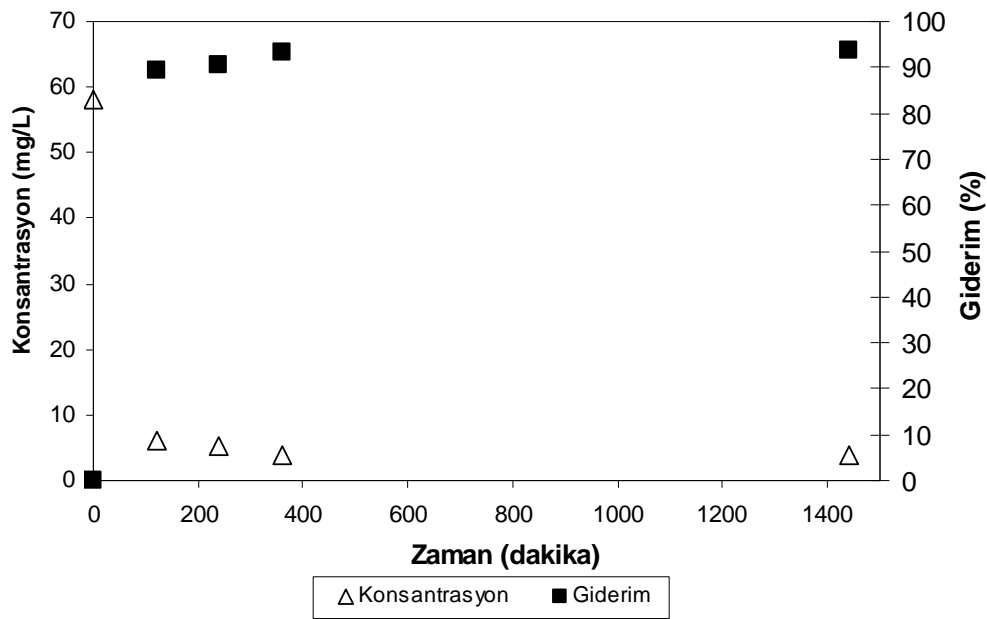


Şekil 4.15: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Çizelge 4.11'den de görüldüğü üzere adsorban dozajı 1.2 g/L ve başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin zamanla düzgün bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Giderim veriminin 24 saat sonunda (%72) gibi yüksek bir değere çıktığı belirlenmiştir (Şekil 4.15). pH değişimlerinin 120. dakikadan itibaren düştüğü ve 360. dakika sonuna kadar 7.8 gibi bir seviyede kaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.12: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	58.0	9.0	58.0	-
120	58.0	4.2	6.2	89
240	58.0	4.3	5.4	91
360	58.0	4.3	3.9	93
1440	58.0	4.5	3.8	94

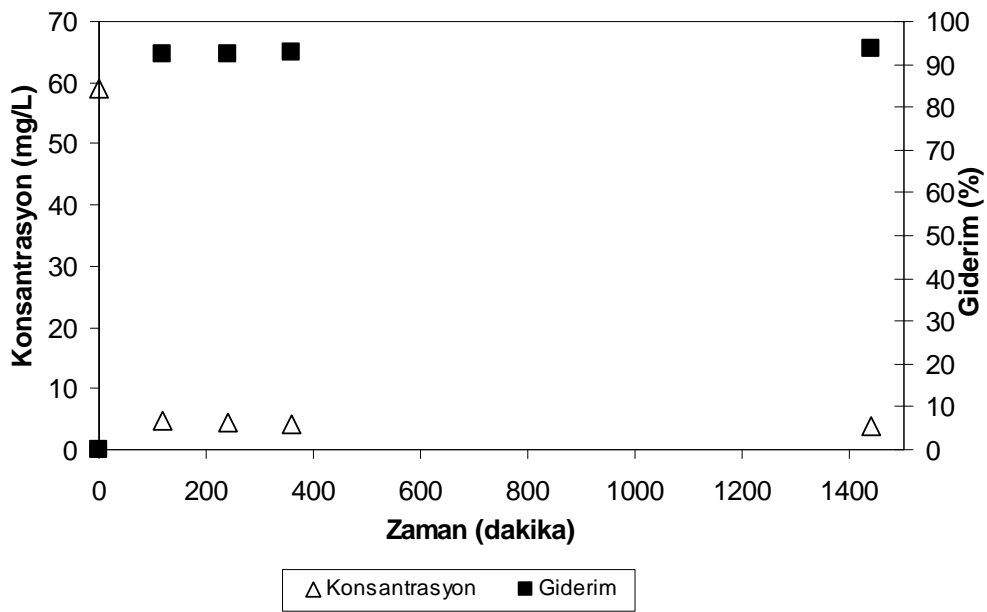


Şekil 4.16: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Adsorban dozajı 2.4 g/L, yine başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında, giderim veriminin zamanla düzgün bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ çamuru kullanılarak 24 saat sonunda giderim veriminin %94 gibi yüksek bir değere ulaştığı tespit edilmiştir (Şekil 4.16). pH değerlerinin 120. dakikadan itibaren belirgin bir şekilde düştüğü ve 24 saat sonuna kadar 4.5 civarında bir değerde kaldığı belirlenmiştir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.13: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:4.8 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	59.0	9.0	59.0	-
120	59.0	4.3	4.6	92
240	59.0	4.3	4.4	93
360	59.0	4.2	4.2	93
1440	59.0	4.0	3.9	93

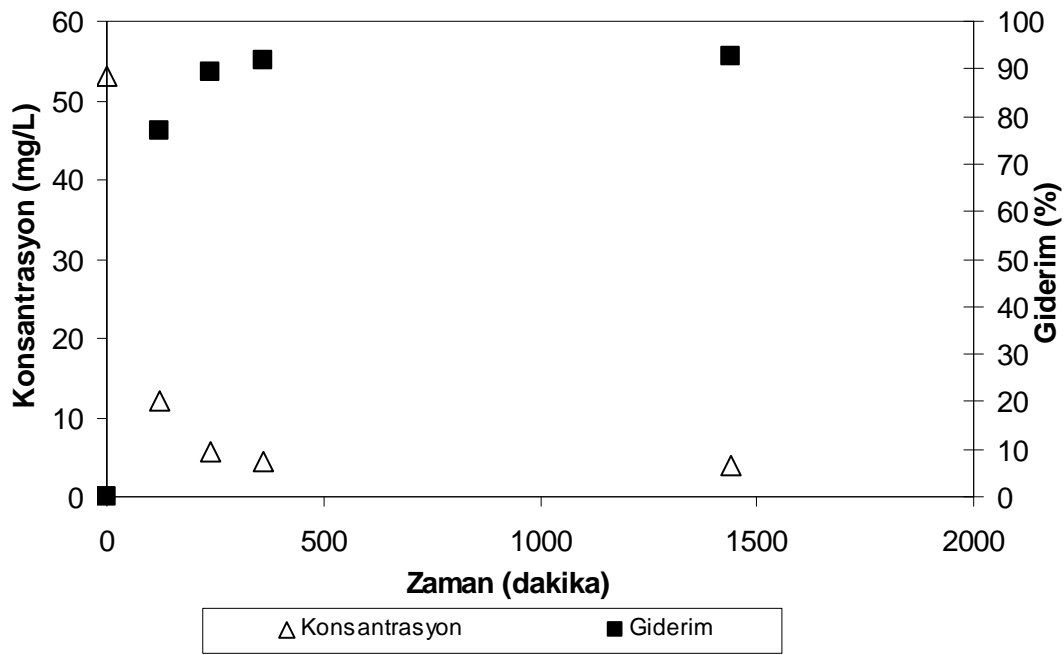


Şekil 4.17: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:4.8 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Şekil 4.17'den de görüldüğü üzere adsorban dozajı 4.8 g/L değerine çıkarıldığında ve başlangıç pH 9.0, pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderimin 120. dakikadan itibaren %90 üzerine çıktığı ve adsorban dozajının arttırılmasıyla orantılı olarak giderim veriminin oldukça yüksek bir oranda arttığı gözlemlenmiştir. pH değişimlerinin 120. dakikadan itibaren belirgin bir şekilde düştüğü ve 24 saat sonuna kadar 4.0-4.5 civarında bir değerde kaldığı belirlenmiştir (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.14: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 5.5, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	53.0	5.5	53.0	-
120	53.0	5.4	12.2	77
240	53.0	5.4	5.8	89
360	53.0	5.4	4.4	92
1440	53.0	5.1	3.9	93

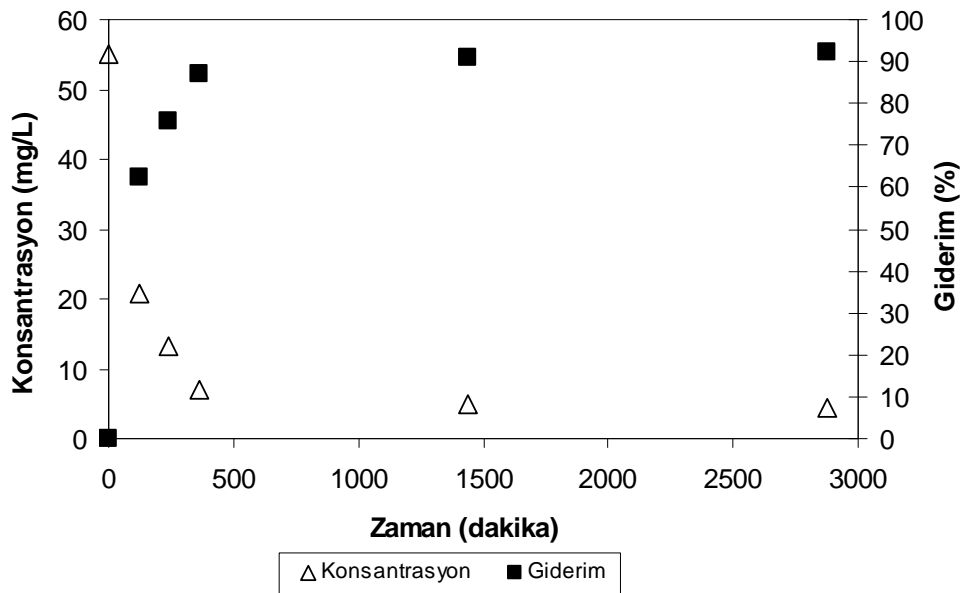


Şekil 4.18: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 5.5, pH kontrolsüz).

Şekil 4.18'den de görüldüğü üzere adsorban dozajı 2.4 g/L ve başlangıç pH 5.5, pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin 24 saat sonunda % 93 gibi yüksek bir değere kadar ulaştığı ve pH değişimlerinin 120. dakikadan itibaren belirgin bir şekilde düştüğü ve 24 saat sonuna kadar 4.0-4.5 civarında bir değerde kaldığı belirlenmiştir (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.15: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	55.1	9.0	55.1	-
120	55.1	7.2	20.7	62
240	55.1	6.9	13.3	76
360	55.1	6.7	7.1	87
1440	55.1	6.5	4.9	91
2880	55.1	6.2	4.3	92



Şekil 4.19: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Verilen bilgiler ışığında adsorpsiyon süresinin belirlenmesi amacıyla belirlenen çalışma koşullarında 2.4 g/L adsorban dozajı ve başlangıç pH 9.0, pH kontrolsüz çalışıldığında giderim veriminin 24 saat sonunda %91 iken 48 saat sonunda %92'ye çıktığı belirlenmiştir (Çizelge 4.15 ve Şekil 4.19). Bu durum sürenin arttırılmasının adsorpsiyon üzerinde çok daha fazla etkisinin olmadığını göstermiştir.

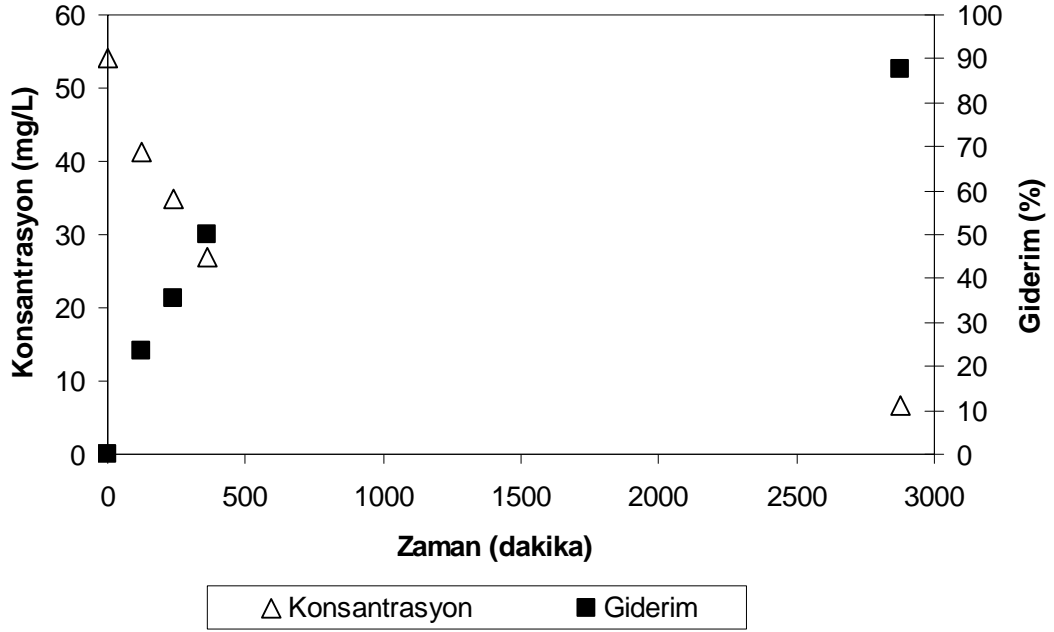
$AlPO_4$ çamurunun Crimson boyarmadde giderimi yüksek adsorpsiyon verimleri ile gerçekleşmiş ve boyanın pratik olarak tamamının giderimi mümkün olmuştur. Burada katı madde miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde daha önceki

değerlendirmelere paralel olarak katı madde miktarı ile birlikte pH değerinde etkili olduğu sonucuna varılmaktadır. Katı madde miktarının 1.2 g/L'den 2.4 g/L'ye çıkarılması halinde verim %74'ten %94'e yükselmiştir. Ancak bu yükselme sırasında pH değerinde izoelektrik nokta pH değerinin altında bir değer (4.0-4.5) arasında kaldığı dikkati çekmektedir. Katı madde miktarının daha da yükselmesiyle yine aynı pH değerleri elde edilmiş ve adsorpsiyon değeri pratik olarak değişmemiştir. Diğer taraftan 2.4 g/L katı madde ile çalışılan ama bu sefer başlangıç pH değerinin 5.5 seçildiği deneyde ise yine aynı giderme verimi gözlemlenmiştir. Bu durum yukarıda yapılan yorumundan da görüldüğü üzere pH değerinin adsorpsiyon üzerine güçlü etkisinin olduğunu pekiştirmektedir. Olayın bir de süre açısından yorumunu yapmak üzere adsorban dozajı 2.4 g/L, başlangıç pH 9.0 ve kontrolsüz olarak yürütülen deneyde ise sürenin 1 günden 2 güne çıkarılmasıyla ciddi değişim olmadığı gözlemlenmiştir. RB5 ile Crimson boyarmaddelerinin giderim verimleri karşılaştırıldığında RB5'te adsorpsiyon düzeyi düşük olmasına karşın pH değişimi, süre ve katı madde miktarı açısından benzer değişimlerin olduğu söylenebilmektedir.

Yellow boyarmaddesinin gideriminde $AlPO_4$ ile çeşitli adsorban dozajlarında (1.2 g/L, 2.4 g/L ve 4.8 g/L) çalışılmıştır. Başlangıç pH 9.0; 5.5 ve pH kontrolsüz olarak çalışmalar yürütülmüştür. Yürütülen deneysel çalışmalar Çizelge 4.16, Çizelge 4.17, Çizelge 4.18, Çizelge 4.19, Çizelge 4.20'de giderim verimleri Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24'de sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 4.16: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	54.0	9.0	54.0	-
120	54.0	7.7	41.3	54.0
240	54.0	7.6	34.9	41.3
360	54.0	7.3	26.9	34.9
2880	54.0	5.1	6.6	26.9

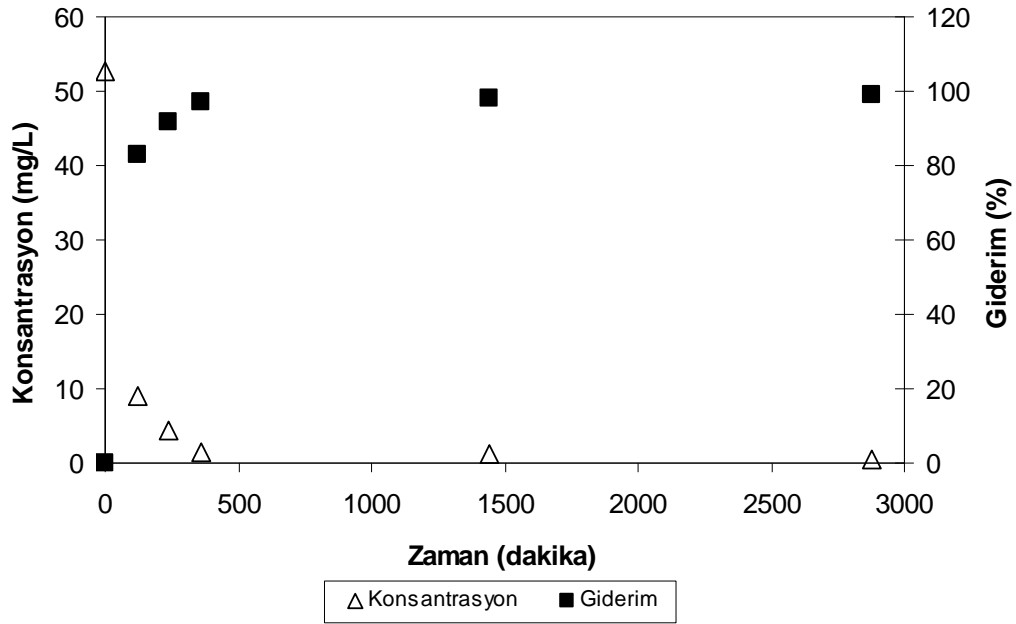


Şekil 4.20: Yellow boyarmaddesinin AlPO₄ ile giderimi (AlPO₄:1.2 g/L, pH₀: 9.0, pH kontrolsüz).

Çizelge 4.16'dan da görüldüğü üzere adsorban dozajı 1.2 g/L ve başlangıç pH 9.0, pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin zamanla düzgün bir şekilde arttığı belirlenmiştir. pH değişimlerinin 120. dakikadan itibaren düştüğü ve 360. dakika sonuna kadar 7.5-8.0 arasında kaldığı belirlenmiştir. AlPO₄ ile yürütülen çalışmalarda 48 saatin sonunda Yellow boyarmaddesi için iyi bir giderim verimi (%88) elde edilmiştir.

Çizelge 4.17: Yellow boyarmaddesinin AlPO₄ ile giderimi (AlPO₄:2.4 g/L, pH₀: 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	52.8	9.0	52.8	-
120	52.8	6.5	8.9	83
240	52.8	6.3	4.3	92
360	52.8	6.3	1.6	97
1440	52.8	6.2	1.1	98
2880	52.8	6.3	0.5	99

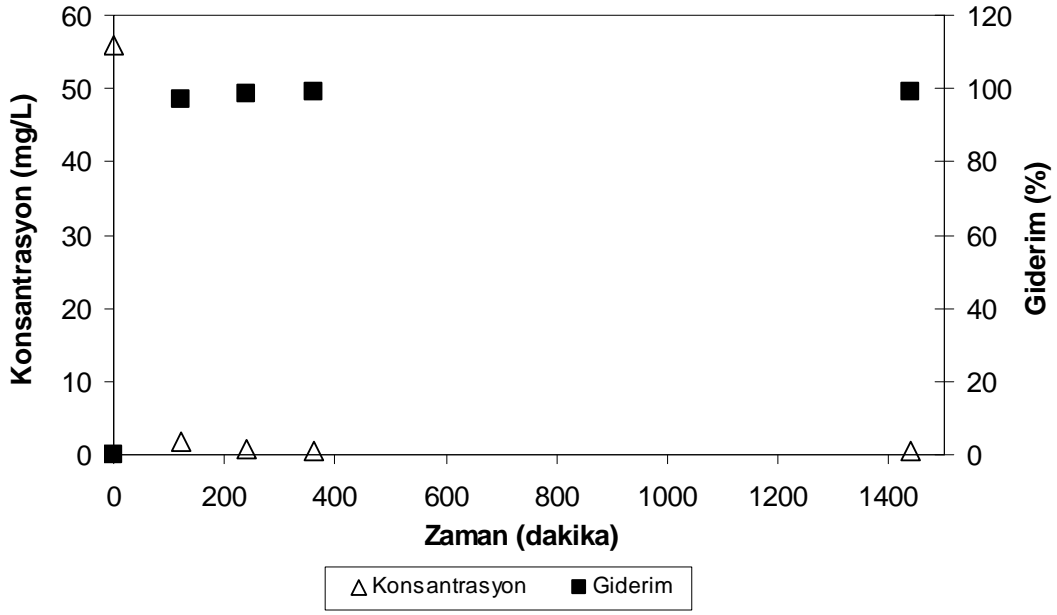


Şekil 4.21: Yellow boyarmaddesinin AlPO_4 ile giderimi (AlPO_4 :2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Çizelge 4.17'den de görüldüğü üzere adsorban dozajı 2.4 g/L ve başlangıç pH 9.0, pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin zamanla düzgün bir şekilde arttığı 240. dakikada %90'ların üzerine çıktığı belirlenmiştir. 48 saat sonunda giderim veriminin %99 gibi oldukça yüksek bir değere ulaştığı tespit edilmiştir (Şekil 4.21). pH değerinin 120. dakikadan itibaren düştüğü ve 48 saat sonuna kadar 6.0-6.5 civarında kaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak AlPO_4 ile yürütülen çalışmalarda 48 saatin sonunda Yellow boyarmaddesi çok iyi bir giderim verimi (%99) sağlandığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.18: Yellow boyarmaddesinin AlPO_4 ile giderimi (AlPO_4 :2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	56.0	9.0	56.0	-
120	56.0	4.4	1.7	97
240	56.0	4.3	0.8	99
360	56.0	4.4	0.4	99
1440	56.0	4.5	0.4	99

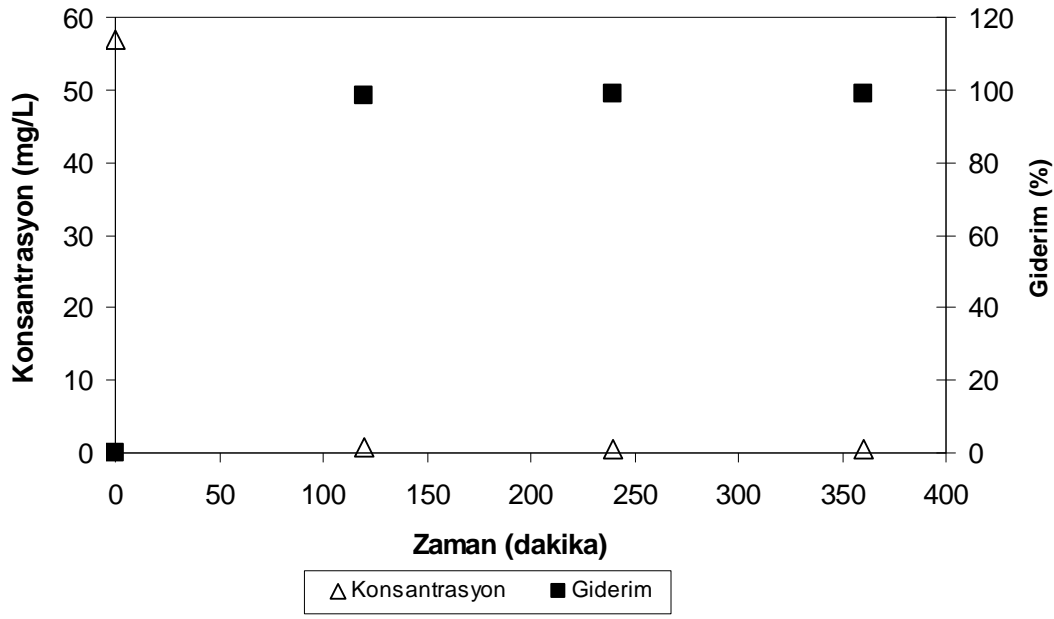


Şekil 4.22: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Adsorban dozajı 2.4 g/L, aşlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında Yellow boyarmaddesi için giderim veriminin hızlı bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Bu artışın ilk 120 dakika içerisinde oldukça yüksek olduğu ve 240. dakikadan sonra boyarmaddenin pratik olarak tamamen giderildiği tespit edilmiştir. pH değerinin 120. dakikadan itibaren düştüğü ve 24 saat sonuna kadar 4.0-4.5 civarında kaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak $AlPO_4$ ile yürütülen çalışmalarda Yellow boyarmaddesi için kısa bir sürede (240 dakika) iyi bir giderim verimi (%99) sağlandığı gözlenmiştir (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.19: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:4.8 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	57.0	9.0	57.0	-
120	57.0	4.2	0.9	98
240	57.0	4.2	0.6	99
360	57.0	4.2	0.5	99
1440	57.0	4.5	0.4	99

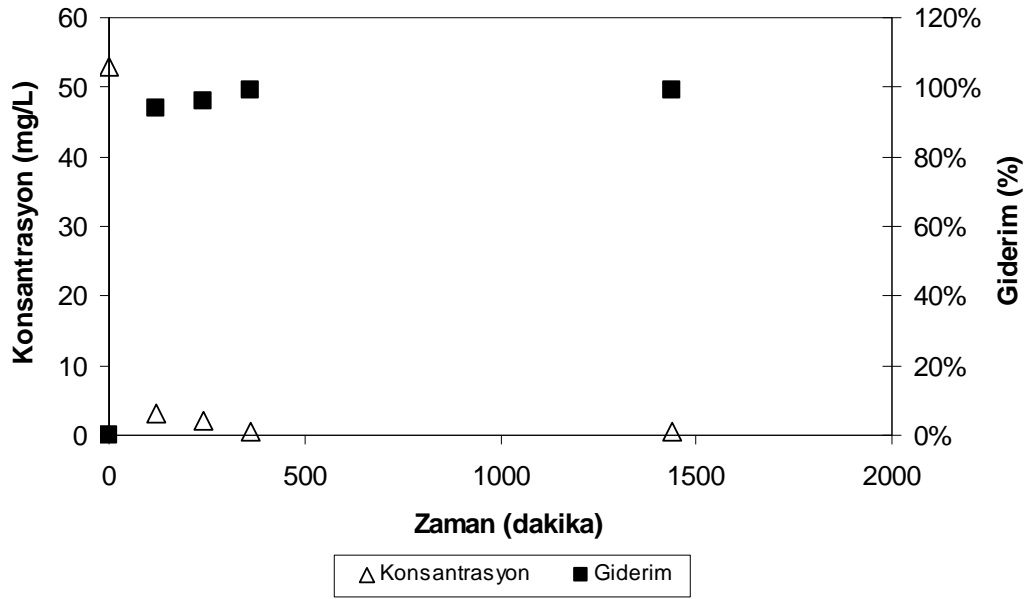


Şekil 4.23: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:4.8 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Çizelge 4.19'dan da görüldüğü üzere adsorban dozajı 4.8 g/L, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında ise boyarmadde gideriminin yine çok hızlı şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Boyarmadde ilk 120 dakika içerisinde neredeyse tamamen giderilmiştir. pH değerlerinin deneyin başlangıcından itibaren düştüğü ve 24 saat sonuna kadar 4.0-4.5 civarında bir değerde kaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.20: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 5.5, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	53.0	5.5	53.0	-
120	53.0	4.5	3.2	94
240	53.0	5.3	2.0	96
360	53.0	5.0	0.5	99
1440	53.0	5.0	0.4	99



Şekil 4.24: Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile giderimi ($AlPO_4$:2.4 g/L, pH_0 : 5.5, pH kontrolsüz).

Adsorban dozajı 2.4 g/L, başlangıç pH 5.5 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin Yellow boyarmaddesi için 120. dakikadan itibaren hızlı bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Daha önceki deneylerde olduğu gibi oldukça kısa sürede yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. pH değerinin 120. dakikada 4.5'a düştüğü ve bu ani düşüşün deneysel hatadan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. 24 saat sonuna kadar pH değerinin 5.0-5.5 arasında kaldığı belirlenmiştir (Çizelge 4.20). Sonuç olarak $AlPO_4$ ile yürütülen çalışmalarda Yellow boyarmaddesi için kısa bir sürede çok iyi bir giderim verimi sağlandığı söylenebilir.

Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ tarafından yüksek düzeyde adsorbe edilerek giderildiği yapılan deney sonuçlarından görülmektedir. Hemen her deneyde pratik olarak Yellow boyarmaddesi tamamen giderilmiştir. Katı madde miktarıyla birlikte pH değerinin yine adsorpsiyonda önem taşıdığı ve izoelektrik nokta pH değeri civarında veya onun altında kalan deneylerde yüksek düzeyde adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmüştür. 360 dakikalık sürede 1.2 g/L katı madde miktarı ile çalışılması halinde %50 düzeyindeki düşük giderimin ise daha çok bu noktadaki izoelektrik pH noktası (5.0-6.0) üzerinde olan 7.3 değerinde olan pH ile ilgili olduğu söylenebilmektedir (Wittayanukulluk ve diğ., 2004). Yapılan deneysel çalışmalarda Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile gideriminde pH değişimlerinin süreden çok daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Deneylerde 120 dakika üzerine çıkıldığında yine

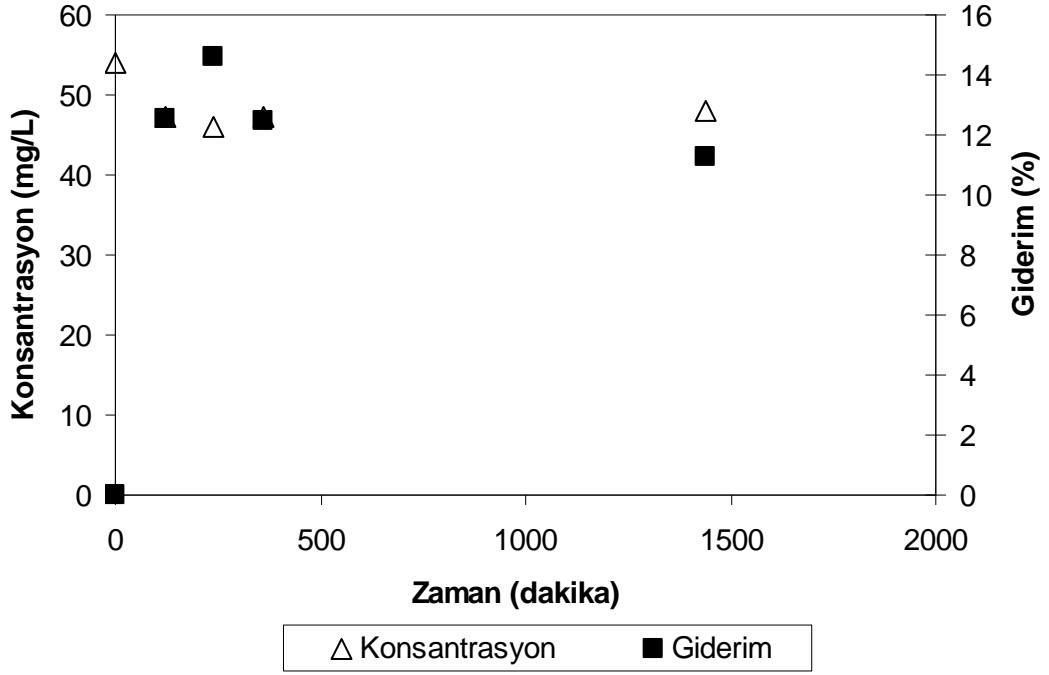
giderim verimlerinin süreden çok pH düşmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu çerçevede Yellow ve Crimson boyarmaddelerinin giderimleri karşılaştırıldığında Yellow boyarmaddesinin Crimson'a göre biraz daha kolay adsorplanmakla birlikte adsorpsiyon karakteristiklerinin Crimsonla paralellik gösterdiğini söylemek mümkündür.

4.3.4 Demir Fosfat Çamurlarının Kullanılması Sonucu Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

FePO₄ çamuru ile RB5, Procion Crimson ve Yellow boyarmaddelerinin adsorpsiyonu 1.2 g/L adsorban dozajında çalışılmış, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak yapılan çalışmalarda boyarmadde giderim verimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21, Çizelge 4.22, Çizelge 4.23 ve Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27'de sırasıyla verilmiştir

Çizelge 4.21: RB5 boyarmaddesinin FePO₄ ile giderimi (FePO₄:1.2 g/L, pH₀: 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	54.0	9.0	54.0	-
120	54.0	6.6	47.2	13
240	54.0	6.6	46.1	15
360	54.0	7.0	47.2	12
1440	54.0	-	47.9	11



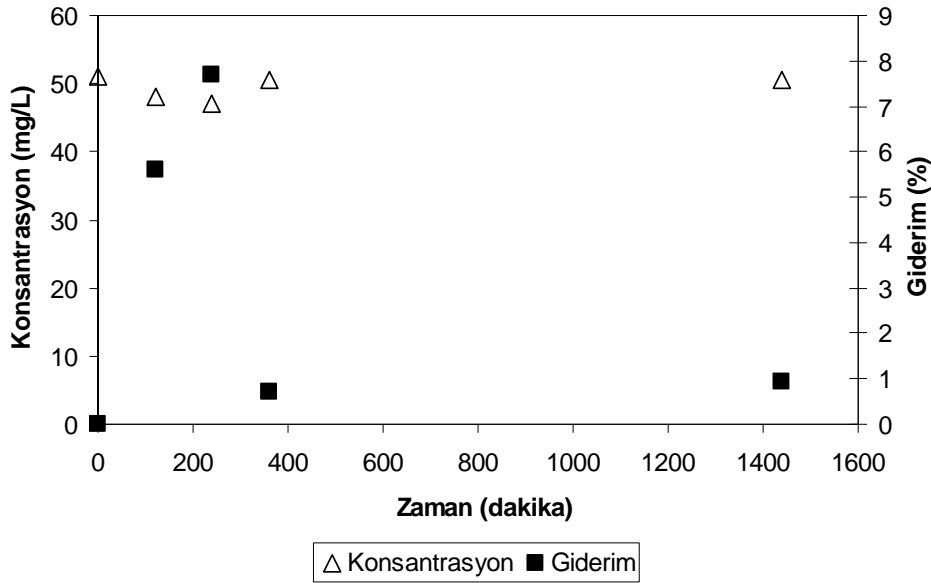
Şekil 4.25: RB5 boyarmaddesinin FePO₄ ile giderimi (FePO₄:1.2 g/L, pH₀: 9.0, pH kontrolsüz).

Şekil 4.25’den de görüldüğü üzere adsorban dozajı 1.2 g/L, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin zamana karşı düzensiz bir durum sergilediği belirlenmiştir. Bu durumun çevresel etkilerin sistemimizde daha etkin olan fiziksel adsorpsiyonu etkilemesi sonucunda gerçekleştiği söylenebilir. pH değişimlerinin 120. dakikadan itibaren 6.5-7.0 değerleri arasında seyrettiği belirlenmiştir (Çizelge 4.21). FePO₄ ile yürütülen çalışmalarda RB5 boyarmaddesinin gideriminde düşük verim elde edilmiştir.

Procion Crimson boyarmaddesinin FePO₄ ile gideriminde 1.2 g/L adsorban dozajında çalışılmıştır. Çalışma, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olacak şekilde yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.22’de, giderim verimi ise Şekil 4.26’da verilmiştir.

Çizelge 4.22: Procion Crimson boyarmaddesinin FePO_4 ile giderimi (FePO_4 :1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	51.0	9.0	51.0	-
120	51.0	6.6	48.1	6
240	51.0	6.6	47.1	8
360	51.0	7.6	50.6	1
1440	51.0	7.6	50.5	1



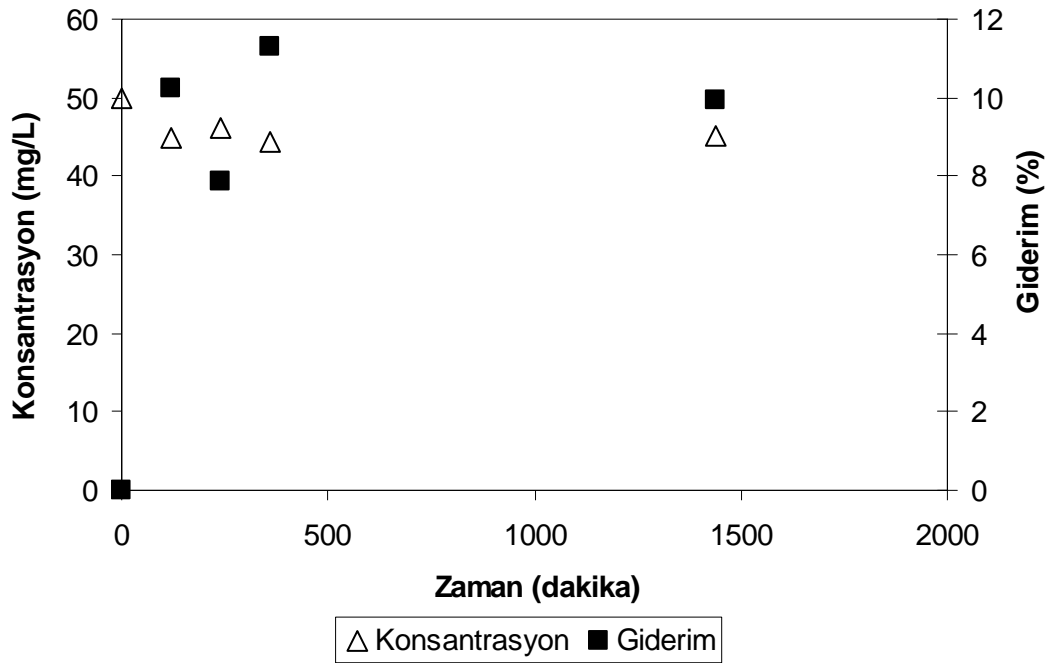
Şekil 4.26: Procion Crimson boyarmaddesinin FePO_4 ile giderimi (FePO_4 :1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Çizelge 4.22'den de görüldüğü üzere adsorban dozajı 1.2 g/L, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin zamana karşı düzensiz bir durum sergilediği belirlenmiş ve 24 saatin sonunda %1 gibi ihmal edilebilir bir seviyede kalmıştır. pH değerlerinin 120. dakikadan itibaren düştüğü ve 24 saat sonuna kadar 6.6-7.6 seviyelerde kaldığı belirlenmiştir.

Yellow HE4R boyarmaddesinin gideriminde FePO_4 ile 1.2 g/L adsorban dozajında çalışılmıştır. Deneysel çalışma başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olacak şekilde yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.23'de ve Şekil 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.23: Yellow HE4R boyarmaddesinin FePO_4 ile giderimi (FePO_4 :1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	50.0	9.0	50.0	-
120	50.0	8.1	44.9	10
240	50.0	7.7	46.1	8
360	50.0	7.6	44.4	11
1440	50.0	7.5	45.1	10



Şekil 4.27: Yellow HE4R boyarmaddesinin FePO_4 ile giderimi (FePO_4 :1.2 g/L, pH_0 : 9.0, pH kontrolsüz).

Çizelge 4.23'den de görüldüğü üzere adsorban dozajı 1.2 g/L, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin zamana karşı yine diğer çalışmalarda olduğu gibi düzensiz olduğu gözlemlenmiştir. pH değerinin 120. dakikadan itibaren düşmeye başladığı ve 24 saat sonuna kadar ortalama 7.5 civarında bir değerde kaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak FePO_4 ile yürütülen çalışmalarda Yellow boyarmaddesinin gideriminde düşük bir verim (%10) elde edilmiştir.

FePO_4 için yapılan deneysel çalışmalar incelendiğinde her bir boyarmadde için 1.2 g/L adsorban dozajında başlangıç pH 9.0, pH kontrolsüz çalışıldığında giderim verimlerinin çok düşük kaldığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon karakteristiği olarak

FePO₄, AlPO₄ ile karşılaştırıldığında benzer bir karakter gösterdiği ve zamandan çok pH değişiminin adsorpsiyonda etkin olduğu söylenebilir. FePO₄ izoelektrik noktası 8.5 olarak verilmiştir (Sperlich, 2008). Deneysel çalışmalarda adsorpsiyon sürelerinin sonunda özellikle de 120 dakikadan sonra elde edilen pH değerleri izoelektrik nokta pH değerinin (8.5) altındadır. 8.5 altındaki pH değerleri FePO₄ çözünürlüğünde altında olduğundan işletme açısından uygun durumu temsil etmektedir. Ancak bütün bu olumlu koşullara karşın çalışılan her üç boyarmadde içinde adsorpsiyon verimlerinin çok sınırlı olması renk gideriminde FePO₄ katısının uygun olmadığı sonucuna yol açmaktadır.

4.3.5 Kalsiyum Fosfat, Kalsiyum Karbonat, Kalsiyum Sülfat Çamurlarının Kullanılması Sonucu Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

Kalsiyum Fosfat, Kalsiyum Hidrokso Apatit, Kalsiyum Sülfat çamurları ile yürütülen deneyler, Reactive Black 5, Procion Crimson, Yellow HE4R boyarmaddeleri için aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 4.24: RB5 boyarmaddesinin Ca₅(PO₄)OH ile giderimi (Ca₅(PO₄)OH:4.8 g/L, pH₀: pH 8.5-9.0, pH kontrollü).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	54.9	8.5	54.9	-
120	54.9	6.9	50.7	8
240	54.9	7.6	50.3	8
360	54.9	7.8	49.1	11
1440	54.9	7.8	52.8	4

Çizelge 4.25: Procion Crimson boyarmaddesinin Ca₅(PO₄)OH ile giderimi (Ca₅(PO₄)OH:4.8 g/L, pH₀: pH 8.5-9.0, pH kontrollü).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	54.3	8.5	54.3	-
120	54.3	7.0	45.4	16
240	54.3	7.6	49.0	10
360	54.3	8.0	47.8	12
1440	54.3	7.6	49.4	9

Çizelge 4.26: Yellow HE4R boyarmaddesinin $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$ ile giderimi ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$:4.8 g/L, pH_0 : pH 8.5-9.0, pH kontrollü).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	54.3	8.5	48.5	-
120	54.3	7.1	34.3	29
240	54.3	7.8	40.3	17
360	54.3	8.0	38.1	22
1440	54.3	8.1	40.8	16

Çizelge 4.24, Çizelge 4.25 ve Çizelge 4.26'dan da görüldüğü üzere $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$ çamurunun adsorban olarak kullanılması ile adsorban dozajı 4.8 g/L, başlangıç pH 8.5-9.0, pH kontrollü çalışılması sonucunda her üç boyarmadde için düzensiz giderim verimleri elde edildiği belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda 24 saat sonunda giderim verimlerinin RB5 için %4, Procion Crimson için %9, Yellow HE4R için %16 olduğu tespit edilmiştir. pH değişimlerinin ise yine her üç boyar madde için 24 saat boyunca 7.0 ile 8.5 arasında değerler aldığı gözlemlenmiştir. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$ adsorbanının izoelektrik nokta pH değerinin 4.0-7.2 arasında değiştiği belirtilmiştir. (Jiang ve diğ., 2004). Diğer bir kaynakta ise sentetik hidrokso apatit için izoelektrik noktanın pH 7.0'de doğal apatit için pH 5.6'da olduğu belirtilmiştir. (Dwarika ve diğ., 1984). Yürütülen deney koşullarında çalışma pH değeri verilen izoelektrik nokta değerlerinin sürekli üzerinde kalmaktadır. Ancak bu değerlere olabildiğince yakındır. Bu pH değerinin seçilmesinin nedeni izoelektrik noktaya yaklaşım gösterirken hidrokso apatitin çözünürlüğünü minimize etmektir. pH 5.0 değerinde çalışılması halinde hidrokso apatitin çözünürlüğü artacak ve adsorpsiyon yapılan çözeltiye önemli ölçüde fosfat geçişi olacaktır. Deneysel çalışmalarda kullanılan pH değerinde yüzey yüklerinin büyük oranda negatife dönmesi nedeniyle yürütülen adsorpsiyon çalışmasından alınan verimler düşüktür. Bu çerçevede $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$ 'in reaktif boyalardan kaynaklanan rengin giderimi için uygun olmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.27: RB5 boyarmaddesinin CaCO₃ çamuru ile giderimi
(CaCO₃:2.4 g/L, pH₀: 10.5, pH kontrollü).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	57.8	10.5	57.8	-
120	57.8	9.2	55.7	4
240	57.8	9.1	55.2	5
360	57.8	9.7	55.6	4

Çizelge 4.28: Procion Crimson boyarmaddesinin CaCO₃ çamuru ile giderimi
(CaCO₃:2.4 g/L, pH₀: 10.5, pH kontrollü).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	64.5	10.5	64.5	-
120	64.5	9.4	58.3	10
240	64.5	9.6	61.2	5
360	64.5	9.9	58.5	9

Çizelge 4.29: Yellow HE4R boyarmaddesinin CaCO₃ çamuru ile giderimi
(CaCO₃:2.4 g/L, pH₀: 10.5, pH kontrollü).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	52.5	10.5	52.5	-
120	52.5	9.6	49.3	6
240	52.5	9.5	46.5	11
360	52.5	9.7	47.2	10

CaCO₃ çamurunun adsorban olarak kullanılması ile çalışma koşullarının 2.4 g/L adsorban dozajının seçilmesiyle, başlangıç pH 10.5 ve pH kontrollü olacak şekilde yürütülen deneylerde Reactive Black 5 (RB5), Crimson, Yellow boyarmaddeleri için giderim verimlerinin 24 saatin sonunda sırasıyla %4, %9 ve % 10 olduğu belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda pH değerlerinin ise her üç boyarmadde için 9.0-10.5 arasında seyrettiği tespit edilmiştir. CaCO₃ için izoelektrik nokta pH değeri 8.4 olarak verilmektedir. (Song ve diğ., 1998). Çalışma pH değeri CaCO₃ katısının çözünmesinin önüne geçmek amacıyla izoelektrik nokta pH değerinin üzerinde

tutulmuştur. Ancak bu durumda CaCO₃ katısı çözünmezken giderim verimleri düşük değerlerde kalmıştır (Çizelge 4.27, Çizelge 4.28 ve Çizelge 4.29).

Çizelge 4.30: Procion Crimson boyarmaddesinin CaSO₄ çamuru ile giderimi (CaSO₄:4.8 g/L, pH₀:7.0, pH kontrollü).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	57.2	7.0	57.2	-
120	57.2	7.0	42.6	25
240	57.2	7.1	47.0	18
360	57.2	7.5	56.1	2
1440	57.2	7.5	48.9	14
2880	57.2	7.5	46.7	18

Çizelge 4.31: Yellow HE4R boyarmaddesinin CaSO₄ çamuru ile giderimi (CaSO₄:4.8 g/L, pH₀:7.0, pH kontrollü).

Süre (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası		
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)
0	46.5	7.0	46.5	-
120	46.5	7.1	40.4	13
240	46.5	7.3	39.1	16
360	46.5	7.5	40.2	14
1440	46.5	7.5	40.4	13
2880	46.5	7.3	37.8	19

CaSO₄ çamurunun adsorban olarak kullanılması Procion Crimson için ve Yellow HE4R boyarmaddelerinin giderim verimleri Çizelge 4.30 ve Çizelge 4.31'de verilmiştir. Adsorban dozajı 4.8 g/L, başlangıç pH 7.0, pH kontrollü olarak seçilmesi ile yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda 24 saat boyunca her iki boyarmadde için düzensiz giderim verimleri elde edildiği belirlenmiştir. 24 saat sonunda giderim verimlerinin Procion Crimson için %18, Yellow HE4R için %19 olduğu tespit edilmiştir. pH değişimlerinin ise yine her iki boyarmadde için 24 saat boyunca 7.0 ile 8.5 arasında değerler aldığı gözlemlenmiştir.

Ca₅(PO₄)OH, CaCO₃, CaSO₄ çamurlarının adsorban olarak boyarmadde giderimlerinde kullanılması sonucu oldukça düşük giderim verimlerinin elde edildiği

yapılan deneysel çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir. Tüm kalsiyum çamurlarında düzensiz bir boyarmadde giderimi gerçekleştiği gözlerden kaçmamaktadır. Bu durumunun katı faz özellikleri ve sistemin çevresel koşullardan etkilenmesi dolayısıyla gerçekleşebileceği söylenebilmektedir. Sonuç olarak kalsiyum çamurlarının boyarmadde gideriminde iyi bir adsorban olamayacağı çalışmalar sonucunda belirlenmiştir.

4.3.6 Çelik Elektrodların Kullanıldığı Elektrokoagülasyon Çamurları ile Yürütülen Deneysel Çalışmalar

Elektrolit olarak 1500 mg/L NaCl kullanılarak 22.5 mA/cm² (5A) akım yoğunluğunda yürütülen elektrokoagülasyon (EK) uygulamasında 10 ile 90 dakika arasında değişen sürelerde elektrokoagülatörden alınan çamurların adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon denemelerinde elde edilen RB5 çıkış konsantrasyonları Çizelge 4.32’de verilmiştir.

Çizelge 4.32: RB5 boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm²).

EK Süresi (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası			
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)	Adsorban* (g/100 mL)
10	42	10.4	17.8	58	0.019
20	42	10.8	6.6	84	0.074
30	42	10.8	3.8	91	0.101
60	42	9.6	1.5	96	0.181
90	42	10.6	2.2	95	0.210

*AKM cinsinden kuru ağırlık

Çizelge 4.32’den de görüldüğü üzere adsorban miktarı 1 g/L’nin üzerine çıktığı denemelerde % 90’nın üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir. Adsorban miktarının 1g/L’nin altında kaldığı durumlarda ise azalan adsorban miktarıyla adsorpsiyon veriminde belirgin düşüşler meydana gelmiştir. Bu uygulamada EK prosesi belirli zaman dilimlerinde alınan çamurlar süzme işlemine tabi tutulmadan su içeriği ile birlikte 50 mL lik porsiyonlar halinde doğrudan adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Söz konusu EK çamurlarının filtrasyon ve kurutma işlemlerine tabi tutulmamasının nedeni ise bu çamurların EK uygulaması esnasında gerçekleşen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları çerçevesinde modifiye olan yüzey

özelliklerinin filtrasyon uygulaması ile değişime uğrayıp adsorpsiyon kapasitelerindeki önemli azalmalardır. Proses verimlerinde bu düşüşler yapılan ön denemelerde tespit edildiği için bu çalışma kapsamında EK çamurlarıyla yürütülen adsorpsiyon deneylerinde çamur sulu çözelti olarak hiçbir filtrasyon işlemine tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. Sulu çözeltinin bünyesinde bulunan bileşenlerin diğer bir ifadeyle klorür ve proses esnasında oluşma ihtimali bulunan klorun boyarmadde giderimi üzerine etkisini belirlemek üzere daha yüksek NaCl konsantrasyonunda (3000 mg/L) ve 45 mA/cm² akım yoğunluğunda EK prosesi gerçekleştirilmiş ve bu uygulamanın 10. dakikasında alınan çamurlar yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi EK uygulamasında 10. dakikada çözeltide ulaşılan pH olan 10 da gerçekleştirilmiştir. Diğer bir ifadeyle yıkama işlemi pH'sı 10 olan seyreltik NaOH çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Yıkama işlemli ve işlemsiz çamur kullanılarak yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.33'te verilmiştir. Çizelge 4.33'ten de görüldüğü üzere yıkama işlemi proses verimi üzerinde olumsuz rol oynamamış ve giderme veriminde belirgin bir azalma meydana gelmiştir.

Çizelge 4.33: RB5 boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 3000 mg/L NaCl, 45 mA/cm²).

EK Süresi (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası			
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)	Adsorban* (g/100 mL)
10	48	9.8	4.0	92	0.064
10**	48	9.5	57.7	40	0.044
30	48	9.6	1.3	97	0.208

*AKM cinsinden kuru ağırlık **pH' sı 10 olan distile su ile yıkanmış çamur

EK uygulaması esnasında üretilen çamurun yukarıda da değinildiği üzere proseste gerçekleşen oksidasyon redüksiyon reaksiyonları çerçevesinde yüzeyinin modifiye olup olmadığı iki farklı deney ile tahkik edilmiştir. Bu deneylerden ilki sonuçları Çizelge 4.34'de verilen koagülasyon-flokülasyon uygulamasıdır. Bu uygulamada Çizelge 4.33'de 30 dakika EK uygulaması sonunda elde edilen çamur miktarına eşdeğer Fe(OH)₃ oluşturacak FeCl₃ dozağı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi koagülasyon-flokülasyon uygulaması ile taze oluşturulmuş Fe(OH)₃ flokları ile RB5 giderimi %14 ile sınırlı kalmıştır. Bu çerçevede gerçekleştirilen

diğer bir çalışma da adsorpsiyon deneyidir. Bu deneyde yine EK uygulamasının 30. dakikasında üretilen çamura eşdeğer miktarda $Fe(OH)_3$ oluşturacak dozajda $FeCl_3$ distile suya ilave edilmiş, pH 9.6'ya ayarlanarak koagülasyon-flokülasyon prosesine tabi tutulmuş ve oluşan floklar filtrasyon işlemi ile ayrılmıştır. Bu floklar daha sonra adsorpsiyon deneyinde kullanılmıştır. Söz konusu bu adsorpsiyon denemesinde sadece % 2'lik bir giderme elde edilmiştir.

Çizelge 4.34: Koagülasyon-flokülasyon ve taze oluşturulmuş $Fe(OH)_3$ ile adsorpsiyon deneyleri.

	Giriş Konsantrasyon (mg/L)	Çıkış Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	pH*	$Fe(OH)_3$ miktarı (g/100mL)
Koagülasyon	56	48	14	8.8	0.1730
Adsorpsiyon**	56	55	2	8.5	0.1621

* Uygulama sonunda ulaşılan

** Koagülasyon çamuru ile

Yukarıda tanımlanan iki denemeden elde edilen sonuçlar EK uygulaması esnasında taze oluşturulan $Fe(OH)_3$ floklarının yüzeylerinin modifiye olduğu görüşünü doğrulamaktadır. $Fe(OH)_3$ katı fazının izoelektrik noktası pH 8.5 olarak verilmektedir (Druschel, 2005). pH 8.5'in altında $Fe(OH)_3$ floklarının yüzey yükü pozitiftir. pH 8.5'un üzerinde ise bu floklar negatif yüklenmektedir. Reaktif boyarmaddelerin negatif olduğu düşünüldüğünde pH 8.5 üzerinde yürütülen adsorpsiyon uygulamalarının başarısız olması beklenmektedir. Bu görüş Çizelge 4.34'de verilen sonuçlar ile de doğrulanmaktadır. Ancak Çizelge 4.33'de 30 dakikalık EK çamuru ile pH 9.6'da yürütülen çalışmada bu görüşün aksine oldukça yüksek bir giderim verimi (%97) elde edilmiştir. Elde edilen bu yüksek verim ise EK uygulaması esnasında üretilen çamurun yüzey modifikasyonu ile izah edilebilmektedir. Bu yüzey modifikasyonu çözeltide oluşan pozitif yüklü demir hidrosokomplekslerinin $Fe(OH)_3$ flokları üzerinde yüzey kompleksi olarak bağlanması ve $Fe(OH)_3$ floklarının bu oluşumla tekrar pozitif yüklenmesi şeklinde izah edilebilmektedir.

Elektrolit cinsinin oluşan çamurun adsorban olarak kullanılabilirliği üzerine etkisini araştırmak amacıyla NaCl yerine elektrolit olarak 1500 mg/L NaF kullanılarak 22.5 mA/cm² akım yoğunluğunda bir EK uygulaması gerçekleştirilmiş ve bu uygulamanın farklı zaman aralıklarında oluşan çamurla RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyon ile giderimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.35'te verilmiştir. Çizelge

4.35'ten de görüleceği üzere elektrolit olarak NaF kullanılması durumunda EK uygulaması esnasında oluşan çamurların adsorpsiyon kapasitesi oldukça düşüktür ve adsorpsiyon kabiliyeti pH 10.9 ve üzerindeki pH değerlerinde oldukça azalmaktadır.

Çizelge 4.35: RB5 boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaF, 22.5 mA/cm²).

EK Süresi (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası			
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)	Adsorban* (g/100 mL)
10	48	10.2	38.1	21	0.038
20	48	10.3	35.0	27	0.040
30	48	10.3	37.9	21	0.047
60	48	10.9	45.6	5	0.084
90	48	11.0	44.2	8	0.143

*AKM cinsinden kuru ağırlık

Çelik elektrotlar kullanılarak 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda ve 22.5 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrokoagülasyon uygulamasının 10. ve 30. dakikasında oluşan çamurların adsorban olarak kullanıldığı deneylerde Procion Crimson boyarmaddesi için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.36'da verilmiştir. 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda ve 45 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülen elektrokoagülasyon uygulamasından elde edilen çamurlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deney sonuçları ise Çizelge 4.37 ve Çizelge 4.38'de görülmektedir.

Çizelge 4.36: Crimson boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm²).

EK Süresi (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası			
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)	Adsorban* (g/100 mL)
10	58	10.7	19.7	66	0.021
30	58	10.3	<1	100	0.099

*AKM cinsinden kuru ağırlık

Çizelge 4.37: Crimson boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 3000 mg/L NaCl, 45 mA/cm²).

EK Süresi (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası			
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)	Adsorban* (g/100 mL)
10	58	10.0	<1	100	0.078
30	58	10.4	<1	100	0.147

*AKM cinsinden kuru ağırlık

Çizelge 4.38: Crimson boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 3000 mg/L NaCl, 45 mA/cm²).

EK Süresi (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası			
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)	Adsorban* (g/100 mL)
10	58	9.5	<1	98	0.063
10**	58	9.7	21.0	64	0.043

*AKM cinsinden kuru ağırlık

** pH'sı 10 olan distile su ile yıkanmış çamur

Çizelge 4.36 ve Çizelge 4.37'de verilen sonuçlar incelendiğinde adsorban miktarı yaklaşık 800 mg/L nin üzerine çıkartıldığında Procion Crimson boyarmaddesinin tamamen giderildiği görülmektedir. Adsorpsiyon veriminin % 66 ile sınırlı kaldığı deneyde ise ortamda 200 mg/L adsorban bulunması nedeniyle düşük giderim elde edilmiştir. Oluşan elektrokoagülasyon çamurunun yıkama işlemine tabi tutulması bu boyarmadde giderimi üzerinde olumsuz rol oynamıştır (Çizelge 4.38).

Çizelge 4.38'de verilen ve yıkama işlemine tabi tutulmamış 10 dakikalık elektrokoagülasyon çamuru ile yürütülen adsorpsiyon deneyine paralel olarak gerçekleştirilen koagülasyon-flokülasyon ve taze oluşturulmuş koagülasyon çamuruyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.39'da verilmiştir.

Çizelge 4.39: Koagülasyon-flokülasyon ve taze oluşturulmuş Fe(OH)₃ ile adsorpsiyon deneyleri.

	Giriş Konsantrasyon (mg/L)	Çıkış Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	pH*	Fe(OH) ₃ miktarı (g/100mL)
Koagülasyon	60	53	12	8.0	0.0658
Adsorpsiyon**	60	54	10	8.7	0.0546

* Uygulama sonunda ulaşılan

**Koagülasyon çamuru ile

Çizelge 4.39'dan da görüldüğü gibi koagülasyon-flokülasyon uygulamasıyla % 12'lik koagülasyon çamuruyla yürütülen adsorpsiyon deneyinde de % 10'luk bir giderim elde edilmiştir. Bu sonuçlar da elektrokoagülasyon uygulaması esnasında üretilen çamurun yüzey modifikasyonu görüşünü desteklemektedir.

Yellow HE4R boyarmaddesinin 1500 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonunda ve 22.5 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesinden elde edilen çamurların adsorban olarak kullanımı ile yürütülen adsorpsiyon deneyi sonuçları Çizelge 4.40'da verilmiştir. Bu deneylerde adsorban dozajının 600 mg/L'nin altında kaldığı durumlarda % 80 civarında boyarmadde giderim verimleri elde edilmiştir. Adsorban dozajı 990 mg/L olduğu halde ise giderim verimi % 88'e yükselmiştir. Bu sonuçlardan hareketle Yellow HE4R boyarmaddesinin yukarıda tanımlanan koşullarda yürütülen elektrokoagülasyon prosesinden elde edilen çamurlar ile adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde adsorban miktarının etkili olduğu ve artan adsorban dozajı ile giderme veriminin arttığı söylenebilmektedir.

Çizelge 4.40: Yellow HE4R boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm²).

EK Süresi (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası			
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)	Adsorban* (g/100 mL)
10	54	10.0	11.0	80	0.034
20	54	10.3	9.0	83	0.056
30	54	10.2	6.5	88	0.099

*AKM cinsinden kuru ağırlık

Yukarıda sözü edilen adsorban dozajıyla proses verimindeki iyileşmeyi Çizelge 4.41'de verilen deney sonuçları da doğrulamaktadır. Söz konusu bu Çizelge 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda ve 45 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülen

elektrokoagülasyon prosesinde elde edilen çamurların adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneylerini kapsamaktadır. Çizelge 4.41'den de görüldüğü üzere artan adsorban miktarıyla Yellow HE4R'nin adsorpsiyon yöntemiyle giderim veriminde artış meydana gelmiştir.

Çizelge 4.41: Yellow HE4R boyarmaddesinin çelik elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 3000 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm²).

EK Süresi (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası			
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)	Adsorban* (g/100 mL)
10	54	10.2	5.2	90	0.066
30	54	9.7	3.4	94	0.117

*AKM cinsinden kuru ağırlık

Çizelge 4.41'de 30 dakikalık elektrokoagülasyon uygulaması sonunda elde edilen çamura eşdeğer Fe(OH)₃ oluşturmak üzere yürütülen koagülasyon-flokülasyon deneyi ve yine söz konusu elektrokoagülasyon çamuruna eşdeğer taze çöktürülmüş Fe(OH)₃ flokları kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.42'de görülmektedir. Bu deneylerde Yellow HE4R giderme verimleri % 18 ve % 13 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar da elektrokoagülasyon uygulamasıyla elde edilen çamurun yüzeyinin modifiye olduğunu ve böylece daha yüksek pH'larda pozitif yüklenerek adsorpsiyon ile etkin giderim sağladığını göstermektedir.

Çizelge 4.42: Koagülasyon-flokülasyon ve taze oluşturulmuş Fe(OH)₃ ile adsorpsiyon deneyi.

	Giriş Konsantrasyon (mg/L)	Çıkış Konsantrasyon (mg/L)	Giderim (%)	pH*	Fe(OH) ₃ miktarı (g/100mL)
Koagülasyon	56	46	18	8.5	0.1034
Adsorpsiyon	56	49	13	8.5	0.0966

* Uygulama sonunda ulaşılan

** Koagülasyon çamuru ile

4.3.7 Alüminyum Elektrolar İle Yürütülen Elektrokoagülasyon Çamurlarıyla Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Deneyleri

Alüminyum elektrotlar ile 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda ve 22.5 mA/cm² akım yoğunluğunda 2 saat süre ile işletilen EK prosesinde zamana bağlı olarak

çamur çekilmiş ve bu çamurlar RB5, Procion Crimson, Yellow HE4R boyarmaddelerinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Bu deneylerde de söz konusu EK çamurları çelik elektrotlar kullanılarak üretilenlere benzer şekilde alüminyum elektrotlar vasıtasıyla üretilen sulu çözeltiler halinde numunelere ilave edilmiştir. Çizelge 4.43'te RB5 boyarmaddesinin EK çamurlarının adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deney sonuçlarını kapsamaktadır.

Çizelge 4.43: RB5 boyarmaddesinin alüminyum elektrotların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm²).

EK Süresi (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası			
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)	Adsorban* (g/100 mL)
10	42	8.6	35.5	15	0.036
20	42	9.0	34.9	17	0.067
60	42	8.9	29.4	30	0.225
90	42	9.1	17.7	59	0.345
120	42	9.1	15.7	63	0.476

*AKM cinsinden kuru ağırlık

Çizelge 4.43 incelendiğinde artan adsorban dozajıyla RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderim veriminde artış olduğu görülmektedir. Bununla birlikte en yüksek adsorban dozajında (4760 mg/L) bile % 63'lük bir giderme verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar çelik elektrotlarla yürütülen deneylerden elde edilenlerle karşılaştırıldığında (Çizelge 4.32'de verilen) alüminyum elektrotların kullanımıyla üretilen EK çamurlarının RB5 boyarmaddesini adsorplama kapasitesinin oldukça düşük olduğu sonucuna varılmaktadır.

Procion Crimson boyarmaddesinin alüminyum elektrotlarla yürütülen EK prosesinden elde edilen çamurların adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.44'de verilmiştir.

Çizelge 4.44: Procion Crimson boyarmaddesinin alüminyum elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm²).

EK Süresi (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası			
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)	Adsorban* (g/100 mL)
10	64	8.5	17.3	73	0.041
20	64	8.8	7.6	88	0.063
30	64	8.5	2.7	96	0.106
60	64	8.8	<1	100	0.222
90	64	8.9	<1	100	0.360
120	64	9.1	<1	100	0.490

*AKM cinsinden kuru ağırlık

Çizelge 4.44'den de görüldüğü üzere 2220 mg/L'ye kadar artan adsorban dozajında Procion Crimson boyarmaddesinin giderim veriminde artış meydana gelmiş ve 2220 mg/L ve üzeri dozajlarda boyarmaddenin tamamı adsorplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar adsorban miktarının proses verimi üzerinde önemli bir rol oynadığını ve ortamda yeterli miktarda adsorban olması durumunda Procion Crimson boyarmaddesi tamamen giderilebileceğini göstermektedir.

Yellow HE4R boyarmaddesinin alüminyum elektrotlarla işletilen EK prosesinden elde edilen çamurların adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.45'te verilmiştir.

Çizelge 4.45: Yellow HE4R boyarmaddesinin alüminyum elektrodların kullanıldığı EK çamurları ile giderimi (EK işletme koşulları: 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm²).

EK Süresi (dk.)	Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası			
		pH	Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	Boyarmadde Giderimi (%)	Adsorban* (g/100 mL)
10	52	8.5	11.4	78	0.033
20	52	8.9	4.5	91	0.061
30	52	8.5	2.6	95	0.101
60	52	8.6	2.4	95	0.213
90	52	8.8	1.4	97	0.360
120	52	8.9	1.1	98	0.474

*AKM cinsinden kuru ağırlık

Bu çizelgede verilen sonuçların değerlendirilmesi yapıldığında, Yellow HE4R boyarmaddesinin alüminyum elektrotların kullanıldığı EK çamurları ile adsorpsiyonunda adsorban miktarının proses verimi üzerinde önem taşıdığı söylenebilmektedir. Adsorban dozajının 330 mg/L'den 610 mg/L'ye arttırıldığında giderme verimi % 78'den % 91'e yükselmiş olması bu görüşü desteklemektedir. Ancak bu etki 610 mg/L'nin üzerindeki adsorban dozajlarında daha az rol oynamaktadır. Adsorban miktarı 8 kat arttırıldığında (610 mg/L'den 4740 mg/L'ye) adsorpsiyonla giderme veriminde sadece %7'lik ilave bir verim elde edilmesi de bu görüşü doğrulamaktadır.

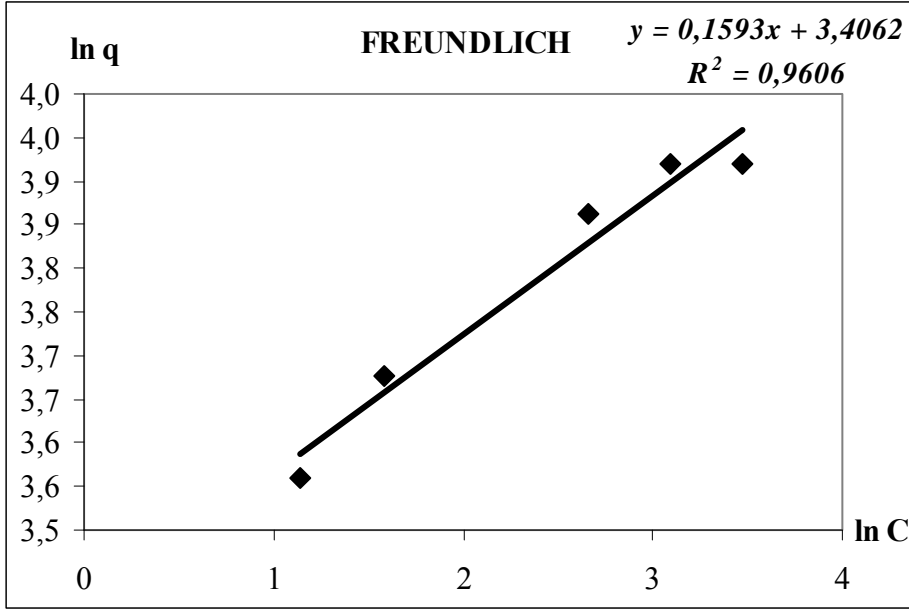
4.3.8 İzoterm Deney Sonuçları

4.3.8.1 AlPO₄ ile Yürütülen İzoterm Deneyleri

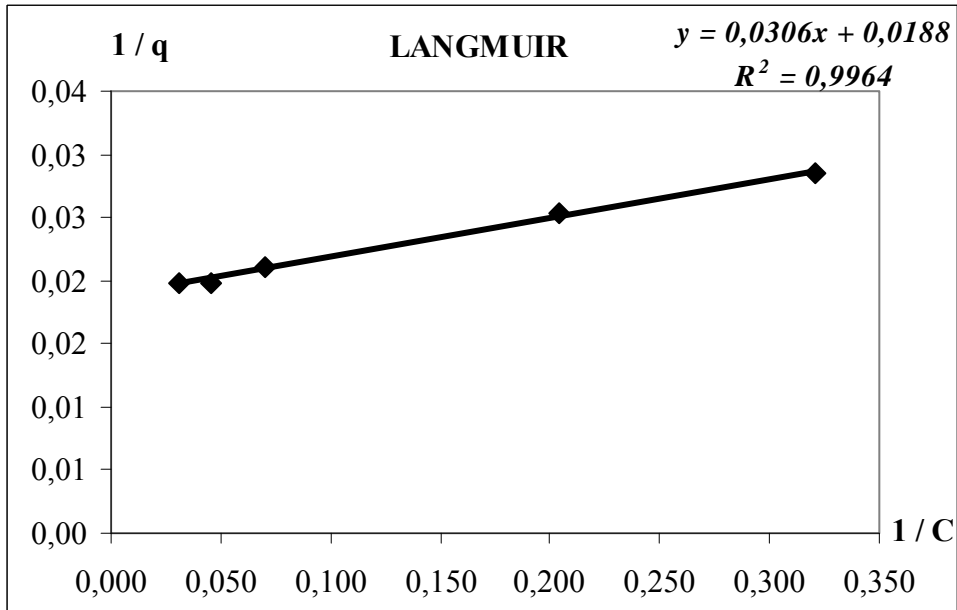
AlPO₄ çamurlarının boyarmadde adsorpsiyon özelliklerinin termodinamik açıdan incelenmesi için adsorpsiyon mekanizması ile başarılı sonuçlar elde edilen Procion Crimson ve Yellow HE4R boyarmaddeleriyle izoterm deneyleri yürütülmüştür. İzoterm deneylerinde adsorpsiyon işlemi 200 rpm'de, başlangıç pH 7 olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve deney süresince sıcaklık 25±1 °C'da arasında tutulmuştur. Deneysel çalışmada sistemin dengeye gelme süresinin belirlenmesi amacıyla yeterli olacak şekilde bekletilmiştir (24 saat). Elde edilen deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir (Çizelge 4.46 ve Çizelge 4.47).

Çizelge 4.46: Yellow HE4R İzoterm sonuçları.

C ₀	C	C ₀ - C	m	q = (C ₀ - C)*V / m	ln q	ln C	1 / q	1 / C
52.3	32.2	20.1	0.10	50.35	3.92	3.47	0.0199	0.0311
52.3	22.1	30.2	0.15	50.35	3.92	3.10	0.0199	0.0452
52.3	14.3	38.0	0.20	47.54	3.86	2.66	0.0210	0.0700
52.3	5.2	47.1	0.25	47.14	3.85	1.64	0.0212	0.1934
52.3	4.9	47.4	0.30	39.52	3.68	1.59	0.0253	0.2045
52.3	3.1	49.2	0.35	35.14	3.56	1.14	0.0285	0.3205
52.3	2.9	49.4	0.40	30.87	3.43	1.07	0.0324	0.3425



Şekil 4.28: Yellow HE4R boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.

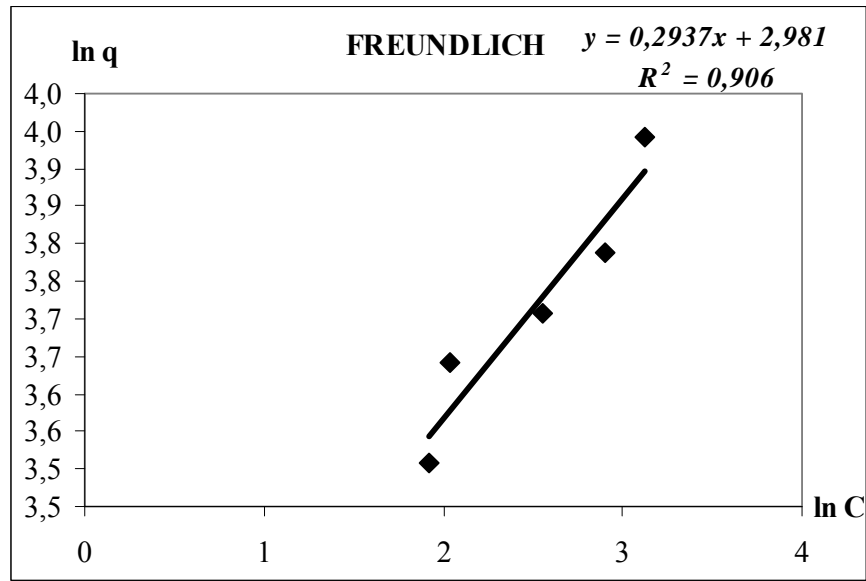


Şekil 4.29: Yellow HE4R boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.

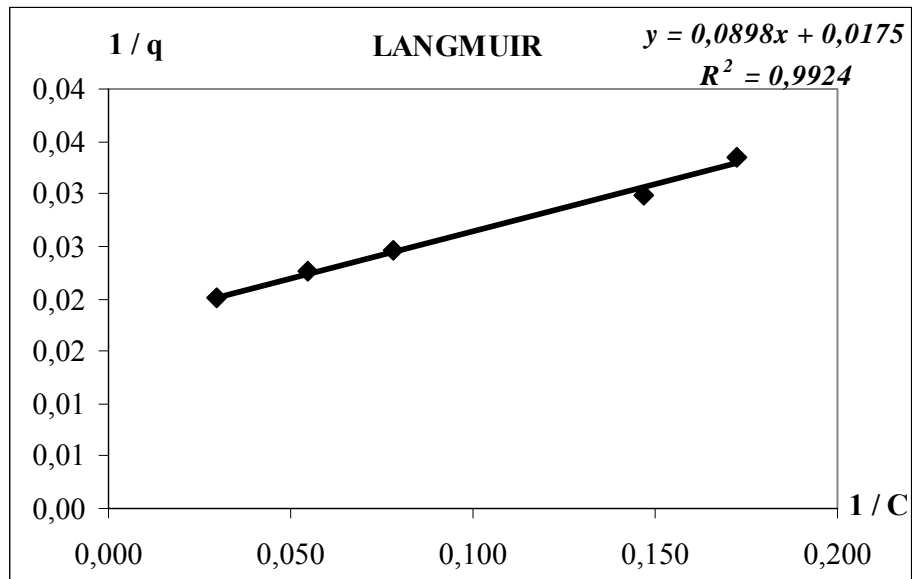
DeneySEL adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de uyduğu belirlenirken Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.28 ve Şekil 4.29).

Çizelge 4.47: Procion Crimson İzoterm sonuçları

C_0	C	$C_0 - C$	m	$q = (C_0 - C) \cdot V / m$	$\ln q$	$\ln C$	$1 / q$	$1 / C$
53.5	33.6	20.0	0.1	49.88	3.91	3.51	0.0201	0.0298
53.5	22.6	30.9	0.15	51.50	3.94	3.12	0.0194	0.0442
53.5	18.2	35.3	0.2	44.15	3.79	2.90	0.0227	0.0549
53.5	12.8	40.7	0.25	40.70	3.71	2.55	0.0246	0.0779
53.5	7.7	45.8	0.3	38.20	3.64	2.04	0.0262	0.1299
53.5	6.8	46.7	0.35	33.39	3.51	1.92	0.0300	0.1471
53.5	5.8	47.7	0.4	29.84	3.40	1.76	0.0335	0.1724



Şekil 4.30: Procion Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile adsorpsiyonu için Freundlinch İzotermi.



Şekil 4.31: Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ ile adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi

Procion Crimson boyarmaddesinin yine Yellow HE4R boyarmaddesi gibi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de uyduğu gözlemlenirken, Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir (şekil 4.30 ve şekil 4.31).

5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın amacı tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin neden olduğu rengin gideriminde, kimyasal arıtma prosesleri sonucu oluşan çamurların (kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat, alüminyum fosfat, demir fosfat çamurları, koagülan olarak kullanılan demir ve alüminyum tuzlarının hidroksit çamurları) adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Araştırmada kimyasal çöktürme prosesi işlemleri sonucu oluşan çeşitli arıtma çamurları yanında elektrokoagülasyon prosesinin uygulamasıyla oluşan çamurlardan da yararlanılmıştır. Ön deneysel çalışmalar sonucu elde edilen verilerden yararlanılarak en uygun adsorbanlar belirlenerek ve bu adsorbanlar için adsorpsiyon prosesinin tasarım ve işletmesine yönelik parametreler tayin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler sentetik olarak hazırlanmıştır. Boyarmaddeler deneysel çalışma öncesi hidroliz edilmiştir.

Bu doğrultuda planlanan deneysel çalışmalar sentetik olarak hazırlanan numuneler kullanılarak yürütülmüştür. Kullanılan reaktif boyarmaddeler Yellow HE4R, Procion Crimson, Reactive Black 5 (RB5)'tir. Yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda Yellow ve Procion Crimson boyarmaddelerinde çok iyi giderim verimleri elde edilmiş olmasına karşın RB5 boyarmaddesinde ise çoğunlukla düşük giderim verimleri elde edilmiştir.

Karakteristik işletme parametreleri ve reaksiyon koşullarının optimize edilmesi amacıyla öncelikle en uygun çamurunun seçimi yapılmış ve uygulamanın yürütüleceği pH, boyarmadde konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi için uygun aralıklar saptanmıştır.

Zn(CO)₃ ile çeşitli adsorban dozajlarında (1.48 g/L; 3.04 g/L), başlangıç pH 7.5 ve pH kontrolsüz olarak yapılan deney çalışmalarında RB5 boyarmaddesinin giderim verimlerinin %13 ve %14 gibi düşük değerlerde kaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca deneyler süresince pH değerlerinde büyük bir değişimin olmadığı ve 7.5-7.9 arasında kaldığı gözlemlenmiştir. Deneysel çalışmalar da izoelektrik nokta pH değerinin 8.3'ün yani katı faz yüzeyinin pozitif yüklü ve dolayısıyla negatif yüklü boya

anyonlarıyla kolay etkileşime girebilecek düzeydedir. pH değerinin daha da düşürülmesi bu yaklaşım çerçevesinde adsorpsiyon kapasitesinin arttırabilir, ancak bu durumda çözünen çinko konsantrasyonu önemli boyutlara varacağı için renk giderimi yapılırken ağır metal kirliliği yaratılmış olacaktır. Bu nedenle pH değerinin daha düşük düzeylerde olduğu koşullarda yapılacak olan adsorpsiyon anlamlı görülmemektedir. Sonuç olarak $Zn(CO)_3$ çamurunun adsorban olarak kullanılmasının RB5 boyarmaddesi giderimi için uygun olmadığı söylenebilmektedir.

$Zn(OH)_2$ ile adsorban dozajı 1.2 mg/L, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında RB5 numunesinin giderim veriminin zamana bağlı olarak arttığı ancak %45 gibi düşük bir değerde kaldığı görülmüştür. pH değerinin 120. dakikadan itibaren düştüğü ve 24 saat boyunca 7.0 civarında kaldığı belirlenmiştir. Aynı koşullar altında adsorban dozajı iki katına çıkarıldığında ise giderim veriminin %78 değerine çıktığı belirlenmiştir. pH değerinin zamana bağlı olarak azaldığı ve 24 saat sonunda 6.4'e kadar düştüğü belirlenmiştir. Başlangıç pH 7.5 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında ise giderim verimi 24 saat sonunda %31 olarak belirlenmiştir. Başlangıç pH 9.0 ve pH kontrollü olarak çalışıldığında boyarmadde giderim veriminin 24 saat sonunda %15 düzeyinde kaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak başlangıç pH 9 ve pH kontrolsüz çalışmalarda, başlangıç pH 7.5 ve pH kontrollü olarak yürütülen çalışmalara nazaran daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir.

$Zn(OH)_2$ 'in adsorpsiyon kapasitesinin çok yüksek olmamasına karşı izoelektrik noktadan (pH: 9.5) uzaklaştıkça anlamlı sonuçlar elde edilmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde pH değerinin 9.0 civarında yani izoelektrik nokta pH değeri seviyesinde kalması sağlandığında adsorpsiyon veriminin çok düşük düzeyde kaldığı görülmüştür. Yine pH kontrolsüz katı madde miktarı iki katına çıkarılarak yürütülen deneysel çalışmada daha yüksek giderim ancak pH değerinin asit ortama dönüştürülmesiyle elde edilmiştir. Bu durumda adsorpsiyonda miktardan çok pH değerinin etkili olduğunu işaret etmektedir. Ancak $Zn(CO)_3$ için yürütülen deney sonuçlarında açıklandığı üzere bu düşük pH değerlerinde çinkonun çözünürlüğü çok yüksek olacağı için diğer taraftan çinkonun çözünürlüğünün düşük olduğu pH 9 civarında adsorpsiyon verimi düşük olacağı için $Zn(OH)_2$ 'in RB5 boyarmaddesi için yine uygun bir adsorban olmayacağı sonucuna varılmıştır.

$AlPO_4$ çamurunun adsorban olarak kullanılması ile RB5, Procion Crimson ve Yellow boyarmaddelerinin giderimleri yapılan deneysel çalışmalar ışığında belirlenmiştir.

Başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında adsorban dozajının iki katına çıkartılmasının RB5 boyarmaddesinin giderim verimi üzerine ilk 120 dakika için büyük bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Başlangıç pH 5.5 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında ise diğer çalışmalara nazaran daha düşük boyarmadde giderim verimi elde edilmiştir. Crimson boyarmaddesinin $AlPO_4$ çamuru ile adsorpsiyonunda, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında adsorban dozajının 1.2 g/L seçilerek çalışılması sonucunda giderim veriminin %72 gibi anlamlı bir değere ulaştığı gözlemlenmiştir. Adsorban dozajının iki katına çıkarılması ile başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz çalışılması durumunda ise giderim verimi %94 olarak tespit edilmiştir. Adsorban dozajının 2.4 g/L, pH 5.5 ve pH kontrolsüz olacak şekilde çalışıldığında, boyarmadde giderim veriminin %93'lere ulaştığı belirlenmiştir. Her üç deneyde giderim verimlerinin 240. dakikadan itibaren %90'ların üzerine çıktığı tespit edilmiştir. Yellow boyarmaddesinin $AlPO_4$ çamuru ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise adsorban dozajının 1.2 g/L, başlangıç pH 9 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin 48 saat sonunda %88 olduğu belirlenmiştir. Adsorban dozajının iki katına çıkarılması ile giderim veriminin %99'lara kadar ulaştığı tespit edilmiştir. Adsorban dozajının 2.4 g/L, başlangıç pH 5.5 ve pH kontrolsüz olacak şekilde çalışıldığında ise boyarmadde giderim veriminin yine %99'lara ulaştığı tespit edilmiştir. Katı madde miktarıyla birlikte pH değerinin yine adsorpsiyonda önem taşıdığı ve izoelektrik nokta pH (5-6) değeri civarında veya onun altında kalınan deneylerde yüksek düzeyde adsorpsiyonun gerçekleştiği bu çalışmalarda da açıkça görülmüştür.

$FePO_4$ ile 1.2 g/L adsorban dozajında başlangıç pH 9 ve pH kontrolsüz olarak yürütülen çalışmada RB5 numunesinin giderim veriminin 24 saat sonunda %11 olduğu belirlenmiştir. Procion Crimson boyarmaddesinin gideriminde adsorban dozajı 1.2 g/L, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında giderim veriminin zamana karşı düzensiz bir durum sergilediği belirlenmiş ve 24 saatin sonunda %1 gibi ihmal edilebilir bir seviyede kaldığı tespit edilmiştir. Yellow boyarmaddesi için adsorban dozajı 1.2 g/L, başlangıç pH 9.0 ve pH kontrolsüz olarak çalışıldığında ise giderim veriminin zamana karşı yine diğer çalışmalarda olduğu gibi düzensiz olduğu gözlemlenmiştir. $FePO_4$ için yapılan deneysel çalışmalar incelendiğinde her bir boyarmadde için giderim verimlerinin çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun literatürde izoelektrik noktası 8.5 olarak verilen demir

fosfatın deneysel çalışmada çalışılan pH değerinin bu değere yakın olmasından kaynaklandığı söylenebilmektedir.

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$ çamurunun adsorban olarak kullanılması ile adsorban dozajı 4.8 g/L, başlangıç pH 8.5-9.0, pH kontrollü çalışılması sonucunda giderim verimlerinin 24 saat boyunca düzensiz olup Reactive Black 5 (RB5) için %4, Crimson için %9, Yellow için %16 olduğu tespit edilmiştir. pH değişimlerinin ise yine her üç boyar madde için 24 saat boyunca 7.0 ile 8.5 arasında değerler aldığı gözlemlenmiştir. CaCO_3 çamurunun adsorban olarak kullanılması ile çalışma koşullarının 2.4 g/L adsorban dozajının seçilmesiyle, başlangıç pH 10.5 ve pH kontrollü olacak şekilde yürütülen deneylerde Reactive Black 5 (RB5), Crimson, Yellow boyarmaddeleri için giderim verimlerinin 24 saatin sonunda sırasıyla %4, %9 ve % 10 olduğu belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda pH'ın ise her üç boyarmadde için 9.0-10.5 arasında seyrettiği tespit edilmiştir. CaSO_4 çamurunun adsorban olarak kullanılması sonucu Crimson ve Yellow boyarmaddeleri verimleri seçilen çalışma koşullarında (adsorban dozajı 4.8 g/L, başlangıç pH 7.0, pH kontrollü) 24 saat boyunca her iki boyarmadde için düzensiz ve yetersiz giderim verimleri elde edildiği belirlenmiştir. Giderim verimlerinin Crimson için %18, Yellow için %19 olduğu tespit edilmiştir. pH'ın ise yine her iki boyarmadde için 24 saat boyunca 7.0 ile 8.5 arasında değerler aldığı gözlemlenmiştir.

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$, CaCO_3 , CaSO_4 çamurlarının adsorban olarak boyarmadde giderimlerinde kullanılması sonucu oldukça düşük ve düzensiz bir boyarmadde giderimi gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu durumun katı fazın özelliklerinin çevresel koşullardan etkilenmesi dolayısıyla gerçekleşebileceği söylenebilmektedir. Sonuç olarak kalsiyum çamurlarının boyarmadde gideriminde iyi birer adsorban olamayacağı çalışmalar sonucunda belirlenmiştir.

Çalışmanın önemli bir kısmını EK prosesinde oluşan çamurların reaktif boyaların renginin gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılması oluşturulmuştur. Bu amaçla çelik ve alüminyum elektrodların kullanıldığı EK sistemlerinden yararlanılmıştır. EK çamurlarının renk giderimindeki verimleri ile ilgili elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Çelik elektrodların kullanılması halinde RB5 boyarmaddesi 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülen çalışma koşulunda 1 g/L ve üstündeki çamur

konsantrasyonlarında %90 ve üstünde renk giderme verimi sağlanmıştır. Bu verim çamurun yıkanması ile düşmüştür. Karşılaştırma amacıyla yapılan $FeCl_3$ koagülasyonu ve $FeCl_3$ koagülasyonu ile oluşan taze çamurun kullanımıyla yürütülen adsorpsiyon deneylerinde elde edilen verimler sırasıyla %2-%14 olarak bulunmuş ve bu verimlerin EK çamuru kullanımıyla yürütülen adsorpsiyon deneylerinin çok altında kaldığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan $Fe(OH)_3$ 'ün izoelektrik noktası 8.5 olarak verildiği ve EK'da pH 10'da çalışıldığı için EK'un $Fe(OH)_3$ 'ün hem izoelektrik noktasını değiştirdiği hemde adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Bu oluşumda kullanılan elektrolitinde önem taşıdığı NaCl yerine NaF kullanılarak kontrol edilmiştir. Çünkü NaF'ün kullanıldığı deneysel çalışmada çok düşük giderim verimi elde edildiği tespit edilmiştir. Aynı deneysel çalışma Procion Crimson için gerçekleştirildiğinde pH 10 civarında 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 800 mg/L katı madde konsantrasyonunda renk tamamen giderilmiş, akım yoğunluğunun ve NaCl konsantrasyonunun iki katına çıkarılmasıyla aynı verimin 630 mg/L katı madde konsantrasyonunda elde edilebildiği görülmüştür. Bu deneyde çamurun yıkanmasıyla verimin %64'e düştüğü saptanmıştır. Eşdeğer miktarda katı maddenin oluşturduğu koagülasyon-flokülasyon ve adsorpsiyon deneylerinde ise giderim verimlerinin sırasıyla %10-%12 gibi düşük değerlerde kaldığı ve bu durum RB5 boyarmaddesinde yapıldığı şekilde $Fe(OH)_3$ 'ün yüzey özelliklerinin EK prosesiyle değişimine bağlanmıştır.

Yellow HE4R boyarmaddesinin 1500 mg/L NaCl ve 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilen EK prosesi çamurları ile adsorpsiyon deneyi sonuçlarında pH 10 civarında 1 g/L adsorban dozajına erişildiğinde %90'a yakın verim elde edilmiştir. Aynı deneysel çalışma 3000 mg/L NaCl ve 45 mA/cm^2 akım yoğunluğunda tekrarlandığında verim artmakla birlikte bu artış yüksek düzeylerde gerçekleşmemiştir. $FeCl_3$ kullanılarak yapılan koagülasyon ve adsorpsiyon deneylerinde elde edilen renk giderim verimleri %13-%18 arasında kalmış ve diğer boyarmaddeler için yapılan değerlendirmenin burada da geçerli olacağı sonucuna varılmıştır.

Alüminyum elektrodları ile yürütülen EK çamurları ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde 1500 mg/L NaCl ve 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda çalışılmıştır. Deneysel çalışma sonuçları RB5 boyarmaddesi için ancak 5 g/L gibi çok yüksek katı madde konsantrasyonunda %63 gibi bir renk giderme verimi elde edilebildiğini

Procion Crimson için 2.2 g/L adsorban üzerinde ve Yellow HE4R için 4.74 g/L adsorban dozajının üzerinde pratik olarak rengin tamamının giderilebildiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak alüminyum elektrodların kullanılması halinde çelik elektrotlara göre renk giderme verimlerinin çok daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Yürütülen çalışmalarda $AlPO_4$ çamuru dışında kimyasal arıtma çamurlarının reaktif boyarmadde gideriminde yüksek bir potansiyelinin olmamasına karşın EK çamurlarının özellikle çelik elektrod kullanılması halinde reaktif boyaların renk gideriminde çok verimli olduğu belirlenmiştir.

$AlPO_4$ çamurlarının boyarmadde adsorpsiyon özelliklerinin termodinamik açıdan incelenmesi için adsorpsiyon mekanizması ile başarılı sonuçlar elde edilen Crimson ve Yellow boyarmaddeleriyle izoterm deneyleri yürütülmüştür. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline, Freundlich izoterm modelinden daha iyi bir şekilde uyduğu tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmada bu renk gideriminin prosesin çalışma koşullarına bağlılık gösterdiği ortaya konmuştur. Bu prosesin uygulamada daha iyi değerlendirilebilmesi, proses koşullarının daha iyi optimize edilebilmesi için EK prosesinde katı faz özelliklerinin ne şekilde değiştiğinin daha ayrıntılı olarak incelenmesi yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Al-Degs Y.S., El- Barghouthi M.I., El- Sheikh A., Walker G. M.**, 2008. Effect of solution pH, ionic strenght, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and pigments*, 77 (1) 16-23.
- Alexander Sperlich, Sebastian Schimmelfennig, Benno Baumgarten, Arne Genz, Gary Amy, Eckhard Worch, Martin Jekel**, 2008. Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters, *Water Research*, 42, 2073 – 2082.
- Alinsafi A., Khemis M., Pons M. N., Leclerc J. P., Yaacoubi A., Benhammou A., Nejmeddine A.**, 2005. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, 44, 461-470.
- Anita Sędlak, Wladyslaw Janusz**, 2008. Specific Adsorption Of Carbonate Ions At The Zinc Oxide/Electrolyte Solution Interface. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 42, 57-66.
- APHA**, 1998. Standart Methods fort he Examination of Water and Wastewater, 20th. ed., American Public Health Assosiation, Washington D.C.
- Arıcı Y.**, 2000. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddeden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Arunee Wittayanukulluk, Dongping Jiang, Fred E. Regnier, Stanley L. Hema**, 2004. Effect of microenvironment pH of aluminum hydroxide adjuvant on the chemical stability of adsorbed antigen, *Vaccine*, 22, 1172–1176.
- Başer İ., İnanıcı Y.**, 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, İstanbul.

- Dwarika N.M.** 1984. Adsorption on and surface chemistry of hydroxyapatite, Plenum, New York, 179 pp.
- EPA** 1996. Manuel Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry US Enviroment Protection Agency, EPA-625/R-96/004, Washington.
- Evrin, Y.**, 1999. Ağır metal gideriminde adsorpsiyonun etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fakı, A.**, 2007. Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Golder A.K., Samanta A.N., Ray S.**, 2006a. Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent - Sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*, 122 (1-2), 107-115.
- Golder A.K., Samanta A.N., Ray S.**, 2006b. Removal of phosphate from aqueous solution using calcined metal hydroxide sludge waste generated from electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, 52 (1), 102-109.
- Göknil H., Toröz İ., Çimşit Y.**, 1984. Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi-Tekstil Endüstrisi, İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi, İstanbul.
- Jiang, D., Premachandra, G.S., Johnston, C., Hem, S.L.**, 2004. Structure and adsorption properties of comercial calcium phosphate adjuvant, *Vaccine*, 23, 693 – 698.
- Joo, D.J., Shin, W.S., Choi, J.-H., Choi, S.J., Kim, M.-C., Han, M.H., Ha, T.W., Kim, Y.-H.**, 2007. Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer, *Dyes and Pigments*, 73, 59-64.
- Kang, S., Chang, H.**, 1997. Coagulation of Textile Secondary Effluents with Fenton's Reagent, *Water Science and Technology*, 36, 215-222.

- Kang Qi., Gao B., Yue Q., Zhou W., Shen D.,** 2007. Residual color profiles of reactive dyes mixture during a chemical flocculation process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299 (1-3), 45-53.
- Kim T.H., Park C., Shin E.B., Kim S.,** 2004. Decolorization of disperse dye solutions using ferric chloride, *Desalination*, 161 (1), 49-58.
- Kocaer, F.O., Alkan, U.,** 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 1, 47-55.
- Lee J.W., Choi S.P., Thiruvengatachari R., Shim W.G., Moon H.,** 2006. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for maximum removal of reactive dyes, *Dyes and Pigments*, 69, 196-203.
- Lucas, M.S., Dias, A.A., Sampaio, A., Amaral C., Peres, J.A.,** 2007. Degradation of a Textile Reactive Azo Dye by a Combined Chemical–Biological Process: Fenton’s Reagent-Yeast, *Water Research*, 41, 1103-1109.
- Mingli Cao, Qi Liu,** 2006. Reexamining the functions of zinc sulfate as a selective depressant in differential sulfide flotation—The role of coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 523–531.
- Mollah, M.Y., Schennach, R., Parga, J., Cocke, D.L.,** 2001. Electrocoagulation Science and Applications, *Journal of Hazardous Materials*, B84, s. 29-41.
- Moreno-Casillas, H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R., Peterson, E.,** 2007. Electrocoagulation Mechanism for COD Removal, *Separation and Purification Technology*, 56, 204–211.
- Namasivayam C., Jeyakumar R., Yamuna N.T.,** 1994. Dye removal from wastewater by adsorption on ‘waste’ Fe(III)/Cr(III) hydroxide, *Waste Management*, 14 (7), 643-648.

- Namasivayam C., Sumithra S.,** 2005. Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste, *Journal of Environmental Management*, **74**, 207-215.
- Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S.,** 2003. Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes, *Water Research*, **37 (4)**, 763-772.
- Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S.,** 2004. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes, *Journal of colloid and interface science*, **270 (2)**, 255-261.
- Ölmez T., Kabdaşlı I., Tünay O.,** 2006. Reaktif boya banyolarında kullanılan iyon tutucuların yüksek pH'da Ozon Oksidasyonu ile renk giderimi üzerine etkisi, *İstanbul Teknik Üniversitesi İTÜ Dergisi*, **1-3**, 67-45.
- Ölmez T.,** 1999. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Panizza M., Cerisola G.,** 2008. Removal of color and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation, *Journal of hazardous materials*, **153 (1-2)**, 83–88.
- Papic S., Koprivanac N., Bozic A.L., Metes A.,** 2004. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater combined Al(III) coagulation/carbon adsorption, *Dyes and Pigments*, **62 (3)**, 291-298.
- Santos S.C.R., Vitor J.P., Rui A.R., Boaventura A.R.,** 2008. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, **153 (3)**, 999–1008.
- Slokar, Y.M., Majcen Le Marechal, A.,** 1998. Methodes of Decoloration of Textile Wastewaters, *Dyes and Pigments*, **5**, 335-356.
- Southern, T.G.,** 1995. Technical Solutions to The Color Problem: a critical review, in: Cooper, P.(ed.), *Colour in Dyehouse Effluent*, Society of Dyers and Colorists, Alden Pres, Oxford, 6-21.

- Song, M.G., Kim, J.Y. ve Kim, J.D.**, 1998. Dispersion stability of Precipitated Calcium Carbonate Suspensions in Aqueous Media by Alkyl Polyglycoside, *Applied Chemistry*, 2(1), 340 – 343.
- Şahin, Y.**, 2006. Asit boya banyosu atıksularının kimyasal prosesler ile ön arıtılabilirliğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şener S.**, 2008. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies, *Chemical Engineering Journal*, 138 (1-3), 207–214.
- Tünay, O.**, 1996. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ. İnşaat Fakültesi Matbaası.
- Türkoğlu G.**, 2007. Dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılabilirliğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Walker G.M., Hansen L., Hanna J.-A., Allen S.J.**, 2003. Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents, *Water Research*, 37 (9), 2081-2089.
- Vardar, B.**, 2006. Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarının Elektrokimyasal Yöntemler ile Arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- Yan-wu Y., Tong-ling Z., Qi-cheng Q., Shuo C.**, 2007. Experimental study of wastewater treatment of reactive dye by phys-chemistry method, *Journal of China University of Mining & Technology*, 17 (1), 96-100.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Emine METİN

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya / 10.08.1983

Adres: İstanbul

Lisans Üniversitesi: Kocaeli Üniversitesi

Emine Metin 1983'te, Malatya, Pütürge'de doğdu. İlkokulu Taşmış Kerer Köyü İlköğretim Okulu'nda, ortaokul ve lise öğrenimini İsmail Rüştü Olcay Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2001 yılında girmiş olduğu Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden 2005 yılında mezun oldu. 2006 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri ve Mühendisliği programında yüksek lisans öğrenimine başladı.