

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ BOYAR MADDELERİNİN FENTON  
OKSİDASYONUyla SULU ORTAMLARDAN GİDERİMİ VE  
YANIT YÜZEY YÖNTEMİyle (YYY) OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YELİZ SÜZEN**

**BALIKESİR, ARALIK - 2015**

**T.C.**  
**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ BOYAR MADDELERİNİN FENTON  
OKSİDASYONUyla SULU ORTAMLARDAN GİDERİMİ VE  
YANIT YÜZEY YÖNTEMİYLE (YYY) OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YELİZ SÜZEN**

**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN (Tez Danışmanı)**

**Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK**

**Doç. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU**

**BALIKESİR, ARALIK - 2015**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Yeliz SÜZEN tarafından hazırlanan “TEKSTİL ENDÜSTRİSİ BOYAR MADDELERİNİN FENTON OKSİDASYONUyla SULU ORTAMLARDAN GİDERİMİ VE YANIT YÜZEY YÖNTEMİYLE (YYY) OPTİMİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 25.12.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof.Dr.Cengiz ÖZMETİN

Üye  
Prof.Dr.Hüseyin SELÇUK

Üye  
Doç.Dr.Burhanettin FARİZOĞLU

  
.....  
  
.....  
  
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

## ÖZET

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ BOYAR MADDELERİNİN FENTON  
OKSİDASYONUyla SULU ORTAMLARDAN GİDERİMİ VE YANIT  
YÜZEY YÖNTEMİYLE (YYY) OPTİMİZASYONU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
YELİZ SÜZEN  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR.CENGİZ ÖZMETİN)**

**BALIKESİR, ARALIK - 2015**

Renkli ürünler elde etmek amacıyla tekstil, deri, kozmetik ve gıda gibi çeşitli endüstriler boya, pigment gibi maddeler kullanmaktadırlar. Oluşan endüstriyel atık sular da toksik ve kanserojenik etkileri olan bu boyar maddeleri içermektedirler. Endüstriyel atıksulardan boyar madde giderimi ise önemli bir çevresel problemdir. Boyar maddelerin arıtımında genellikle klasik yöntemler olan fiziksel ve kimyasal arıtım teknikleri uygulanmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) son yıllarda geliştirilen yeni ve alternatif teknolojilerden biridir. Yapılan çalışmada, tekstil boyamada kullanılan, anyonik ve katyonik özellikteki Reaktif Black 5 ve Metil Viyolet çözeltilerinden sabit sıcaklıkta (30°C) fenton oksidasyonu ile renk gideriminin deneysel tasarımı ve giderim performansının Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) ile optimizasyonu incelenmiştir. Fenton reaktifleri olarak  $FeSO_4$  ve  $H_2O_2$  kullanılmıştır. Her iki boya için de pH, boya konsantrasyonu,  $Fe^{+2}$  dozu ve  $H_2O_2$  dozu parametre olarak seçilmiş ve YYY ile belirlenen deneysel tasarımlar gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre; RB5 ve MV boya için maksimum %99'un üzerinde renk giderim verimi elde edilmiş olup, maksimum giderimin elde edildiği şartlar sırasıyla RB5 ve MV için; pH 2.5/3.5, boya konsantrasyonu 120 ppm/50 ppm,  $Fe^{+2}$  25 ppm/30 ppm, ve  $H_2O_2$  dozu 240 ppm/250 ppm olarak bulunmuştur. Elde edilen model denkleminin güvenilirliğini belirten  $R^2$  değerleri ise %96,2 ve %88,4'tür. Her iki boya madde için kontrol deneyleri gerçekleştirilmiş olup, model tarafından verilen giderimlere uygun sonuçlar bulunmuştur. Fenton oksidasyonunun boyar maddelerin arıtımında etkili bir proses olduğu tespit edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Boyar Madde, Fenton Prosesi, Metil Viyolet, Optimizasyon, Reactive Black 5, Renk Giderimi

## ABSTRACT

### REMOVAL OF TEXTILE INDUSTRY DYES WITH FENTON OXIDATION FROM AQUEOUS SOLUTIONS AND OPTIMIZATION OF RESPONSE SURFACE METHODOLOGY (RSM)

MSC THESIS

YELİZ SÜZEN

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
ENVIRONMENTAL ENGINEERING  
(SUPERVISOR: PROF.DR.CENGİZ ÖZMETİN )

BALIKESIR, DECEMBER 2015

Various industries such as textile, leather, cosmetics and food, use substances pigments and dyes in order to obtain colored products. Also consisting of industrial wastewater that contain toxic and carcinogenic effects of these dyes.

The dye removal from industrial wastewater is an important environmental problem. Classical methods which physical and chemical treatment usually applied in the treatment of dyes. Advanced oxidation processes (AOPs) is one of new and alternative technologies developed in recent years. In this study, Reactive Black 5 and methyl violet dyes solutions that used in textile dyeing, the anionic and cationic property was used at constant temperature (30°C). The experimental design and optimization of color removal performance with Fenton oxidation by using Response Surface Methodology (RSM) were studied. FeSO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were used as Fenton reagents. pH, dye concentration, Fe<sup>+2</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dose parameters selected RSM for both dyes and determined designs were performed. According to experiment results; RB5 and MV dyes color removal efficiencies obtained over 99% . Conditions that was obtained maximum removal efficiencies for RB5 and MV respectively are; pH 2.5/3.5, dye concentration 120 ppm/50 ppm, Fe<sup>+2</sup> 25 ppm/30 ppm and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dose 240 ppm/250 ppm. R<sup>2</sup> values indicates the reliability of resulting model equations are 96,2% and 88,4%. Control experiments has performed to the substance for both dyes , the value given by the model have been found suitable expense results. Fenton treatment of dyes has been determined that an effective oxidation process.

**KEYWORDS:** Color Removal, Dye, Fenton Processes, Methyl Violet, Optimisation, Reactive Black 5

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Tekstil Endüstrisi.....	2
1.2 Boyar Maddeler .....	4
1.2.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....	5
1.2.2 Renkli Atıksuların Özellikleri ve Çevresel Etkileri.....	12
1.3 Atıksulardan Boyar Madde Gideriminde Kullanılan Yöntemler .....	16
1.3.1 Biyolojik Arıtım.....	16
1.3.2 Adsorpsiyon ve İyon Değişimi .....	17
1.3.3 Membran Prosesler .....	18
1.3.4 Kimyasal Koagülasyon-Flokülasyon.....	19
1.3.5 Elektrokimyasal Prosesler.....	20
1.3.6 Kimyasal Oksidasyon .....	20
1.3.7 Fotokimyasal Oksidasyon.....	24
1.4 Fenton Prosesi .....	24
1.5 Deneysel Tasarım ve Yanıt Yüzey Yöntemi .....	28
1.6 Fenton Prosesi Kullanılarak Yapılmış Bazı Literatür Çalışmaları .....	32
<b>2. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>36</b>
2.1 Materyaller .....	36
2.1.1 Kullanılan Kimyasallar .....	36
2.1.2 Kullanılan Cihazlar .....	37
2.1.3 Deney Düzeneği.....	38
2.2 Deneysel Metotlar .....	40
2.2.1 YYY ile Deneysel Tasarım.....	40
2.2.2 Fenton ve Deneysel Yöntem.....	42
<b>3. BULGULAR .....</b>	<b>45</b>
3.1 Sentetik Boyar Madde Çözeltileri .....	45
3.2 Deneysel Sonuçlar ve Değerlendirilmesi .....	46
3.2.1 RB5 İçin Deneysel Sonuçlar.....	46
3.2.2 MV İçin Deneysel Sonuçlar.....	54
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>64</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>66</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Çözünürlüklerine göre boyar maddeler .....	5
Şekil 1.2: Acid Red 57 boyasının kimyasal yapısı .....	6
Şekil 1.3: Basic Violet 1 boyasının kimyasal yapısı .....	7
Şekil 1.4: Direct Red 28 boyasının kimyasal yapısı .....	7
Şekil 1.5: Disperse Orange 1 boyasının kimyasal yapısı.....	8
Şekil 1.6: Reactive Black 5 boyasının kimyasal yapısı .....	8
Şekil 1.7: Vat Blue 4 boyasının kimyasal yapısı .....	9
Şekil 1.8: Mordant Blue 79 boyasının kimyasal yapısı .....	9
Şekil 1.9: Sülfür Black 1 boyasının kimyasal yapısı .....	10
Şekil 1.10: Magneson II boyasının kimyasal yapısı .....	10
Şekil 1.11: Fenton prosesi uygulama şeması [46] .....	25
Şekil 2.1: Reaktif Black 5 kimyasal yapısı [69] .....	36
Şekil 2.2: Metil Violet kimyasal yapısı [17].....	37
Şekil 2.3: Deney düzeneği şematik gösterim.....	38
Şekil 2.4: Deney sistemi işlem öncesi görüntüsü .....	39
Şekil 2.5: Deney sistemi işlem sonrası görüntüsü .....	39
Şekil 2.6: KOİ kalibrasyon eğrisi .....	43
Şekil 2.7: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kalibrasyon eğrisi .....	43
Şekil 2.8: RB5 için numunelerin renk değişimi .....	44
Şekil 2.9: MV için numunelerin renk değişimi .....	44
Şekil 3.1: RB5 kalibrasyon eğrisi .....	45
Şekil 3.2: MV kalibrasyon eğrisi .....	45
Şekil 3.3: RB5 kontrol deneyleri renk giderim Gerçek-Tahmin değerleri .....	48
Şekil 3.4: RB5 renk giderim verimi-pH-Konsantrasyon contour grafiği .....	50
Şekil 3.5: RB5 renk giderim verimi-pH-Konsantrasyon surface grafiği.....	50
Şekil 3.6: RB5 renk giderim verimi-Konsantrasyon-pH contour grafiği .....	51
Şekil 3.7: RB5 renk giderim verimi-Konsantrasyon-pH surface grafiği.....	51
Şekil 3.8: RB5 renk giderim verimi-Fe <sup>+2</sup> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu contour grafiği .....	52
Şekil 3.9: RB5 renk giderim verimi-Fe <sup>+2</sup> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu surface grafiği.....	52
Şekil 3.10: RB5 renk giderim verimi-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe <sup>+2</sup> dozu contour grafiği .....	53
Şekil 3.11: RB5 renk giderim verimi-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe <sup>+2</sup> dozu surface grafiği .....	53
Şekil 3.12: MV kontrol deneyleri renk giderim Gerçek-Tahmin değeri .....	56
Şekil 3.13: MV renk giderim verimi-pH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu contour grafiği.....	57
Şekil 3.14: MV renk giderim verimi-pH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu surface grafiği.....	57
Şekil 3.15: MV renk giderim verimi-Konsantrasyon-pH contour grafiği .....	58
Şekil 3.16: MV renk giderim verimi-Konsantrasyon-pH surface grafiği.....	58
Şekil 3.17: MV renk giderim verimi-Fe <sup>+2</sup> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu contour grafiği.....	59
Şekil 3.18: RB5 renk giderim verimi-Fe <sup>+2</sup> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu surface grafiği.....	59
Şekil 3.19: MV renk giderim verimi- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Fe <sup>+2</sup> dozu contour grafiği.....	60
Şekil 3.20: MV renk giderim verimi- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Fe <sup>+2</sup> dozu surface grafiği.....	60
Şekil 3.21: MV için belirlenen şartlarda KOİ ve renk giderim ilişkisi.....	62
Şekil 3.22: RB5 için belirlenen şartlarda KOİ ve renk giderim ilişkisi.....	62

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> Uygulama alanlarına göre boyar maddeler [4, 15] .....	11
<b>Tablo 1.2:</b> Boyaların cinslerine göre atıksuya karışma oranları [17] .....	12
<b>Tablo 1.3:</b> Potansiyel kanserojen maddeler [20] .....	14
<b>Tablo 1.4:</b> Belirlenen endüstriler için renk deşarj sınır değeri [22] .....	15
<b>Tablo 1.5:</b> Bazı yükseltgen maddelerin redoks potansiyelleri [38] .....	21
<b>Tablo 1.6:</b> İleri oksidasyon yöntemleri [38] .....	23
<b>Tablo 1.7:</b> Fenton prosesinin avantaj ve dezavantajları [39] .....	25
<b>Tablo 1.8:</b> Optimizasyon uygulaması için işlem sırası .....	29
<b>Tablo 2.1:</b> Reaktif Black 5 boyar maddesinin özellikleri [69] .....	36
<b>Tablo 2.2:</b> Metil Violet boyar maddesinin özellikleri [17] .....	37
<b>Tablo 2.3:</b> Tasarım faktörleri ve seviyeleri .....	40
<b>Tablo 2.4:</b> RB5 ve MV için deneysel tasarım matrisi .....	41
<b>Tablo 3.1:</b> RB5 renk giderim verimleri (gerçek-tahmin) .....	46
<b>Tablo 3.2:</b> RB5 renk giderimi için varyans analizi sonuçları .....	47
<b>Tablo 3.3:</b> RB5 ve MV boyar maddeleri için kontrol deney matrisi .....	48
<b>Tablo 3.4:</b> RB5 renk giderimi verimi optimum proses şartları .....	49
<b>Tablo 3.5:</b> RB5 için Fenton oksidasyonu sonucu kalan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu .....	63
<b>Tablo 3.7:</b> MV renk giderim verimleri (Gerçek-Tahmin) .....	54
<b>Tablo 3.8:</b> MV renk giderimi için varyans analizi sonuçları .....	55
<b>Tablo 3.9:</b> MV renk giderimi verimi optimum proses şartları .....	56
<b>Tablo 3.10:</b> MV için Fenton oksidasyonu sonucu kalan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu .....	62



## **SEMBOL LİSTESİ**

- YYY:** Yanıt Yüzey Yöntemi
- MKT:** Merkezi Kompozit Tasarım
- TFT:** Tam Faktöriyel Tasarım
- İOP :** İleri Oksidasyon Prosesleri
- HK :** Hızlı Karıştırma
- YK :** Yavaş Karıştırma
- RB5 :** Reaktif Black 5
- MV :** Metil Violet
- SKKY :** Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
- EPA :** Environmental Protection Agency

## ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımın yürütülmesi ve yönlendirilmesi sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli tez danışmanım Sayın Prof.Dr.Cengiz ÖZMETİN'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın her aşamasında desteğini esirgemeyen Yrd.Doç.Dr.Elif ÖZMETİN'e ve bu süreçte çeşitli konularda sağladıkları fikir alışverişi ile anlayışlarından dolayı sevgili bölüm hocalarımıza teşekkürleri bir borç bilirim.

Laboratuvar ve tez çalışmaları sırasındaki yardımları ile bana destek olan sevgili hocalarım ve meslek arkadaşlarım Arş.Gör.Mustafa KORKMAZ ve Arş.Gör.Dr.Baybars Ali FİL'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatımın her döneminde maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen kıymetli annem Mukaddes YAŞAR, babam Ömer YAŞAR, kardeşlerim Recep ve Ediz YAŞAR'a, en az kendi ailem kadar sevdiğim ve desteklerini hissettiğim Mine ve İsmail SÜZEN'e, sevgili eşim Murat SÜZEN'e bu yolda hep yanımda oldukları ve bana inandıkları için sonsuz teşekkürler.

# 1. GİRİŞ

Ülkelerin sanayileşme sürecinde ekonomilerine en önemli katkıyı gelişen endüstrileri sağlamaktadır. Artan endüstrileşme süreci beraberinde kullanılacak su ihtiyacına ve aynı oranda atıksu deşarjına neden olmaktadır. Tekstil endüstrisi gibi üretim proseslerinde renkli bileşenlerin ve çeşitli kimyasalların kullanıldığı sanayiler de hızla gelişmelerinin yanı sıra; büyük miktarda ve değişken özellikte atıksu oluşturmaları nedeniyle çevre kirliliğinin kontrolünde ele alınması gereken konuların başında yer almaktadır. Endüstriyel atıksular temel olarak organik ve inorganik kimyasal bileşenler içerirler. Tekstil endüstrisinin temel atık bileşenleri ise; yüksek konsantrasyon ve farklı özellikteki boyar maddeler, yüksek sıcaklık değerleri, asidite, alkalinite, kimyasal oksijen ihtiyacı ile çeşitli organik ve inorganik kimyasallar, askıda katı madde, diğer çözülebilir maddeler gibi kirleticilerdir.

Boyalar genellikle toksik bileşenler içermeleri nedeniyle oluşturdukları kanserojen etkileri ve alıcı ortama deşarjları sonucu meydana gelen estetik ve ekolojik problemlerden dolayı son yıllarda yapılan çevresel çalışmalarda sıklıkla ele alınan konulardan olmuşlardır. Aşırı su ihtiyacı ürün çeşitliliğinin fazla olmasından dolayı farklı üretim prosesleri içeren tekstil endüstrisinin bir diğer problemiştir. Dünyadaki kullanılabilir su kaynaklarının miktarının gün geçtikçe azaldığı göz önüne alındığında tekstil atık sularının arıtılarak tesis içinde yeniden kullanılabilir hale getirilmesi önemli bir boyut kazanmaktadır.

Avrupa Birliği ülkelerinin çoğunda ve İngiltere, Hindistan, Çin gibi ülkelerde, renk için oluşturulan limit değerler uzun zamandır uygulanmakla birlikte, endüstriyel atık sulardaki renk parametresinin ulusal ve uluslararası önemi her geçen gün artmaktadır. Son dönemde ülkemizde de Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne (SKKY) yapılan ilaveler ve değişiklikler ile tekstil başta olmak üzere bazı endüstriler için "Renk Parametresi" yeni bir atık su kirletici parametresi olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle boyar maddenin istenilen deşarj sınırlarına kadar artırılması ve bu atık suların tesiste yeniden kullanım gereksinimleri sonucu alternatif arıtım proseslerine olan ilgi giderek artmaktadır.

Günümüzde arıtma tesislerinin maliyeti üreticiler tarafından önem arz eden bir konudur, bu nedenle tekstil atık sularının arıtılmasında genellikle fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Deney tasarımı özellikle, maliyetlerin yüksek ve işlem sürelerinin uzun olduğu süreçlerde en kısa sürede ve en düşük maliyette oldukça etkin çözümler sağlamaktadır. Deney tasarımı yönteminin farklı dizayn şekilleri bulunmaktadır. Uygulanacak sistemdeki deney sayısı, incelenmek istenen etki türleri gibi etmenler dikkate alınarak verileri açıklamak için kullanılacak en uygun modelin seçilmesi gerekmektedir.

İleri oksidasyon proseslerinde (İOP) temel esas hidroksil radikallerinin ( $\text{OH}\cdot$ ) üretimidir. Ayrıca  $\text{OH}\cdot$  radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır. İOP'lerin başlıcaları ozon, fotokataliz, UV, fenton, foto fenton, ultrases vb.'dir. Bu prosesler tek başlarına kullanılabilirdiği gibi birbirleri ile kombine edilerek kullanılabilirmekte olup fenton işlemi tek başına uygulandığında dahi çok yüksek renk giderim potansiyeline sahiptir. Renk deşarj standartları ile ilgili düzenlemeler de göz önüne alındığında, fenton sistemi, diğer ileri oksidasyon sistemlerine göre maliyet açısından sistem seçiminde ön sıralarda yer alacak bir prostedir. Aynı zamanda fazla alan ihtiyacına gerek duyulmaması ve donanım ihtiyacının klasik sistemler kadar çok olmaması da bu yöntemin kullanılabilirliği açısından bir avantaj oluşturmaktadır.

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde boyamada kullanılan anyonik ve katyonik boyalar (Reaktif Black 5 ve Metil Viyolet) ile hazırlanan sentetik çözeltilerden fenton prosesi ile renk gideriminin Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak yapılan deneysel tasarımı ve optimizasyonu incelenmiştir. Fenton prosesinin boyar madde gideriminde etkili bir proses olduğu ve konvensiyonel arıtma yöntemlerine bir alternatif oluşturabileceği düşünülmektedir.

## **1.1 Tekstil Endüstrisi**

Tekstil teknolojileri, elyaf ve iplikten, genellikle esnek malzemelerin üretimi ile bu malzemeleri şekillendirme ve ürün haline getirmede kullanılan teknolojilerdir [1]. Tekstil sanayi ülkelerin ekonomilerinde önemli bir paya sahiptir. Gelişmiş ülkelerin 18. yüzyılda gerçekleştirdikleri sanayileşme sürecine

büyük katkılarda bulunan tekstil ve hazır giyim sanayi, günümüzde de gelişmekte olan ülkelerin ekonomik kalkınmalarında önemli bir rol almaktadır. Türkiye, AB'nin tekstilde birinci, konfeksiyonda ikinci; dünyanın ise yedinci büyük hazır giyim tedarikçisidir. Tekstil ülkemiz ekonomisinin de temel taşlarından biridir. Toplam istihdamın yaklaşık %20'si tekstil ve hazır giyim sanayi tarafından sağlanmaktadır. Yine bu sanayi yıllık 10 milyar doları aşan dış satımı ile ülke ihracatının üçte birini tek başına karşılamaktadır [2].

Ülkemizde tekstil endüstrisinin geniş bir potansiyele sahip olması ve üretimde kullanılan su miktarlarının fazla olmasından dolayı oluşan atık su miktarları da fazla olmaktadır. Bu nedenle ülkemizin endüstriyel kaynaklı atık suların arıtımı ve çevreye zararını en aza indirme hedeflerinin başında tekstil sanayinden kaynaklı kirleticiler yer almaktadır.

Tekstil ürünleri günlük yaşamımızda her alanda kullanılan ürünlerdir. Çok farklı kullanım alanları olan ürünlerin üretim prosesleri ve hammadde kaynakları da aynı oranda çeşitlilik içermektedir. Hacim olarak büyük miktarlarda oluşan atık sular üretimdeki farklılıkları nedeniyle de farklı karakterde kirleticiler içermektedirler. Tekstil endüstrisi atıksularının genel karakteristiği; pH (6-12), BOİ (80-6000 mg/L), KOİ (150-12000 mg/L), toplam askıda katı madde (15-8000 mg/L), toplam çözünmüş katılar (2900-3100 mg/L), klorür (1000-1600 mg/L) ve renk (50-3500 Pt-Co) şeklinde belirtilebilir [3].

Tekstil endüstrisinde atıksu özelliklerini belirleyen faktörlerin başında kullanılan hammadde kaynakları gelmektedir. Bu hammaddeler içinde doğal elyaflar: pamuk, yün ile suni elyaflar ve bunların karışımları yer almaktadır. Kullanılan kimyasallar ile kullanılan su miktarı atıksu oluşumunu ve bu atıksuların özelliklerini etkileyen diğer önemli faktördür.

EPA tarafından; hammadde, su kullanımı ve atıksu özellikleri esas alınarak hazırlanan tekstil endüstrisi alt kategorileri aşağıdaki gibidir [4].

1. Yapağı yıkama işlemleri
2. Yünlü kumaş son işlemleri
3. Az su kullanılan işlemler

4. Dokunmuş kumaş son işlemleri
5. Örgü kumaş son işlemleri
6. Halı üretimi son işlemleri
7. Stok ve elyaf boyama son işlemleri
8. Dokusuz yüzeyli kumaş son işlemleri
9. Keçeleştirilmiş son işlemler
10. Koza işleme ve doğal ipek üretimi

SKKY’de ise tekstil atıksuları yedi alt kategoriye ayrılmaktadır [5];

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

Alt kategorizasyon işleminin imalat proseslerine, kullanılan hammaddelere, su kullanımına ve atık karakteristiklerine dayalı yapıldığı farklı yaklaşımlar da bulunmaktadır [4].

## **1.2 Boyar Maddeler**

Bir yüzeye uygulandığında dekoratif ve koruyucu bir tabaka oluşturan malzemeler “Boya” olarak tanımlanır. Sentetik organik boyalar; yapısında naftalin ve benzen bulunan ve mürekkep gibi bileşenleri içeren maddelerdir [6]. Boyar maddeler ise kumaş, elyaf gibi maddeleri renkli hale getirmek için kullanılan

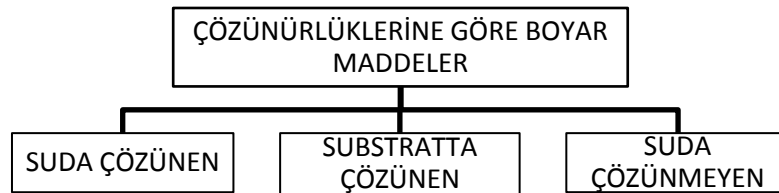
malzemelerdir. Ancak her renk veren ya da renkli olan madde boyarmadde olarak tanımlanamaz [7].

4000 yıldan fazla süredir boyar maddeler tekstil boyama amaçlı kullanılmaktadır. Kaynağını doğal organik maddelerin oluşturduğu bu süreçte 19. Yüzyıldan itibaren üretimi daha pratik ve düşük maliyetli olan sentetik boyaların kullanımını artmıştır [7]. Sentetik boyalar sadece tekstil sanayii değil plastik sanayi, deri sanayi, selüloz ve kâğıt sanayi, kozmetik sanayi, ilaç sanayi, gıda sanayi, cam ve porselen sanayii, matbaacılık gibi farklı üretim alanlarında da kullanılmaktadır.

Boyar maddeler, eğer kimyasal yapısı ve uygulama özelliği biliniyorsa, bu özelliklerine göre “Colour Index (CI)” adı verilen bir katalogta sınıflandırılabilir. CI boyar maddeler için standart bir tanımlamadır. İlerleyen zamanlarda boyar maddelerin de özel ürünler gibi patentli olmaya başlayacağı düşünülmektedir. Bu durumda boyar madde hakkında kullanıcılara daha az bilgi sunulması söz konusu olacaktır. Boyar maddenin kimyasal yapısı ve bileşimi hakkında daha az bilgi olması, çevre kirliliği problemini daha karmaşık ve çözülmesi zor bir hale getirecektir [8].

### 1.2.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler ise çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama şekillerine göre sınıflandırılabilirler.

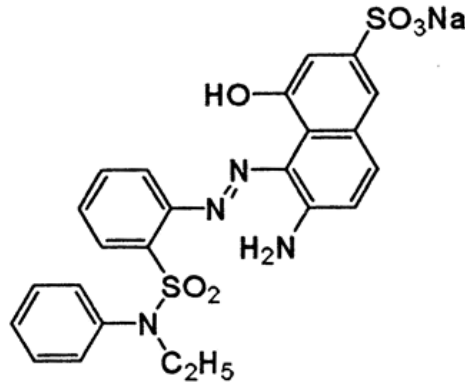


Şekil 1.1: Çözünürlüklerine göre boyar maddeler

Bazı boyar maddeler kimyasal yapısıyla değil de elyafı boyama yöntemiyle isimlendirilirler. Boyama yöntemlerine göre boyar maddeler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- *Asit Boyar Maddeler*

Yapılarında karboksilik asit veya sülfonik asit grubu içeren ve genellikle yün, ipek, poliamid, deri, kâğıt ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddelerdir. Boyamanın asidik banyolarda gerçekleştirilmesi ve boyaların çoğunlukla organik asitlerin tuzları olmaları nedeniyle isimleri asidik boyar maddeler olarak isimlendirilmişlerdir. Bu boyar maddeler kimyasal açıdan anyonik madde grubuna girerler. Sülfonik asit grubu içeren direk ve reaktif grubu boyar maddeler de anyonik gruba girebilirler fakat bunların boyanma şekilleri farklı olduğundan buldukları sınıf da farklıdır [9]. Şekil 1.2’de Acid Red 57 boyasının kimyasal yapısı gösterilmiştir.

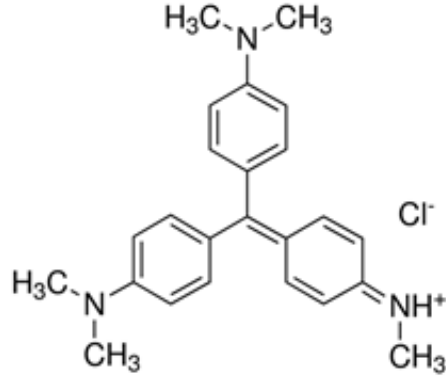


Şekil 1.2: Acid Red 57 boyasının kimyasal yapısı

- *Bazık Boyar Maddeler*

Bazık boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Tekstil boyacılığında kullanılanlar klorür veya asetat tuzu şeklindedir. Reaktif boyaların pamuk üzerinde daha parlak renkler vermesi nedeniyle pamuk boyamada kullanımı azalmıştır [10]. Boya molekülleri suda çözüldüklerinde pozitif yüke sahip olmalarından dolayı katyonik boyalar olarak da anılmaktadırlar [11]. Bu sınıfta yer alan ve tez çalışmasında da kullanılan Basic Violet 1 (Metil Viyolet) boyasının kimyasal yapısı Şekil 1.3’te verilmiştir.

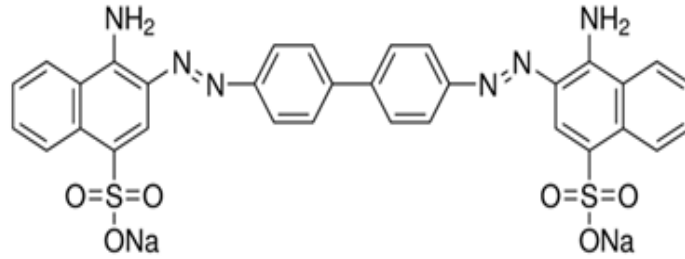




Şekil 1.3: Basic Violet 1 boyasının kimyasal yapısı

- *Direkt Boyar Maddeler*

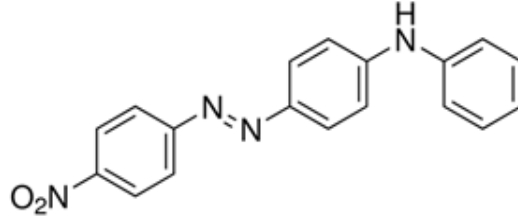
Direkt boyaların çoğu kimyasal yapıları bakımından azo boya sınıfına girmektedirler. Yapılarında bulunan sülfonik asit grupları nedeniyle de anyonik boyalar olarak tanımlanırlar. Direkt boyalar, boya çözeltisinden elyaf yüzeyine yardımcı maddeler olmaksızın direk tutunurlar [11]. Direct Red 28 (Congo Red) boyasının kimyasal yapısı Şekil 1.4’te verilmiştir.



Şekil 1.4: Direct Red 28 boyasının kimyasal yapısı

- *Disperse Boyar Maddeler*

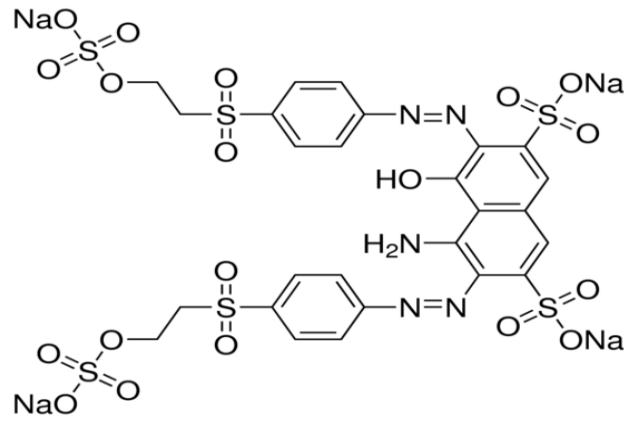
Bu boyalar polyester gibi sentetik ve hidrofobik elyafların boyanmasında çokça tercih edilirler. Dispers boyalar suda az miktarda çözünürler. Çözünmeyen dispers boyanın sulu çözeltisi iyi bir biçimde dispersiyeye edildikten sonra sentetik kumaşın çözeltiye ilavesi ile kumaş boyanır [11]. Şekil 1.5’te Disperse Orange 1 boyasına ait kimyasal yapı gösterilmiştir.



Şekil 1.5: Disperse Orange 1 boyasının kimyasal yapısı

- *Reaktif Boyar Maddeler*

Bu boyalar genellikle pamuk, viskon, keten gibi selülozik elyafların boyanmasında, bazı durumlarda da yün, naylon, ipek ve deri boyamasında kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddelerde asidik ve bazik boyarmaddelerin aksine renkler parlak ve çeşitlidir. Reaktif boyar maddeler anyonik boyar maddelerdir, bu nedenle boyama bazik ortamda gerçekleşir [12]. Bu tez çalışmasında reaktif boyar maddelerden olan RB5 boyası kullanılmış olup, Şekil 1.6'da kimyasal yapısı gösterilmiştir.

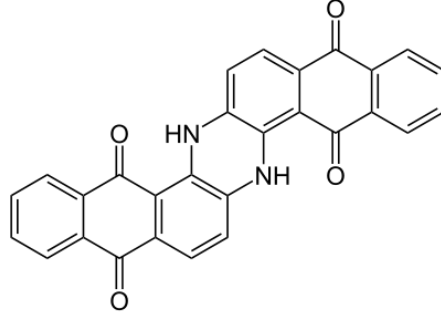


Şekil 1.6: Reactive Black 5 boyasının kimyasal yapısı

- *Vat (Küpe-Küp) Boyar Maddeler*

Vat boyalar suda çözünmezler bu nedenle öncelikle suda çözünür hale getirilmeleri gereklidir. Genellikle elyaf boyamada kullanılan boyar maddelerdir. Sıcak sabun çözeltisi ile muamele edilmesi sonucunda gerçekleşen oksidasyon ile gerçek renkleri elde edilir [13]. Vat boyar maddeler uzun yıllardır kullanılmaktadırlar. Işığa, sürtünmeye ve yıkamaya karşı dayanıklı olmalarından

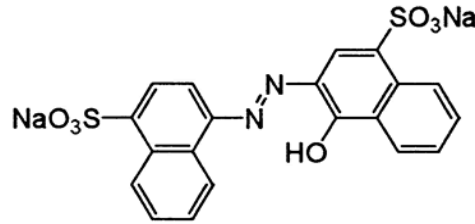
dolayı askeri ve endüstriyel üniformalar, havlu ve çadır bezi üretiminde kullanılmaktadırlar [4]. Şekil 1.7’de Vat Blue 4 boyasının kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.7: Vat Blue 4 boyasının kimyasal yapısı

- *Mordant Boyar Maddeler*

Boyar maddelerle boyama yapılmadan önce Al, Sn, Fe ve Cr tuzları ile mordantlama yapılır. Genellikle yün boyamada kullanılırlar da selülozik elyaf, ipek ve naylon boyacılığında da kullanımları vardır. Bu boyar maddeler çeşitli renklerdeki metal kompleksleri oluşturmak için alüminyum, bakır, demir, krom, kobalt, nikel tuzlarını bağlama yeteneği olan grupları içerirler [8]. Şekil 1.8’de Mordant Blue 79 boyasına ait kimyasal yapı verilmiştir.

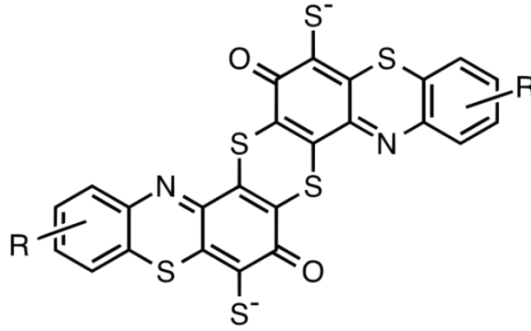


Şekil 1.8: Mordant Blue 79 boyasının kimyasal yapısı

- *Sülfür Boyar Maddeler*

Bu boyar maddeler nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir. Selülozik elyaf ve pamuk renklendirmede kullanılan bu boyar maddeler geniş renk skalasına sahiptirler. Üç sınıfa ayrılırlar, bunlar; suda çözünmeyen, löyko ve suda çözünen

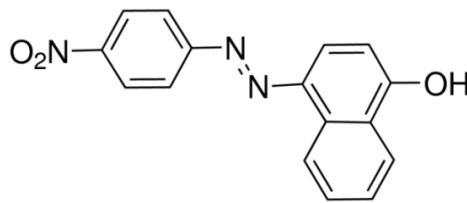
kükürt boyar maddelerdir [4]. Şekil 1.9'da Sülfür Black 1 boyasına ait kimyasal yapı verilmektedir.



Şekil 1.9: Sülfür Black 1 boyasının kimyasal yapısı

- *Azoik Boyar Maddeler*

Suda çözünmeyen bu boyar maddeler genellikle pamuk ve selülozlere uygulanır. Kısmen de asetat ipeği, ipek, keten, naylon ve polyester elyafın boyanmasında kullanılır ve toz yada pasta şeklinde üretilirler. Boya banyosu sıcaklıkları çok yüksek olmamakla birlikte boyadaki azo bağların ayrılması ile atıkta toksik aminler ortaya çıkabilmektedir. Boyar maddeler aromatik yapılarından dolayı arıtıma karşı daha dirençlidir ve atıksuda daha uzun süre kalabilmektedir [14]. Şekil 1.10'da Magneson II boyasına ait kimyasal yapı verilmiştir.



Şekil 1.10: Magneson II boyasının kimyasal yapısı

Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre ise; azo boyar maddeler, nitro boyar maddeler, nitrozo boyar maddeler, polimetin boyar maddeler, arilmetin boyar maddeler, karbonil boyar maddeler, kükürt boyar maddeler olarak isimlendirilmektedir. Tablo 1.1'de boyar maddeleri boyadıkları maddeye ve karakteristik özelliklerine göre özetlenmiştir.

**Tablo 1.1:** Uygulama alanlarına göre boyar maddeler [4, 15]

<b>Boya Sınıfı</b>	<b>Renklendirilecek Madde</b>	<b>Karakteristik</b>	<b>Elyafa Tutunma Mekanizması</b>
<b>Asit</b>	Naylon, yün, ipek, kağıt, mürekkep ve deri	Suda çözünürlüğü yüksek, anyonik, yaş haslıkları zayıf	İyonik Bağ
<b>Bazik</b>	Akrilik, polyester, kağıt, modifiye naylon	Suda çözünürlüğü yüksek, katyonik	İyonik Bağ
<b>Direk</b>	Pamuk, yapay ipek, deri ve naylon	Suda çözünürlüğü yüksek, anyonik, yaş haslıkları zayıf	İyonik Bağ
<b>Dispers</b>	Polyester, asetat, akrilik ve plastik	Kolloidal dispersiyon, yaş haslıkları iyi, suda çözünürlüğü çok düşük	Kolloidal İmpregnasyon, Adsorpsiyon
<b>Reaktif</b>	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Suda çözünürlüğü yüksek, anyonik, yaş haslıkları zayıf	Kovalent Bağ
<b>Sülfür</b>	Pamuk ve yapay ipek	Kolloidal, yaş haslıkları iyi, suda çözünmez	Boya Banyoda İpliğe Çöktürülür
<b>Vat</b>	Pamuk, yapay ipek ve yün	Kolloidal, yaş haslıkları iyi, suda çözünmez	Boya Banyoda İpliğe Çöktürülür
<b>Azoik</b>	Pamuk, yapay ipek ve polyester	Kolloidal, yaş haslıkları iyi, suda çözünmez	Boya Banyoda İpliğe Çöktürülür

## 1.2.2 Renkli Atıksuların Özellikleri ve Çevresel Etkileri

Su genellikle renksiz bir maddedir. Yüzeysel sular ise bazı durumlarda doğal renklendirici maddelerle (hümik asit, plankton ve sucul bitkiler gibi) yada boyalar gibi çeşitli kimyasal maddelerle renkli hale gelebilmektedir. Ürünlerini renklendirmek amacıyla tekstil, kağıt, ilaç, gıda, plastik, deri ve kozmetik sanayi gibi birçok sanayi dalında boyalar yada pigmentler kullanılmaktadır. Atıksuda boyar maddenin bulunma oranı, boyar maddenin elyafa tutunmasına bağlıdır. Tutunma ise elyafın türüne (yünlü, pamuk, sentetik) ve boyar maddenin tipine bağlı olarak değişmektedir. Boyama işlemi, diğer tekstil proseslerine nazaran fazla miktarda su ve kimyasal madde tüketen bir prostestir [16] .

**Tablo 1.2:** Boyaların cinslerine göre atıksuya karışma oranları [17]

Boya Sınıfı	Elyaf Cinsi	Fikse Oranı %	Kayıp Boya %
Asit	Polyamid	80-95	5-20
Baz	Akrilik	95-100	0-5
Direk	Selüloz	70-95	5-30
Dispers	Polyester	90-100	0-10
Metal Kompleks	Yün	90-98	2-10
Reaktif	Selüloz	50-90	10-50
Sülfür	Selüloz	60-90	10-40
Vat	Selüloz	80-95	5-20

\*Fikse: Yüksek sıcaklık ve sabit ende kumaşın set edilmesi (Kırışmazlık özelliği)

Tablo 1.2’de de belirtildiği şekilde farklı boyar maddeler için farklı oranlarda boya, uygulama prosesleri sonrası atıksu içerisine karışmakta ve ardından alıcı ortama ulaşmaktadır. Sucul ortamda bulunan boyaların başlıca kaynakları; Boya üreticileri, boya kullanıcıları (tekstil, gıda, deri endüstrisi vb.) ve evsel kökenli deşarjlardır.

Alıcı ortama evsel kaynaklı karışan boyar madde miktarı az olmasına karşın, boya üreticileri ve boya kullanıcıları tarafından su ortamına bırakılan boyar maddelerin hacmi oldukça yüksektir ve alıcı ortam için tehlike oluşturmaktadır.

Tekstil atıksularının yeterli arıtımı sağlanamazsa, bu atıksular kentsel kanalizasyon sistemlerinin ya da ikincil arıtma ünitelerinin performansının inhibe olmasına neden olurlar. Ayrıca atıksular alıcı ortama deşarj edildiklerinde ortamı sadece estetik açıdan etkilemekle kalmaz, sucul ortama ışık ve oksijen girişini engelleyerek ekosistem üzerinde olumsuz sonuçlara neden olurlar [18]. Toksikite içeriğinden dolayı da alıcı ortamda yaşamakta olan canlılara etki eder ve toplu balık ölümleri gerçekleşebilir. Ortamın florasının ve faunasının değişimine yol açıp ekolojik dengenin bozulmasına neden olurlar [19]. Tek bir boyama için bile farklı oranda ve çeşitte kimyasal maddelerin kullanılıyor olması çıkış suyu bileşimini daha karmaşık hale getirmektedir. 1460 boyar maddeden yaklaşık 585 tanesinin yapısal özelliklerinin belirlendiği ve moleküler yapıları esas alınarak zararlı özelliklerinin incelendiği çalışmada %55'inin zararlı, %13'nünde güvenlik bakımından belirsiz olduğu tespit edilmiştir [16].

Boyar Madde Üretim Endüstrisi tarafından boyaların toksikolojik ve ekolojik özellikleri üzerine araştırma çalışmaları yapılmaktadır. Toksikoloji çalışmalarında boyalar; akut zehirlilik, deri ve göz tahrişi, kronik zehirlilik, hassaslaştırma, mutojen özelliği, kanserojen özelliği gibi birçok yönden ele alınmaktadır. Hassaslaştırma durumunda dispers ve reaktif boyar maddelerin insan sağlığı ve alerjik etkisi belirlenebilmektedir. Prival ve Ames testleri ile de maddenin mutojenik etkisi araştırılmaktadır [19]. Boyar maddenin kanserojenik etkilerinin belirlenmesinde ise akut ve kronik zehirlilik deneyleri gerçekleştirilmektedir. Kanserojenik etkilerinin değerlendirildiği çalışmalar sonucunda bazı boyaların insanlar ve hayvanlar üzerinde etkisi olduğu belirlenmiş ve bunlardan birkaçı Tablo 1.3'te verilmiştir.

**Tablo 1.3:** Potansiyel kanserojen maddeler [20]

C.I. Adı	C.I. No	Kimyasal Sınıf	Sınıflandırma		
			IARC <sup>(a)</sup>	NTP <sup>(b)</sup>	EEC <sup>(c)</sup>
Acid Boya	16155	Azo	2B		
Acid Red 26	16150	Azo	2B		
Acid Violet 49	42640	Trifenilmetan	2B		
Basic Yellow 2	42100	Ketonimine	2B		
Basic Red 9	42500	Trifenilmetan	2B	B	Kat 2
Basic Violet 14	42510	Trifenilmetan	2B		
Disperse Orange 11	60700	Anthraquinone			
Disperse Blue 1	64500	Anthraquinone	2B	B	Kat 2
Solvent Yellow 1	11000	Azo	2B		Kat 2
Solvent Yellow 2	11020	Azo	2B	B	
Solvent Yellow 34	41001:1	Difenilmetan	2B		

(a) Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC): 2B: insan üzerinde muhtemel kanserojen etki (IARC).

(b) Birleşik Devletler Toksikoloji Programı, 9. NTP Raporu: B: insanda kanserojen etkisi beklenen (U.S.National Toxicology Program).

(c) EEC Ek 1: Kat 2: insana kanserojen etkisini gösteren yeterli kanıt olması. (EU Directive)

(d) Grup I olarak sınıflandırılan ürün (insan üzerinde kanserojen etki).

Boyar maddelerin sentetik kökenli olması ve karmaşık aromatik yapılar içermesi, boyaların kararlı yapıda olmasını sağlamaktadır. Boyalı atıksulardan renk giderimi de boyar maddenin düşük biyolojik parçalanabilirliğinden ve boyar maddenin biyolojik arıtım sırasında aktif çamura adsorbe olmasından dolayı zorlaşmaktadır [8]. Bu nedenle atıksudaki rengin giderimi, klasik arıtma yöntemleri yerine mekanik, kimyasal ve ileri arıtma tekniklerinin birlikte kullanılmasını gerektirmektedir [21].



Çeşitli atıksular için alıcı ortama deşarj kriterleri SKKY’de belirlenmiş olup, renk parametresi ile ilgili yapılan sınırlandırmalar ve düzenlemeler son yıllarda hız kazanmıştır. SKKY’de renk parametresine ait sınır değeri Tablo 1.4’te verilmiştir.

**Tablo 1.4:** Belirlenen endüstriler için renk deşarj sınır değeri [22]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
<b>(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)</b> Renk	(Pt-Co)	280	260

Atıksularında renk değerleri sınırlandırılan sanayi dalları aşağıda verilmiştir [22];

- Gıda Sanayii (Maya Üretimi- Zeytinyağı ve Sabun Üretimi, Katı Yağ Rafinasyonu- Mezbahalar ve Entegre Et Tesisleri- Hayvan Kesimi Yan Ürünleri İşleme ve Benzeri Tesisler)
- İçki Sanayii (Alkolsüz İçkiler Meşrubat Üretimi ve Benzerleri- Alkol, Alkollü İçki Üretimi ve Benzerleri- Malt Üretimi, Bira İmalı ve Benzerleri- Melastan Alkol Üretimi)
- Maden Sanayii (Kadmiyum Metali, Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Çinko Madenciliği, Kurşun ve Çinkonun Rafinize Edildiği Tesisler, Kalsiyum, Florür, Grafit ve Benzeri Cevherlerin Hazırlanması- Çimento, Taş Kırma, Karo, Plaka İmalatı, Mermer İşleme, Toprak Sanayi, ve Benzerleri)
- Tekstil Sanayii (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye- Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri- Pamuklu Tekstil ve Benzerleri- Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri- Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri- Halı Terbiyesi ve Benzerleri- Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)
- Petrol Sanayii (Hidrokarbon Üretim Tesisleri)
- Deri, Deri Mamulleri ve Benzeri Sanayileri
- Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Yarı Selüloz Üretimi- Hurda Kağıt, Saman ve Kağıttan Ağartılmamış Selüloz Üretimi- Ağartılmış Selüloz Üretimi- Saf Selüloz Üretimi- Nişasta Katkısız Kağıt- Nişasta Katkılı Kağıt- Yüzey Kaplamalı, Dolgulu Kağıt- % 5 ten Fazla Odun

Lifleri İhtiva Eden Ancak Kırpıntı Kağıt Yüzdesi Yüksek Olmayan Kağıt-Kırpıntı Kağıttan İmal Edilen Kağıt- Parşömen Kağıdı)

- Kimya Sanayii (Boya Üretimi ve Benzerleri- Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri- Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)
- Metal Sanayii (Metal Renklendirme-Laklama/Boyama)
- Taşıt Fabrikaları (Otomobil, Kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet ve Benzeri Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar)
- Küçük Ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri Ve Sektör Belirlemesi Yapılamayan Diğer Sanayiler)
- Katı Artık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri
- Biodizel Tesisleri

Atıksuların içerdiği boyar madde giderimi hem çevresel ekosistemin sürdürülebilirliği açısından hemde aşırı su ihtiyacı olan tekstil endüstrisinin arıtılmış sularını yeniden kullanabilir hale getirmesi açısından önemli olmaktadır.

### **1.3 Atıksulardan Boyar Madde Gideriminde Kullanılan Yöntemler**

Renkli atıksuların arıtımıyla ilgili çeşitli yöntemler vardır. Bunların başlıcaları biyolojik, kimyasal ve ileri arıtım yöntemleri olarak sıralanabilir [23]. Bu bölümde arıtım prosesleri ve yapılan çalışmalar kısaca özetlenmiştir.

#### **1.3.1 Biyolojik Arıtım**

Klasik aerobik aktif çamur sistemleri yüksek organik madde giderimi sağlamalarından dolayı evsel atıksuların arıtılmasında çok yaygın olarak kullanılan proseslerdir. Fakat tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boya bileşikleri ya biyolojik olarak çok zor ayrışmakta ya da hiç bozunmamaktadır. Bu boya bileşenlerinin sürekli değişiklik göstermesi sonucu bakterilerin arıtıma adaptasyonu da zorlaşmaktadır.

Özellikle bazı asit, reaktif [24], bazik, direk ve azo boya içeren renkli atıksuları mikroorganizmalar biyolojik olarak indirgeyememekte, ancak bir kısmını adsorbe ederek ortamdan uzaklaştırmaktadırlar [4]. Anaerobik prosesler ile renk giderim veriminin arttığı fakat giderim performansının yeterli olmadığı belirlenmiştir. Tekstil atıksularında bulunan sülfatın da anaerobik koşullarda hidrojen sülfid bileşenine dönüşebildiği bilinmektedir [24].

Literatürde özellikle azo boyaların arıtımı amacıyla oluşturulan saf mikroorganizma ve enzim kültürleri ile mikrobiyolojik renk giderim çalışmaları da bulunmaktadır. Bu çalışmalarda özellikle gıda, ilaç ve kozmetik yoluyla vücuda alınan boyaları azaltmak amacıyla *Clostridium*, *Salmonella*, *Bacillus*, *Eubacterium* ve *Escherichia coli* gibi bağırsak bakterileri kullanımı öne çıkmaktadır [25].

Gavazza vd. (2014) yaptıkları aerobik ve anaerobik prosesleri içeren renk giderim çalışmasında; Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı (UASB) ve havalandırılmalı batık biyofiltre (SAB) sistemi kullanmışlardır. 14-21 saatlik bekletme sürelerinde %30-96 renk ve %71 maksimum KOİ giderimi bulunmuş olup, artan sülfat konsantrasyonlarında giderim verimlerinin düştüğünü belirtmişlerdir [26].

Santos vd. (2010) sentetik boya (Congo Red) ve gerçek tekstil atıksuyunun 2 farklı anaerobik sistemde (asidojenik ve metajonik) arıtımını incelemiştir. Sentetik atıksuda yüksek giderim verimleri (%80-95) elde edilmiş olup, gerçek atıksu için bu değerlerin daha düşük (%44-57) olduğu tespit edilmiştir [27].

### 1.3.2 Adsorpsiyon ve İyon Değişimi

- *Adsorpsiyon*

Aktif karbon renk gideriminde granüler (GAC) ve partiküler (PAC) formda uzun yıllardır kullanılan bir adsorbenttir, aktif karbonla kolon ve kesikli reaktör kullanılarak arıtım gerçekleştirilebilir [24]. Adsorpsiyon ile renk giderimi; molekül yapısı, boyar maddenin sudaki çözünürlüğü, moleküle bağlı gruplar,

konsantrasyon gibi boyar maddeye bağı olan etmenlerden ve adsorban yüzey alanı, sıcaklık, pH, temas süresi gibi diğer faktörlerden etkilenmektedir [28].

Katyonik, asit ve mordan boyalar için aktif karbonla renk giderimi etkiliyken; dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için aynı giderim oranları sağlanamamaktadır [29].

Literatürde daha ucuz maliyetli doğal killer (Montmorillonite [30], illite [31], klinoptilolite [32]) ve çeşitli biyosorbentler (Uçucu kül, mısır sapı, cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, pamuk atıkları [33]) kullanılarak yapılan renk giderim çalışmaları bulunmaktadır. Kullanılan ucuz adsorbentlerle işlem maliyetlerinin düşürülmesi amaçlansa da, rejenerasyon ve kullanılmış adsorbentin uzaklaştırma işlemleri hem maliyetli hemde zahmetli olacaktır [10].

- *İyon Değişimi*

Renkli atıksuların arıtımında iyon değiştiricilerin kullanımı adsorpsiyon prosesi kadar yaygın değildir. Bunun nedenini iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olması olarak düşünülmektedir. İyon değişimi metodu dispers boyalar için etkili olmamaktadır. İyon değiştiricilerin rejenera edilebilirliğinden dolayı adsorpsiyondaki gibi adsorban kaybının bulunmaması ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesi yöntemin avantajlarından. Organik çözücülerin pahalı olması nedeniyle yöntemin maliyetli bir işlem olması ise dezavantajdır [29].

### **1.3.3 Membran Prosesler**

Günümüzde atıksu arıtımında ve su geri kazanımında ticari olarak uygulanabilen membran prosesleri mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmozdur [24]. Membran proseslerin atıksudan boyayı uzaklaştırması, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi çok iyi avantajları vardır [10].

Membran teknolojilerinin dezavantajları arasında ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf edilme sorununun bulunması, maliyet giderlerinin

yüksek olması, membranın tıkanma ihtimalinin olması ve membranın belirli bir zamandan sonra yenilenme ihtiyacı sayılabilir [11].

Bazı atıksuların geri kazanımında ters osmoz tek başına kullanılabileceği gibi; koagülasyon ve mikrofiltrasyon gibi ön arıtım işlemlerinden sonra da kullanılabilir. Anaerobik arıtımın devamında aerobik arıtım ve membran sistemlerinin kullanılması da iyi bir alternatif arıtım yöntemi olabilmektedir [27].

Şahinkaya vd. (2015) aerobik ve anaerobik membran biyoreaktörleri kullanarak sentetik tekstil atıksuyundan KOİ ve renk giderimini incelemiştir. Yaklaşık 160 gün süren çalışma sonucunda AnMBR'de renk giderimi yüksek olurken, AeMBR'de %30-50 arasında olmuştur [34].

#### **1.3.4 Kimyasal Koagülasyon-Flokülasyon**

Kimyasal yumaklaştırma ve flokleştirme prosesleri tekstil atıksularının arıtımda en çok kullanılan proseslerdir. Bu prosesler biyolojik arıtımla birlikte veya ayrı olarak kullanılmaktadır [24].

Demir-Magnezyum tuzları, kireç ve alüminyum poliklorür koagülant olarak kullanılmaktadır. Flokülasyonu arttırmak amacıyla polielektrolit dozlaması da yapılabilmektedir. Sülfür ve dispers boyaların bu metotla giderimi verimi yüksektir. Asit, direk, reaktif, vat boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan floklar zayıf yapıdadır ve ortama flokülant ilave edilmesi durumunda da çökeltme verimleri yeterince artmamaktadır. Yüksek kimyasal sarfiyatları ve büyük hacimde çamur oluşumu bu prosesin dezavantajlarıdır [25].

Aziz vd. (2009) farklı reaktiflerin (polialüminyumklorür (PAC) ve alüm) sızıntı suyundan KOİ, toplam askıda katı, renk ve bulanıklık giderimi üzerine etkisini incelemiştir. Giderim optimizasyonlarının yapıldığı çalışmada en iyi arıtım şartları PAC dozu 2 g/L pH 7.5'da ve alüm dozu 9.5 g/L pH 7'de olarak bulunmuştur [35].

### **1.3.5 Elektrokimyasal Prosesler**

Elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon gibi arıtım yöntemleri, farklı karakteristikteki atıksuların arıtımında reaktif olarak elektronların kullanıldığı çok yönlü teknolojilerdir. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır [29].

Elektrokimyasal proseslerin en önemli avantajı arıtım süresince kimyasal kullanılmamasıdır. Arıtımın otomatik kontrol edilebilir olması işletme ve bakım maliyetlerini azaltmaktadır. Elektrik sarfiyatı, elektrot değişim maliyetleri ve metal hidroksit çamurunun oluşabilmesi ise dezavantaj olarak sayılabilir [36].

Fil vd. (2012) Direct Red 23 boyasından elektrokoagülasyon ile renk giderimini incelemiştir. Alüminyum elektrodun kullanıldığı çalışmada pH'nın etkili bir faktör olduğu belirlenmiş ve 30 dk reaksiyon süresi sonunda %98 renk giderim verimi elde edilmiştir [37].

### **1.3.6 Kimyasal Oksidasyon**

Yüksek oksidasyon potansiyeline sahip kimyasallar kullanılarak organik kirleticilerin oksitlendiği proseslerdir. Oksitlenme proseslerinde, oksitleyiciler ile boyarmaddenin biyolojik olarak parçalanabilir hale dönüştürülmesi sağlanır [10]. Tablo 1.5'te bazı yükseltgeme ajanlarına ait redoks potansiyelleri verilmiştir, buna göre oksidasyon potansiyeli en yüksek olan hidroksil radikallerinin oluşumunun sağlanması oksidasyonun temelini oluşturmaktadır.

**Tablo 1.5:** Bazı yükseltgen maddelerin redoks potansiyelleri [38]

Oksitleyici Madde	Eo, V
Flor	3,03
Hidroksil radikali	2,80
Atomik oksijen	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen peroksit	1,77
Permanganat iyonu	1,67
Hipokloröz asit	1,49
Klor	1,36
Klor dioksit	1,27
Brom	1,09

Oksidasyon yöntemi biyolojik parçalanabilirliği düşük olan atıkların arıtımında kullanılabilir. Ayrıca kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Oksidasyonda amaç, boyar maddelerin kromofor gruplarının renk veremez duruma getirilmesi ve indirgenen ara ürünlerin biyolojik oksidasyona uygun formlara dönüştürülmesidir [39]. Oksidasyon reaktifi olarak klor, klordioksit, hidrojen peroksit, ozon gibi bileşenler kullanılabilir.

- *Klor*

Sodyumhipoklorit, hipokloröz asit ve klordan daha az reaktif olan klordioksit gibi bileşenler renkli atıksuların arıtımında kullanılabilir. Klor uygulaması düşük maliyetli olmasına karşın; inorganik bir bileşen olan klorun sudaki organik bileşenlerle tepkimeye girerek “Klorlu organik maddeler, AOX (adsorblanabilen organik halojenler)” olarak adlandırılan kanserojen bileşenleri oluşturduğu

bilinmektedir. Bu nedenle klorun dezenfektan ve oksitleyici olarak kullanımını bazı ülkelerde sınırlandırılmıştır [24].

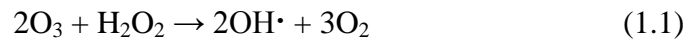
Wu vd. (2015) UV ve klor kullanarak, Reactive Red 2 boyasından renk ve TOC giderimini araştırmışlardır. Çalışmada tuz, klor konsantrasyonu ve pH'nın etkisi incelenmiştir. UV tek başına arıtımda etkili olmazken, klor eklendiğinde renk giderim verimi artmıştır. TOC gideriminde ise prosesin etkili olmadığı (verim<9%10) belirtilmiştir [40].

- *Hidrojen Peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)*

Hidrojen peroksit tek başına kullanıldığında normal sıcaklık ve pH değerinde etkili olmaktadır. Özellikle asidik şartlarda Fe<sup>+2</sup> gibi metal iyonlarının (Al<sup>+3</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Cr<sup>+3</sup> gibi) katalizörlüğünde (Fenton reaksiyonu) kullanılabilir. Güçlü ve ucuz bir oksidant olup uygulaması kolaydır [41]. Hidrojen peroksit farklı İOP prosesleri ile birlikte daha etkili olacağından ozon, UV ve katalizör kullanılarak kombine edilebilir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> kombinasyonu ile renk giderimi direk, metal kompleks, bazı dispers boyarmaddeler için uygundur. Asit ve kırmızı dispers boyarmaddeleri içeren atıksuların renk gideriminde ise çeşitli problemler oluşmaktadır [39].

Hidrojen peroksitin ozonla arıtımı katalizlediği ve hidroksi oluşumu reaksiyonunu tetiklediğini belirtmektedirler. Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



Denklem 1.1'de verilmiştir. Muruganandham vd. (2007) Reactive Orange 4 ve Reactive Yellow 14 azo boyalarının çeşitli İOP kullanarak renk giderimini araştırmışlardır. Tüm boyalar tüm proseslerle arıtılabilmiş olup, etki sırasına göre Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV > UV/TiO<sub>2</sub> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> şeklinde olduğu tespit edilmiştir [42].

- *Ozon*

Ozon, redoks potansiyeli yüksek olan bir oksidanttır. Ozon suda çözünme durumunda kararsız bir gaz olduğu için uygulama yapılacak yerde üretilmelidir.



Çamur oluşturmeyen bir proses olmasına rağmen yüksek uygulama maliyeti nedeniyle kullanımı kısıtlanmaktadır.

$H_2O_2/O_3$  ve Ozon/UV prosesleri birlikte uygulanabilmektedir. Ozonlama işleminin yüksek pH'larda daha etkili olduğu bilinmektedir [24]. Arıtımda ozon sarfiyatını azaltmak yani maliyeti düşürmek amacıyla yüksek organik yüke sahip atıksularda, KOİ değerinin düşürülmesine yönelik bir ön arıtma (Örn: biyolojik arıtma) uygulanması yararlı olmaktadır [39].

Boya banyosu çıkış suyunda yapılan çalışmada,  $O_3/O_2$  karışımı saatte 2340 mg/L dozda uygulandığında kısa sürede renk giderimi olduğu fakat KOİ ve TOK değerlerine göre ancak bir saat sonunda giderimin sağlandığı görülmüştür [43]. İleri oksidasyon proseslerinin birlikte kullanılmaları ile etkinliği arttırılabilmektedir. Tablo 1.6'da bu yöntemler ve kombinasyonları belirtilmiştir.

**Tablo 1.6:** İleri oksidasyon yöntemleri [38]

Yöntem
$Fe^{+2}/H_2O_2/UV$ (Foto fenton)
$Fe^{+2}/H_2O_2$ (Fenton)
$Fe^{+2}/H_2O_2/ultrases$ (Sono fenton)
$H_2O_2/UV$
Ozon/UV
Ozon/ $H_2O_2$ (Perozon)
Ozon/ $H_2O_2/UV$
Ozon/ $H_2O_2/TiO_2$
$TiO_2/UV$

### 1.3.7 Fotokimyasal Oksidasyon

- *UV/TiO<sub>2</sub> prosesi*

Radikal kaynağı olarak bu proseste yarı-iletkenler kullanılmaktadır. Yarıiletkenler, iletken ve yalıtkan arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan katılardır. Işık, bir enerji kaynağı oluşturup, bir elektronun valans bandından iletim bandına geçişinde veya enerji bandının uyarılması sonucu enerji yükseltilmesinde kullanılmaktadır [44].

- *Ozon/UV*

Etkili bir ozon fotolizi için UV lambasının maksimum radyasyon çıkışı 254 nm olmalıdır. Kimyasal maddeler hem hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek, hem de UV ışınları absorpsiyonuyla parçalandıkları için, O<sub>3</sub>/UV prosesi daha etkilidir [44]. Biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuyunun KOİ'si O<sub>3</sub>/UV prosesi ile 200-400 mg/L'den 50 mg/L'e düşerken, ozon tek başına bu değeri 286 mg/L'e kadar düşürebilmiştir [45].

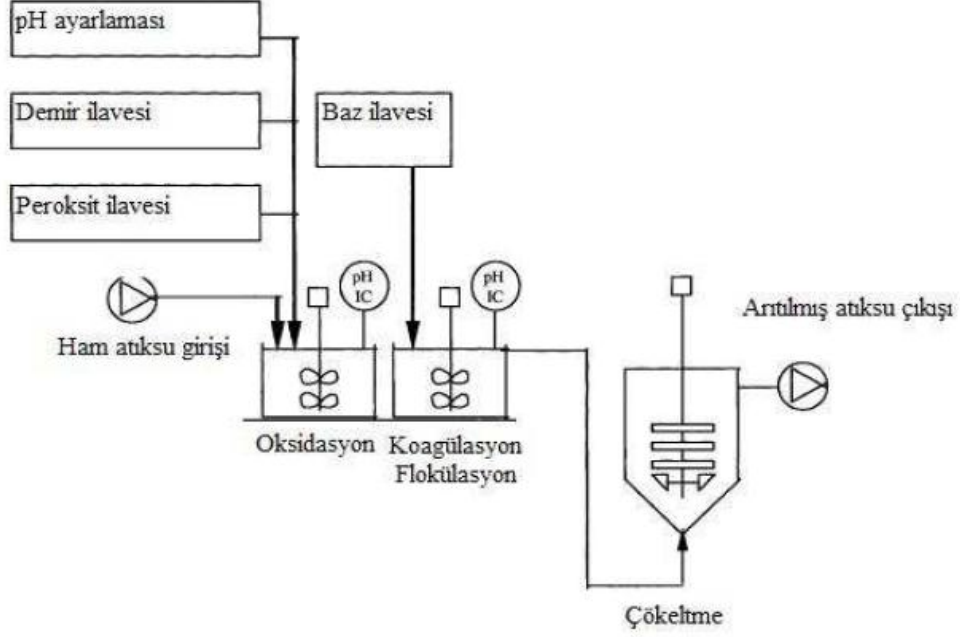
- *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV*

Fotokimyasal oksidasyonda UV ışığı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'i aktive ederek hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar. Ortamdaki radikallerin artması da parçalanmayı arttırmaktadır. Işık kaynağı olarak güneş ışınları kullanılabilceği gibi farklı dalga boyunda ışık üreten civa lambaları da kullanılmaktadır. Fotokimyasal oksidasyonun en önemli avantajı atık çamur oluşmaması, dezavantajı ise maliyetli bir işlem olmasıdır [29]. Araştırmalarda UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonunun nötral pH da daha etkili olduğu belirlenmiştir [23].

### 1.4 Fenton Prosesi

Bir ileri yükseltgenme işlemi olan Fenton metodu Henry John Horstman Fenton tarafından yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Fakat 1960'lardan sonra bir yükseltgenme süreci olarak kullanıma başlanmıştır.

Fenton prosesi; asidik şartlar altında daha kararlı olan  $Fe^{+2}$  iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon sonucu oksitleme potansiyeli yüksek olan hidroksil radikalleri oluşmaktadır [3]. Fenton prosesi pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürme olmak üzere genel olarak 4 aşamada gerçekleşir [46].



Şekil 1.11: Fenton prosesi uygulama şeması [46]

Tablo 1.7: Fenton prosesinin avantaj ve dezavantajları [39]

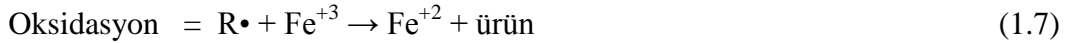
AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Düşük ilk yatırım maliyeti	İlave kimyasal maliyetleri
Düşük bekletme süresi	Çamur oluşumu
Toksik ve parçalanması zor bileşen giderimi	Reaksiyonların gerçekleştiği şartların sürdürülebilirliğinin zor olması
Kolay işletim uygulanabilirliği	Korozyon problemi
Artan biyolojik arıtılabilirlik	Köpük kontrolü gerekliliği

Fenton metodunun çeşitli avantaj ve dezavantajları Tablo 1.7’de gösterilmiştir. Uygulamadaki mekanik aksamın basit olması, sıcaklık çalışma aralığının geniş olması, oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin birleşiminden oluşması ve sudaki oksijen konsantrasyonunu arttırması da yöntemin diğer avantajlarındandır [39].

2<pH<5 olduğu durumda demir iyonlarının bulunduğu ortama hidrojen peroksit ilavesi sonucu ortamda bulunan organik bileşenlerle aşağıdaki redoks reaksiyonları oluşur [47]:



Bu noktadan itibaren üç ayrı reaksiyon gerçekleşebilir [44]:



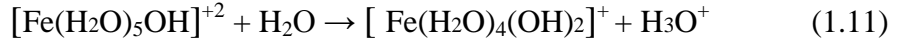
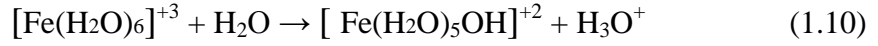
veya,



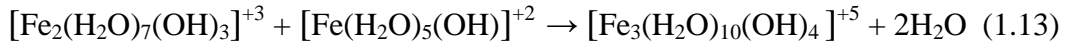
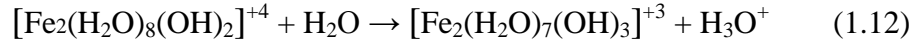
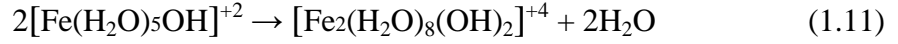
veya,



RH gibi doymamış boya moleküllerinin kimyasal olarak bozunması ve boyaların renksiz hale gelmesi; oluşan hidroksil radikali (OH<sup>•</sup>) tarafından parçalanmış boya molekülündeki kromofor veya kromojen yapının yok edilmesi ile gerçekleşir. Böylece, demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere tepkimeye girerler ve Denklem 1.10 ve 1.11’de verilen pıhtılaştırma tepkimeleri meydana gelir.



pH 3,5-7 aralığında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir:



Bu reaksiyonların mekanizmaları çok karmaşık olup, reaksiyon şartları ve kullanılan katalitik maddeye bağlı olarak değişkenlik gösterebilir [41].

Fenton prosesini etkileyen faktörler ise şu şekilde sıralanabilir;

- *pH*

Fenton oksidasyonunda pH önemli bir parametre olmasının yanı sıra proses  $2 < \text{pH} < 4$  şartlarında gerçekleşmektedir. pH 4'ten daha yüksek olduğunda  $\text{Fe}^{+2}$  iyonlarının kararlılığı bozulmakta ve bu iyonlar kolayca demir hidroksit kompleksleri oluşturma eğilimine sahip olan  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarına dönüşmektedir. Hidrojen peroksit ise bazik ortamda kararsızdır ve ortamda oksijen bulunduğunda parçalanabilir ve oksidasyon yeteneğini kaybedebilir [39].

- *Demir İyonu Konsantrasyonu*

Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızı artar. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Hatta fazla demirin kullanılmasından dolayı işlem sonrası çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır [3].

- *Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu*

Hidrojen peroksit hidroksil radikallerinin oluşmasında ve oksidasyonda önemli bir parametredir. Genellikle parçalanma yüzdesi hidrojen peroksit konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artar. Kalıntı hidrojen peroksit,  $\text{KOI}$ 'nin

artmasına neden olacağından, optimum dozun iyi tespit edilmesi gerekmektedir [44].

- *Sıcaklık*

Fenton prosesinde reaksiyon hızı sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır. Bununla birlikte sıcaklık 40-50 °C'nin üstüne çıktığında hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanma hızının artacağından, hidrojen peroksitten yararlanma verimi düşmektedir. Fenton prosesinde en uygun sıcaklık aralığı 20-40°C'dir [48]. Tekstil işlemlerinde de belirtilen sıcaklık aralığında atıksu oluşması bu prosesin kullanımını açısından bir avantaj sağlamaktadır.

- *Kirletici Derişimi*

Hidroksil radikallerinin konsantrasyonu tüm boya konsantrasyonları için sabit kalması durumunda artan boya derişimleri ile renk giderim verimi düşmektedir [5].

## **1.5 Deneysel Tasarım ve Yanıt Yüzey Yöntemi**

Sistemlerin ve süreçlerin performansı üzerine yapılan işlemlerde genelde deneysel çalışmalar kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalardaki problemlerin çözümünde temelde deneme yanılma yaklaşımı kullanılarak çözüme ulaşmak amaçlanmaktadır [49]. Geleneksel deney tasarım yöntemleri yüksek malzeme maliyeti, uzun zaman ve kaynak gerektiren yöntemlerdir. İstatistiksel deney tasarımı minimum zaman, kaynak ve harcama ile maksimum anlamlı verilerin toplanmasını sağlamaktadır. Bu nedenle deney tasarımı araştırmalar için geleneksel yöntemlerden uzak yeni bir yaklaşım geliştirir [50].

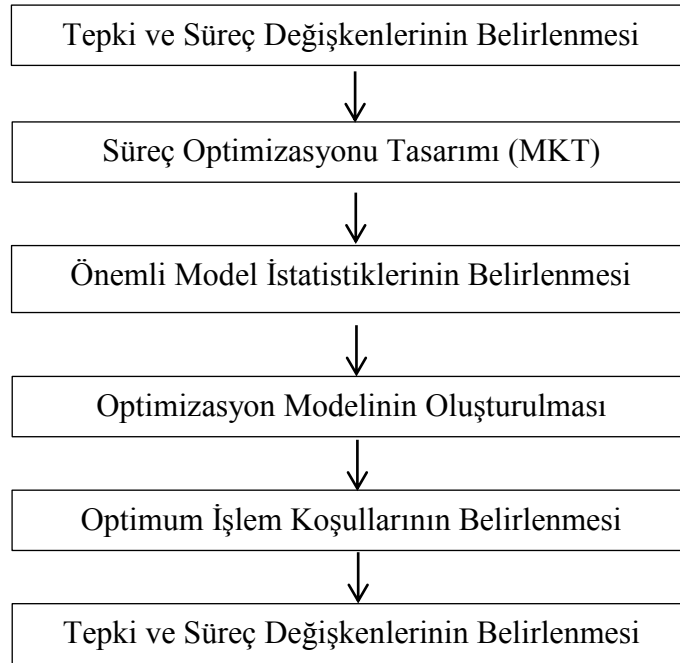
Deney tasarımının avantajlarından bazıları;

- Süreç veriminin artırılması,
- Değişkenliği azaltarak hedeflenen gereksinimlere daha yakın sonuç elde edilmesi,
- Gelişim süresinin kısaltılması,
- Toplam maliyetlerin düşürülmesi olarak sıralanabilir.

Gerek laboratuvarında gerçekleştirilen küçük çaplı araştırmalarda gerekse pilot tesis seviyesinde ve endüstriyel alanda deneyler, “Yanıt Yüzey Yöntemi” kullanılarak sayıca azaltılabilmekte daha ucuz ve verimli sonuçlar elde edildiği gibi mevcut sürecin geliştirilmesinde ve optimizasyonunda da bu yöntem yaygın olarak uygulanmaktadır.

RSM; tepki (response) değişkenine etki eden çok sayıda parametrenin olması durumunda; problemlerin analiz edilmesinde ve modellenmesinde kullanılan istatistiksel tekniklerin ve matematiksel ifadelerin birleşimidir [51]. RSM verileri en küçük kareler metoduna göre bir modele uydurmak amacıyla merkezi kompozit tasarım (MKT) gibi bir deneysel tasarım metodu kullanır. Önerilen modelin yeterliliği programda gerçekleştirilen varyans analizi (ANOVA) gibi kontrol testleri ile doğrulanır [52]. Tablo 1.8’de deneysel tasarım süreci aşamaları sıralanmıştır [53].

**Tablo 1.8:** Optimizasyon uygulaması için işlem sırası



Deney tasarımı yönteminin; Taguchi, Tam faktöriyel, Kesirli faktöriyel ve Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) kapsamında olan Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ve Box-Behnken, Karışım Tasarımı gibi farklı türleri bulunmaktadır.

- *Taguchi Metodu*

Taguchi deneysel tasarım metodunda geliştirilen metodoloji sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarımı kavramlarından oluşur. Taguchi yönteminin asıl amacı; hedef değer etrafındaki değişkenliği azaltmaktır. Taguchi metodunda ortogonal diziler kullanılır, aynı zamanda gürültü oranı (S/N-Signal/Noise) analizi ile hesaplama yapılabilir [54].

Taguchi yönteminin diğer yöntemlerden ayıran en önemli özellik, belirlenen rassal deneyler dışında da optimal sonuç bulunabilmesidir. Tasarımcı tarafından serbest bir şekilde belirlenebilen parametreler tasarım parametreleridir. Kontrol edilemeyen etkenler ise gürültü faktörleri olarak ifade edilmektedir [51].

- *Tam Faktöriyel Metodu*

En az iki veya daha fazla parametre ve bu parametrelere ait en az iki veya daha seviyelerin bulunduğu deneylerde seviyelerin birbirleri ile çarpımları ile oluşan kombinasyondur. Bu deney modeline göre; çalışmamızda da kullanılan 4 parametrelili ve her bir parametrenin 3 seviyesinin olduğu tasarım için  $(3^4)$   $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$  adet deney yapılması gerekmektedir [55].

Bir sistemde gerçekleştirilecek deneylerde faktöriyel tasarım metotları kullanıldığı zaman, elde edilen varyans analiz tabloları sayesinde matematiksel modeller türetilir. Faktöriyel deney tasarımı metotları uygulanarak gerçekleştirilecek deneyler, belli bir sistematığe göre değil tamamen rastgele seçilerek yapılması önemlidir. Burada asıl amaç, araştırmacıdan kaynaklanabilecek yanlılığı ortadan kaldırmaktır. Deney sırası; yazı-tura atılarak, rast gele veya torbadan kura çekilerek seçilebilir [6]. Tam faktöriyel deney tasarımında rastsal tam bloklamalar kullanılır. Bloklamanın temel amacı bilinmeyen ve kontrol edilemeyen hataların deneyi etkilemesini önlemektir [50].

- *Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) ve Merkezi Kompozit Tasarım (MKT)*

Yanıt yüzeyi yaklaşımında, çıktı değişkeni ile girdi değişkenleri arasındaki bilinmeyen, muhtemelen oldukça karmaşık yapıdaki gerçek ilişkiye birinci veya ikinci dereceden bir polinom ile yaklaşım yapılmaktadır [56].



Öncelikle toplanan verilerin birinci dereceden modele uygun olup olmadığı incelenir. Deney planına merkez noktada tekrarlar eklenerek modelin eğriselliği kontrol edilebilir. Eğer birinci dereceden doğrusal bir model verilere uygun değilse ya da modeldeki eğrisellik etkisi anlamlı çıkarsa ikinci dereceden bir modelde veriler değerlendirilmelidir.

MKT, YYY' nde en sık kullanılan uygulamalarından biridir. MKT deney stratejisi düzeyleri genellikle -1 ve +1 şeklinde kodlanan  $2^k$  faktöriyel bölümden,  $n_c$  sayıda ve düzeyi 0 olarak kodlanan merkez noktadan ve merkez noktadan  $\alpha$  kadar uzaklıkta  $2^k$  sayıda eksen noktasından oluşur. Gerçekleştirilecek olan toplam deney sayısı şeklinde hesaplanır. MKT deney stratejisi kullanılarak oluşturulacak ikinci dereceden modeldeki faktörlerin ana etkileri ve birinci mertebeden etkileşim etkileri  $2^k$  denemesinden elde edilir. Merkez noktalar yardımıyla ise modelin eğriselliği test edilebilmektedir [55]. MKT'da yer alan full quadratic model tasarım denklemi aşağıda verilmiştir.

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 \quad (1.14)$$

Burada tahmin edilen bağımlı değişken ( $y$ ) etkileyen faktörlerin korelasyonu sonucu oluşan regresyon katsayıları ( $\beta$ ): regresyon denklem sabiti ( $\beta_0$ ), doğrusal katsayılar ( $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ ), etkileşim katsayıları ( $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ ), quadratic katsayılar ( $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$ ) olmaktadır [52].

Tam faktöriyel tasarımda da deneysel parametreler sayısal değerler ile girilmekte olup model denklemi işlem sonucunda oluşmaktadır fakat deney sayısı açısından MKT'a göre dezavantajlıdır. (TFT  $3^4=81$  deney > MKT 32 deney). Ayrıca tam faktöriyel tasarımda parametreler arası ilişki doğrusal olarak incelenirken MKT'da bu ilişki parabolik olarak da değerlendirilmektedir. Çevresel etkilerin çıktı üzerindeki etkisini minimize etmek amacıyla rastgele deneyler gerçekleştirilmelidir. Bu amaçla TFT'da kura uygulaması gerekirken, MKT'da sistem bu koşulu dikkate alarak otomatik deney planı oluşturmaktadır.

Taguchi metodunda ise deney sayısı aynı şartlar için her iki dizayndan daha azdır (9 deney). Fakat sonuçlar istatistiksel bir model oluşturmayıp, sadece en iyi şartlar bulunabilmektedir. Ayrıca taguchi de nümerik verilerin dışında

faktörlerin sözel seviyeleri sisteme eklenebilmektedir. Bu nedenlerle çalışmamızda 4 farklı faktör ve bunların 3 farklı seviyelerinin bulunduğu YYY ve MKT yöntemi kullanılmıştır.

### **1.6 Fenton Prosesi Kullanılarak Yapılmış Bazı Literatür Çalışmaları**

Meriç vd. (2004), 100 ve 200 ppm RB5 çözeltisi kullanılarak yapılan çalışmada pH, sıcaklık, FeSO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlarının KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. 100 ppm RB5 çözeltisi için optimum pH: 3, sıcaklık: 40°C, 100 ppm FeSO<sub>4</sub> ve 400 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> şartlarında %71 KOİ ve %99 renk giderimi elde edilirken; 200 ppm RB5 çözeltisi için optimum pH: 3, sıcaklık: 40°C, 225 ppm FeSO<sub>4</sub> ve 1000 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> şartlarında %84 KOİ ve >%99 renk giderimi elde edilmiştir. Ayrıca numunelerin toksisite içeriğinin de incelendiği çalışmada; 75 ppm'in üzerindeki RB5 çözeltilerinde toksisite etkisinin arttığı ve 100 ppm'de çözeltinin %100 toksik olduğu tespit edilmiştir. Fenton prosesinin toksisite giderme üzerine etkili olduğu belirtilmiştir [57].

Ashraf vd. (2006), çalışmada azo boya olan Methyl Red'in fenton prosesi kullanılarak renk gideriminde tuz ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 10 farklı tuz çözeltisinin kullanılmış; NaIO<sub>3</sub> %26'lık degradasyon ile en az etkili, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sup>2</sup> ise %92 renk degradasyonu sağladığı tespit edilmiş. Boya degradasyonunu azaltmasının nedeni olarak NaIO<sub>3</sub> tuzundaki iyodat iyonlarının hidrojen peroksitle ya da hidroksil radikalleriyle reaksiyon vermiş olabileceği belirtilmiştir [58].

Peres ve Lucas (2006), Reaktif Black 5 boyasının fenton ve foto fenton yöntemleriyle renk ve TOK giderimi incelemiştir. Giderim verimleri üzerine pH, demir ve hidrojen peroksit dozu, boya konsantrasyonu gibi parametrelerin etkilerinin araştırıldığı çalışmada %97,5 ve %98.1 oranlarında renk giderimi elde edilmiş olup, TOK giderimi de fenton ve foto fenton için sırasıyla %21,6 ve %46,4 olmuştur. pH etkisi incelendiğinde ise; pH 1-2 seviyesinde giderimin düşük olduğu pH 3-4 aralığında maksimuma olduğu belirtilmiştir [59].

Sun vd. (2007), Amido black 10B ile yaptıkları çalışmada 60 dk reaksiyon süresi sonunda; pH: 3.5 , [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 0.50mM, [Fe<sup>+2</sup>]: 0.025 mM, boya konsantrasyonu: 50 mg/L ve sıcaklık 25°C şartlarında %99.25 renk giderim verimi elde etmişlerdir [60].

Alaton vd. (2009), Acid Blue 193 ve Reactive Black 39 azo boyalarının üretimini yapan fabrikadan temin ettikleri atık sularını kullanarak foto fenton benzeri prosesi ile KOİ, TOK ve renk giderimini araştırmışlardır. Central Composite Design kullanılarak giderimi etkileyen parametreler 2 farklı atıksu için optimize edilmiştir. AB 193 üretim atık suyu için optimum şartlar Fe<sup>+3</sup>: 1.5mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 35mM, KOİ≤200 mg/L ve reaksiyon süresi 45 dk'dır. Bu şartlar altında %98 renk, %78 KOİ ve %59 TOC giderimi tespit edilmiş, deneysel olarak elde edilen verilerin model tahminleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [61].

Sundaraman vd. (2009), yaptıkları çalışmada Reactive Yellow 16 boyasından hazırlanmış 50 ppm'lik sentetik çözeltilerde fenton, fotofenton (250 W- civa lambası) ve sonofenton (ultrasound - frekansı 34 KHz) prosesleri ile renk ve KOİ giderimi incelenmişlerdir. En iyi giderim verimleri KOİ ve renk için %90 ve %98 ile foto-fentonda elde edilmiştir. pH 3'te tüm çalışmalar için maksimum KOİ ve renk giderimi elde edilmiş olup, demir ve peroksit dozu arttıkça giderim verimlerinin arttığı belirlenmiştir [62].

Bouasla vd. (2010), Metil Viyolet (MV) boyası içeren sulu çözeltilerden boyanın degradasyon yoluyla uzaklaştırılması işleminde Fenton prosesinin etkinliğini çalışmışlardır. Ayrıca pH, sıcaklık, karıştırma hızı ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve FeSO<sub>4</sub> dozu, boya konsantrasyonu gibi parametrelerin oksidasyon üzerine etkilerini incelemişlerdir. FeSO<sub>4</sub> katalizörünün FeCl<sub>3</sub> ve Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ile karşılaştırılması yapılarak demir iyonu türünün (Fe<sup>+2</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>+3</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) giderim üzerine etkisi araştırılmıştır. Optimum şartlar altında (pH 3, sıcaklık 30°C, 2,1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,06 mM Fe<sup>+2</sup>, 0,06 mM MV) 60 dk reaksiyon süresi sonunda %97,6'lık bir degradasyon sağlanmıştır. Fenton prosesiyle MV degradasyonunun, düşük demirsülfat ve hidrojenperoksit konsantrasyonlarında daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir [63].

Huang vd. (2011), yaptıkları çalışmalarında azo boya olan Reaktif Black 5'in fenton (Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve fenton benzeri (Fe<sup>+3</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesler ile giderimini

araştırmışlardır. Renk giderimine etki eden  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $H_2O_2$ , pH ve boya konsantrasyonu parametrelerinin ele alındığı çalışmada fenton ile renk gideriminin fenton benzeri procesten daha hızlı gerçekleştiği fakat aynı reaksiyon süresi (45dk) sonunda benzer renk giderim verimlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Fenton prosesinde 20 dk pH<3.5 şartlarında %92 renk giderimi gerçekleşirken, fenton benzeri procesta aynı şartlar altında renk giderimi %75 olmuştur. Demir ve hidrojen peroksit dozu arttıkça giderim verimi artarken; 20 ppm ve 100 ppm arasında boya konsantrasyonlarında yapılan çalışmada artan konsantrasyonun giderim verimini olumsuz etkilediği tespit edilmiştir [64].

Hashemian vd. (2013), çalışmada sentetik Metil Viyolet çözeltilisinden renk giderimi üzerine;  $Fe^{+2}$ ,  $H_2O_2$  dozları ve boya konsantrasyonu, sıcaklık,  $Cl^-$  ve  $SO_4^{-2}$  iyonlarının etkisi araştırılmıştır. Sıcaklık artışı ile giderimin arttığı, optimum şartlar altında pH 3 ve 15 dk reaksiyon süresi sonunda %95,5 renk giderimi olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak oksidasyon prosesinin uygulanabilir, kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik olduğu tespit edilmiştir [47].

Aziz vd. (2013), yaptıkları çalışmada reaktif bir boya olan Remazol Brilliant Blue'nun fentonla oksidasyonu ile KOİ gideriminin Response Surface Metodu ile optimizasyonunu incelemiştir. pH 3 ve boya konsantrasyonu 1000 ppm olarak seçilen çalışmada temas süresi için 90 dk seçilmiştir. Maksimum %78 giderim  $Fe^{+2}$ :Boya oranının 1:10 olduğu durumda elde edilmiş ve  $Fe^{+2}$ : $H_2O_2$  oranının 5'ten 25'e doğru artışı ile giderim veriminin arttığı belirlenmiştir [65].

Khavaran vd. (2014), Carmoisine boyasından hazırlanan sentetik çözeltilerde  $H_2O_2$ ,  $Fe^{+2}$  ve boya konsantrasyonu ile pH gibi parametrelerin etkisini Taguchi Metodu kullanarak incelemiştir. Fenton ve foto-fenton metotları kullanılarak yapılan çalışma sonucunda Fenton prosesi için en iyi giderim şartları olan 0.015 mmol  $Fe^{+2}$ , 0.15 mmol  $H_2O_2$ , 20 mg/L boya konsantrasyonu ve pH 3.5'ta boya giderimi %92,7 olmuştur. Foto fenton prosesi için de benzer şartlar altında %95,1 giderim verimi elde edilmiştir [66].

Hernandez vd. (2014), çalışmada bir azo boya olan Methyl Orange'ın sentetik çözeltisi kullanılmıştır. Central Composite Design yöntemi kullanılarak fenton oksidasyonu ve adsorpsiyon ile renk gideriminin optimizasyonu incelenmiştir. 100, 150 ve 200 ppm MO konsantrasyonları için 8, 14 ve 20 mM

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0.1, 0.2 ve 0.3 mM Fe<sup>+2</sup> dozlarında çalışma gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinin 22.dk'sında %70 renk giderimi elde edilmiş olup, maksimum renk giderimi olarak 0.2851 mM Fe<sup>+2</sup> ve 8.9 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> şartlarında %91 bulunmuştur. Fenton oksidasyonu için R<sup>2</sup> değeri %99 olarak hesaplanmıştır [67].

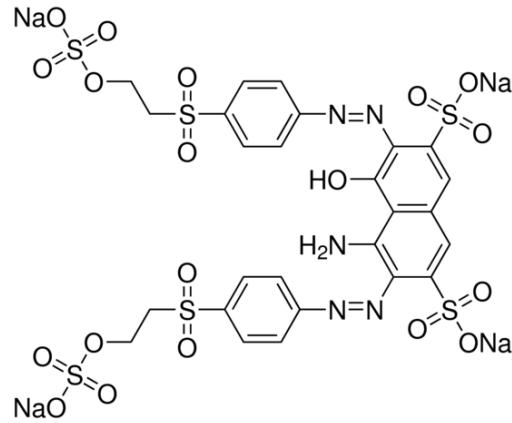
Torrades ve Montaño (2014), yaptıkları çalışmada İspanyadaki bir tekstil endüstrisinden temin ettikleri atık suda RSM ve 2<sup>3</sup> faktoriyel tasarımı kullanarak, fenton ve foto fenton prosesleri ile KOİ giderimini incelemişlerdir. Prosese etki eden parametrelerden sıcaklık, Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seçilmiştir. Optimum şartlar altında, 120 dk temas süresi sonunda Fenton ve foto-fenton prosesleri için %62,9 ve %76,3 oranlarında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Optimizasyon sonucunda korelasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) fenton ve foto-fenton için sırasıyla 0.985 ve 0.99 olarak bulunmuştur [68].

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1 Materyaller

#### 2.1.1 Kullanılan Kimyasallar

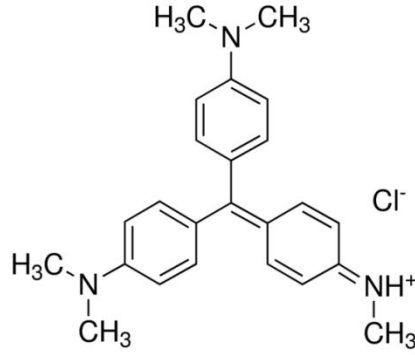
Deneysel çalışmalar tekstil endüstrisinde de yaygın olarak kullanılan, suda çözülebilir özellikteki anyonik Reaktif Black 5 (RB5) ve katyonik Metil Viyolet (MV) boyar maddelerinden sentetik olarak hazırlanan çözeltiler ile yapılmıştır. Ticari kalitedeki boyar maddelerden RB5 Sigma-Aldrich firmasından, MV ise Fluka'dan temin edilmiştir. Boyar maddelere ait kimyasal yapıları Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de, özellikleri ise Tablo 2.1 ile Tablo 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Reaktif Black 5 kimyasal yapısı [69]

Tablo 2.1: Reaktif Black 5 boyar maddesinin özellikleri [69]

Boya	Kimyasal Sınıf	C.I Adı	C.I No	Moleküler Ağırlık	Boya Yüzdesi	Kimyasal Formülü	$\lambda$ max
Reactive Black 5 (RB5)	Anyonik Boya	Remazol Black B	1709 5-24-8	991.82 g/mol	>50%	$C_{26}H_{21}N_5 Na_4O_{19}S_6$	597



**Şekil 2.2:** Metil Violet kimyasal yapısı [17]

**Tablo 2.2:** Metil Violet boyar maddesinin özellikleri [17]

Boya	Kimyasal Sınıf	C.I Adı	C.I No	Moleküler Ağırlık	Boya Yüzdesi	Kimyasal Formülü	$\lambda_{max}$
Metil Viyolet (MV)	Katyonik Boya	Bazik Viyolet 3	42535	393.958 g/mol	75%	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	584

Hidrojen Peroksit için %35 (w/w)  $H_2O_2$  (Merck) ve demir için toz halindeki  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (Merck) kullanılmıştır. Deney sırasında belirlenmiş oranlarda dozlama yapılabilmesi için 100.000 ppm stok  $H_2O_2$  ve 20.000 ppm stok  $Fe^{+2}$  çözeltileri oluşturulmuştur. Çözeltilerin pH ayarları için 1 M  $H_2SO_4$  ve 1 M NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Tüm çözeltiler saf su ile hazırlanmıştır.

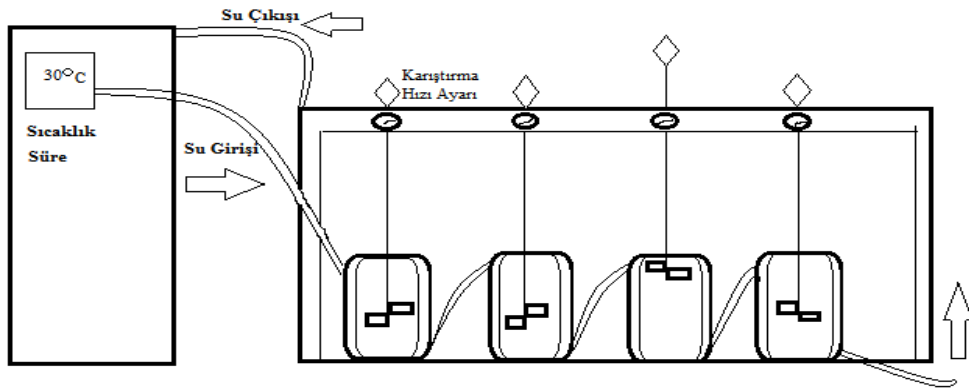
### 2.1.2 Kullanılan Cihazlar

- Hach Lange DR 5000 marka spektrofotometre
- Velp Scientifica FC6S marka Jar Test Cihazı
- Labo SM 3 marka ısı ayarlı su sirkülatörü
- WTW inolab 720 marka pH metre
- Hettich EBA III Santrifüj
- MSH Basic marka manyetik karıştırıcı

- Aquaturk marka saf su cihazı
- Precisa XB220A marka hassas terazi
- WTW marka termoreaktör

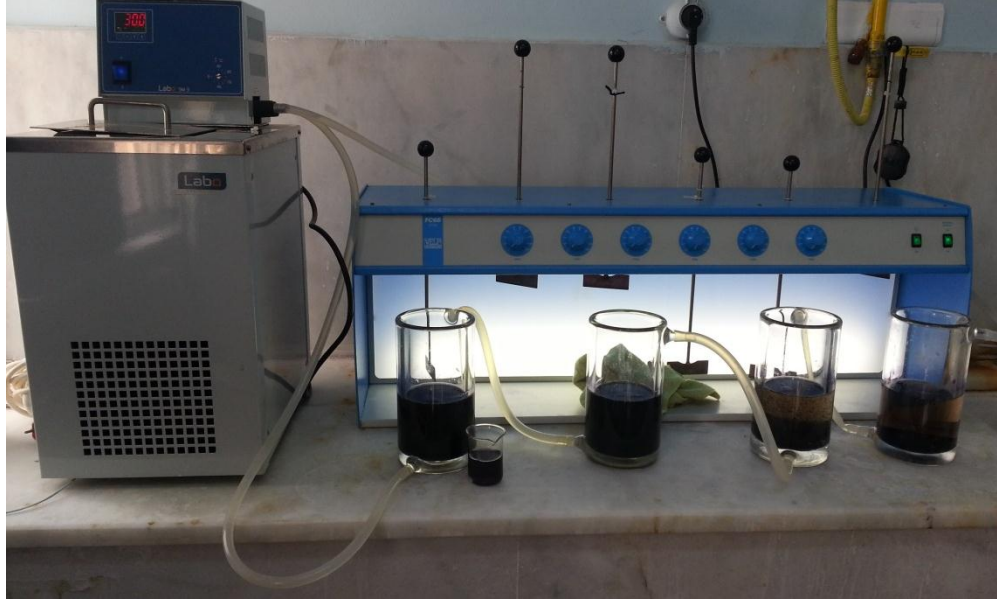
### 2.1.3 Deney Düzeneği

Deneyle 1 L'lik hacme sahip özel yapım ceketli cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında sıcaklığın sabit kalmasını sağlamak amacıyla ısıtıcı su sirkülatörü kullanılmıştır. Deneyle klasik 6'lı jar test düzeneğinde yapılmıştır. Şekil 2.3'te deneysel çalışmalarda kullanılan düzeneğine ait şematik çizim verilmiştir. Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te ise deneysel çalışmalara ait fotoğraflar bulunmaktadır.

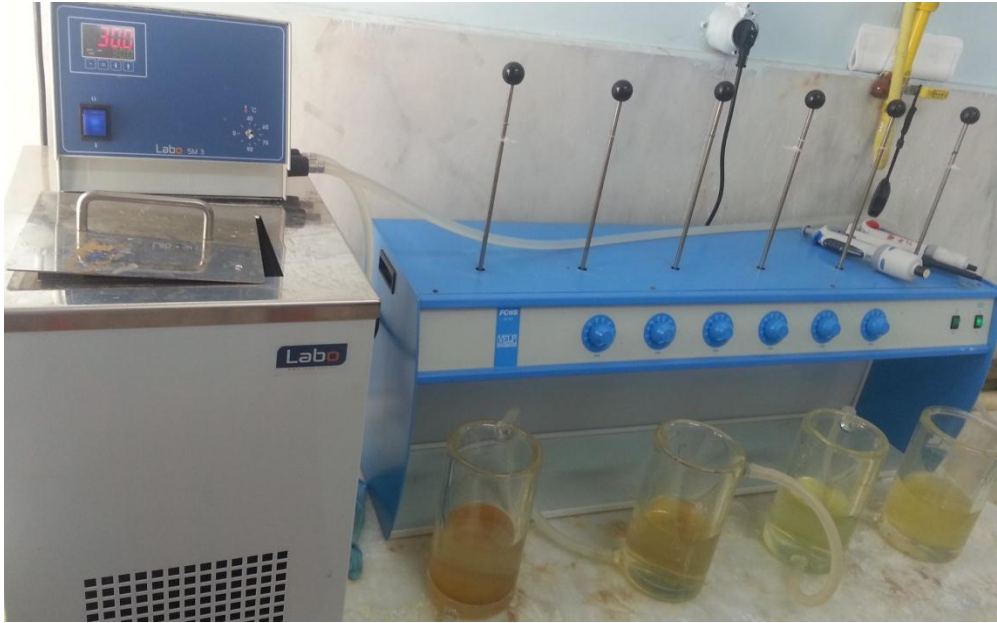


Şekil 2.3: Deney düzeneği şematik gösterim





Şekil 2.4: Deney sistemi işlem öncesi görüntüsü



Şekil 2.5: Deney sistemi işlem sonrası görüntüsü

## 2.2 Deneysel Metotlar

### 2.2.1 YYY ile Deneysel Tasarım

Fenton ile renk giderimi verimini etkileyen değişkenler ve bunların seviyeleri literatür verilerinden elde edilen bilgiler ve yapılan ön denemeler yardımıyla belirlenmiştir. Boyar madde konsantrasyonları seçilirken endüstrilerde kullanılan boya karışımlarının konsantrasyonlarına yakın olmasına dikkat edilmiştir [57]. Deney tasarımında Minitab 16 programı (Deneme Sürümü) ile YYY'nin MKT metodu kullanılmıştır. Tasarımda, 4 faktör ve bunların 3 farklı seviyesi ile 6 merkez deney bulunmaktadır. Proses parametreleri ve bunların düşük, orta, yüksek seviyeleri Tablo 2.3'te verilmektedir. Bu parametreler;

- Konsantrasyon(mg/L) ( $X_1$ )

- pH ( $X_2$ )

-Fe<sup>+2</sup> Dozu (mg/L) ( $X_3$ )

-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Dozu (mg/L) ( $X_4$ )

**Tablo 2.3:** Tasarım faktörleri ve seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Yanıt Yüzeyleri ve Seviyeleri				
	$-α$	$-I$	$0$	$I$	$+α$
Konsantrasyon(mg/L) ( $X_1$ )	50	100	200	300	350
pH ( $X_2$ )	2.5	3	4	5	5.5
Fe <sup>+2</sup> Dozu (mg/L) ( $X_3$ )	25	30	40	50	55
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Dozu (mg/L) ( $X_4$ )	175	200	300	400	425

**Tablo 2.4:** RB5 ve MV için deneysel tasarım matrisi

	<b>Konsantrasyon (X<sub>1</sub>)</b>	<b>pH (X<sub>2</sub>)</b>	<b>Fe<sup>+2</sup> Dozu (X<sub>3</sub>)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Dozu (X<sub>4</sub>)</b>
<b>1</b>	100	3	30	200
<b>2</b>	300	3	30	200
<b>3</b>	100	5	30	200
<b>4</b>	300	5	30	200
<b>5</b>	100	3	50	200
<b>6</b>	300	3	50	200
<b>7</b>	100	5	50	200
<b>8</b>	300	5	50	200
<b>9</b>	100	3	30	300
<b>10</b>	300	3	30	300
<b>11</b>	100	5	30	300
<b>12</b>	300	5	30	300
<b>13</b>	100	3	50	300
<b>14</b>	300	3	50	300
<b>15</b>	100	5	50	300
<b>16</b>	300	5	50	300
<b>17</b>	50	4	40	250
<b>18</b>	350	4	40	250
<b>19</b>	200	2,5	40	250
<b>20</b>	200	5,5	40	250
<b>21</b>	200	4	25	250
<b>22</b>	200	4	55	250
<b>23</b>	200	4	40	175
<b>24</b>	200	4	40	325
<b>25</b>	200	4	40	250
<b>26</b>	200	4	40	250
<b>27</b>	200	4	40	250
<b>28</b>	200	4	40	250
<b>29</b>	200	4	40	250
<b>30</b>	200	4	40	250

Tasarım 30 deneyden oluşup her iki boyar madde için de aynı şartlardaki giderim verimlerini karşılaştırmak amacıyla aynı deney matrisi kullanılmıştır. Deneyler, çevresel etkilerin en aza indirilmesi amacıyla karışık sıralarda yapılmış olup Tablo 2.4'te verilen deneysel tasarım matrisinin anlaşılır olması adına sırasıyla listelenmiştir. Deneysel tasarımda merkez noktanın belirlenmesi amacıyla 6 tekrar deneyi seçilmiştir. Çözüm uzayının dışındaki seviyelerde parametrelerin giderim üzerine etkisini görebilmek için de  $-\alpha$  ve  $+\alpha$  değerleri sisteme eklenmiştir.

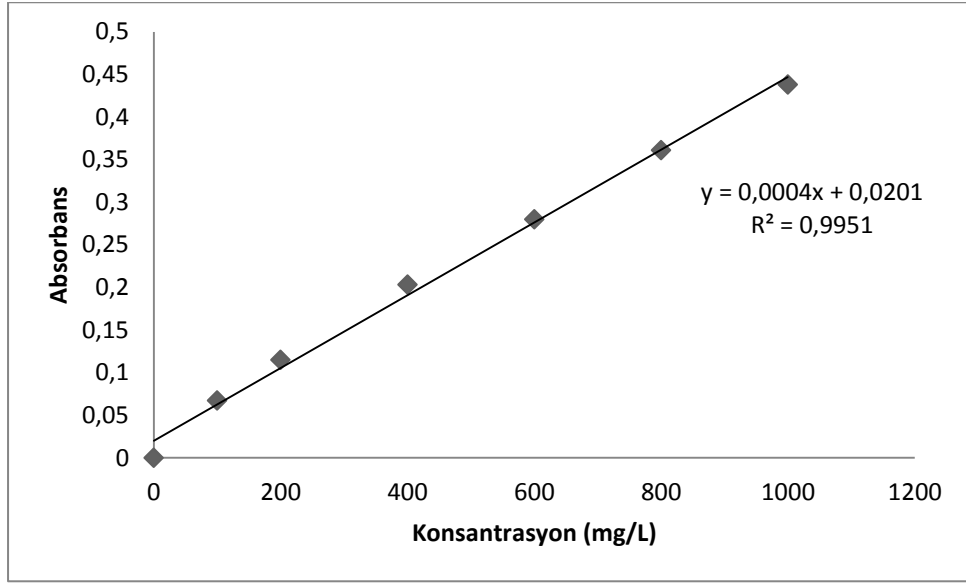
### 2.2.2 Fenton ve Deneysel Yöntem

Deneysel 1 L'lik özel yapım ceketli cam reaktörlerde gerçekleştirilmiş olup, numune hacmi olarak 500 mL seçilmiştir. Deneysel literatürde fenton oksidasyonunda tercih edilen optimum sıcaklık aralığı dikkate alınarak 30°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir [46]. Fenton uygulamasından önce numuneler deneysel tasarım sonucu belirlenen pH ve başlangıç konsantrasyonuna ayarlanmıştır. Fenton yöntemi prosedürü olarak uygulanan işlem aşamaları aşağıda verildiği gibidir [70]. Proses sonrasında üst fazdan belli hacimde sıvı alınarak kalan demir iyonlarının giderilmesi için pH'sı ülkemizde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine uyan şartı sağlayacak şekilde 7,5'a ayarlanmıştır.

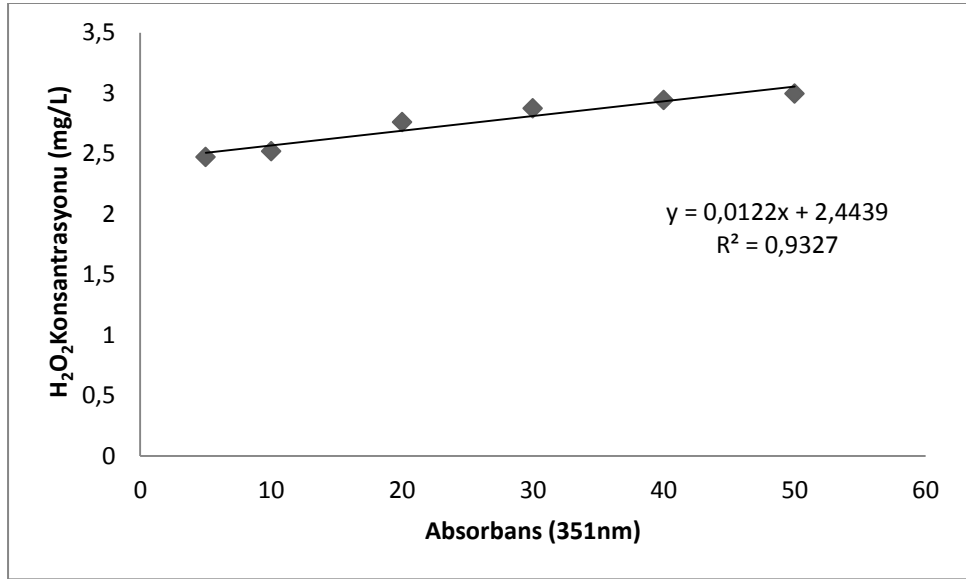
- ✓ Fenton prosesi için  $2 < \text{pH} < 5$  civarında uygun koşullar olduğundan [70] numunelere  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaOH}$  ilave edilerek çözelti pH deneysel tasarımda bulunan değere ayarlanmıştır. pH ayarlandıktan sonra istenen konsantrasyona çözeltiler tamamlanmıştır.
- ✓ Numuneler pH ayarından sonra reaktörlere alınmış ve sirkülatör çalıştırılmıştır. Sıcaklıkları termometreyle kontrol edilen numuneler ve 30°C'ye ulaştığında ilk olarak  $\text{FeSO}_4$  ilave edilerek 120 dev/dak'da 2 dk hızlı karıştırılmıştır. Daha sonra numunelere  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozlaması yapılmış ve aynı devirde 5 dk karıştırılmıştır (HK). Ardından 30 dev/dak'da 20 dakika yavaş karıştırma (YK) uygulanmıştır [70].
- ✓ Karıştırma bittikten sonra boyar maddenin çökmesi amacıyla yarım saat bekletilmiştir. Durgun üst fazdan numune alınan numunenin pH'sı  $\text{NaOH}$  kullanılarak 7,5'a getirilmiştir.
- ✓ Redoks reaksiyonlarının tamamen bitmesi ve kalan demirin giderimi için minimum 1,5 saat oda sıcaklığında beklendikten sonra üst fazdan alınan numune 5000 dev/dk'da 5 dakika santrifüjlenmiş ve spektrofotometrede kalan renk değeri ölçülmüştür.

Fenton oksidasyonu sonucunda numunelerdeki renk değerleri platin-cobalt (Pt-Co) renk birimi ile spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir [71]. Renk ölçümü belirtilen şekilde santrifüjlenmiş numuneye uygulanmıştır [72]. KOİ standart metotlarda tanımlanan kapalı reflux spektrofotometrik yöntemle ile kalıntı  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonları ise iyodometrik yöntemle belirlenmiştir [71].

KOİ ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayinleri için oluşturulan kalibrasyon eğrileri ise Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.6: KOİ kalibrasyon eğrisi



Şekil 2.7: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kalibrasyon eğrisi

RB5 ve MV için deney sonucunda elde edilen renk giderim değeri aşağıda verilen, Denklem 2.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Renk Giderim Verimi} = \frac{C_o - C_s}{C_o} * 100 \quad (2.1)$$

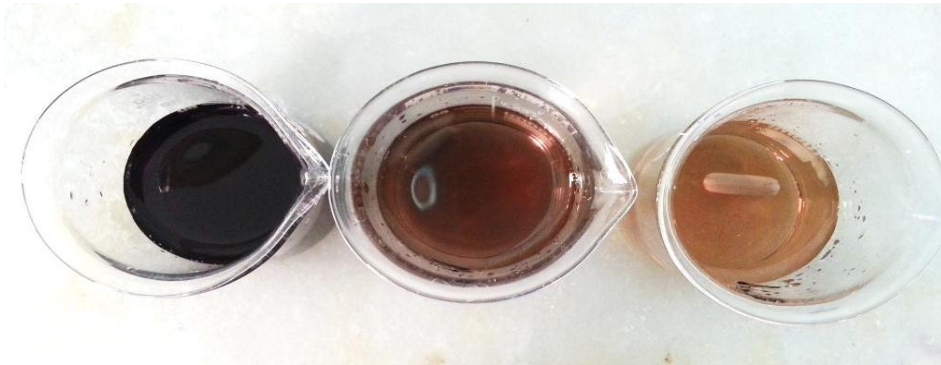
$C_o$ : Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

$C_s$ : Kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da numunelerin deney öncesi ve sonrasındaki renk değişimleri görülmektedir.



Şekil 2.8: RB5 için numunelerin renk değişimi

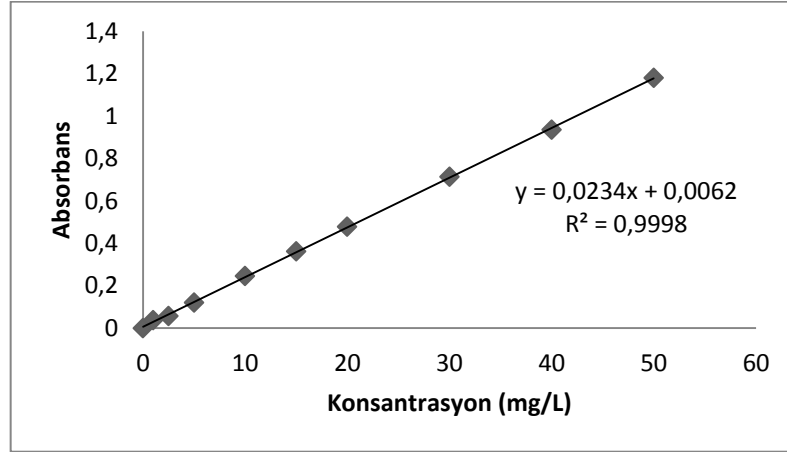


Şekil 2.9: MV için numunelerin renk değişimi

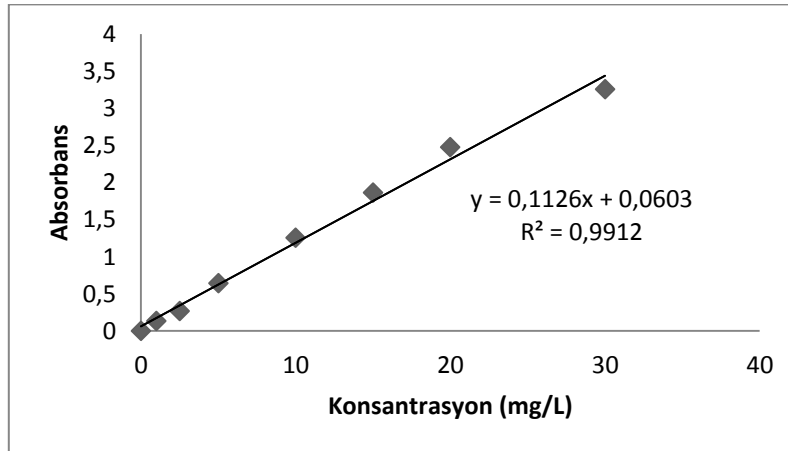
### 3. BULGULAR

#### 3.1 Sentetik Boyar Madde Çözeltileri

Hazırlanan sentetik numunelerde boyanın çözünürlüğünü kontrol etmek amacıyla renk ölçümleri yapılmıştır. UV/VIS spektrofotometrede 190-1100 nm arasında yapılan absorbans taraması ile boyar maddelerin maksimum dalga boyları belirlenmiştir (RB5-597 nm, MV-584 nm). Farklı boya konsantrasyonları için oluşturulan kalibrasyon eğrileri ise Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1: RB5 kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.2: MV kalibrasyon eğrisi

## 3.2 Deneysel Sonuçlar ve Değerlendirilmesi

### 3.2.1 RB5 İçin Deneysel Sonuçlar

RB5 boyar maddesinin renk giderim verimleri (gerçek) ve YYY ile analiz sonucunda bulunan değerler (tahmin) ile birlikte Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1:** RB5 renk giderim verimleri (gerçek-tahmin)

Deney No	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>% Giderim (Gerçek)</b>	99,7	91,6	96,3	90,3	99,3	86,0	97,9	84,4	99,8	98,0
<b>% Giderim (Tahmin)</b>	100	90,1	97,5	89,3	99,5	86,4	96,8	85,7	98,9	98,5
Deney No	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<b>% Giderim (Gerçek)</b>	98,7	99,0	99,8	97,7	97,2	98,9	99,4	88,8	99,9	99,7
<b>% Giderim (Tahmin)</b>	97,7	99,2	100	96,9	99,1	97,8	98,4	89,8	100	99,1
Deney No	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
<b>% Giderim (Gerçek)</b>	99,2	99,7	92,5	99,9	99,4	99,3	99,2	99,2	99,4	99,2
<b>% Giderim (Tahmin)</b>	100	98,6	92,1	100	99,2	99,2	99,2	99,2	99,2	99,2

Reaktif Black 5 boyasından renk gidermek için yapılan deneylerin sonucunda verilerin değerlendirilmesiyle elde edilen model Denklem 3.1’de verilmiştir. Denklem korelasyon katsayısı ise  $R^2 = 0,9619$  olarak belirlenmiştir.



$$\begin{aligned}
\text{Renk Giderim Verimi RB5 } (Y_1) = & 98,1871 - 0,0487*X_1 - 5,2870*X_2 - \\
& 0,2428*X_3 + 0,1570*X_4 - 0,0002*X_1^2 + 0,2313*X_2^2 + 0,0008*X_3^2 - \\
& 0,0005*X_4^4 + 0,0049*X_1*X_2 - 0,0007*X_1*X_3 + 0,0005*X_1*X_4 + \\
& 0,0019*X_2*X_3 + 0,0076*X_2*X_4 + 0,0011* X_3*X_4
\end{aligned}
\tag{3.1}$$

**Tablo 3.2:** RB5 renk giderimi için varyans analizi sonuçları

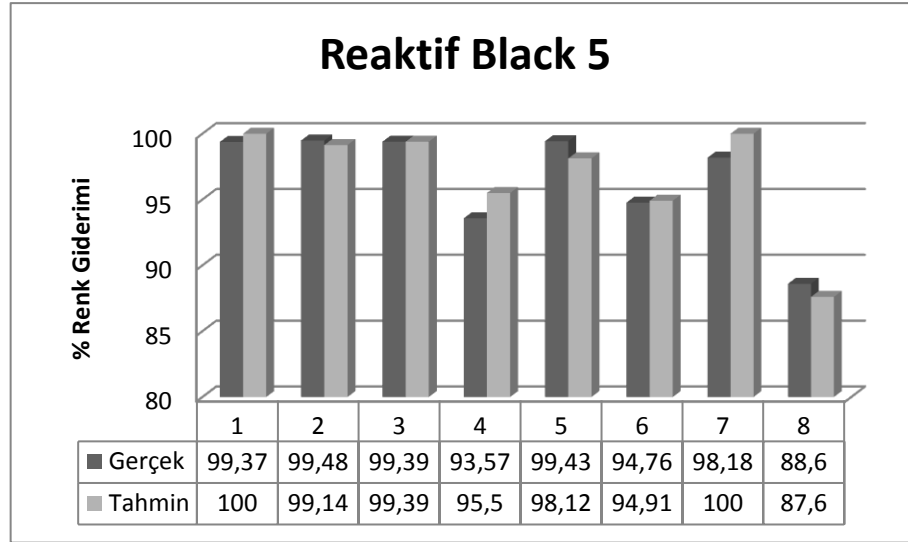
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	14	535,568	535,568	38,2548	27,05	0,000
Residual Error	15	21,214	21,214	2,1166	218,96	0,000

ANOVA tablosundaki p değerlerine bakılarak parametrelerin anlamlılık değerleri belirlenebilir.  $H_0$  hipotezi  $\alpha=0,05$  ve  $\alpha=0,01$  anlamlılık düzeyinde  $p < \alpha$  olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre seçilen faktörlerin %RB5 renk giderim verimi üzerinde etkili olduğu söylenebilir.

YYY ile analiz sonucu elde edilen model denkleminin geçerliliğini ve uygulanabilirliğini kontrol etmek amacıyla 8 adet deney planlanmıştır. Bu deneyler aynı faktörleri içermekte olup, bu faktörlerin belirlenen seviye sınırlarındaki farklı değerleri seçilerek sistemi iyi şekilde temsil etmesine dikkat edilmiştir. Oluşturulan deneyler Tablo 3.3'te verilmiş olup, her iki boya (RB5 - MV) için de aynı deney seti kullanmıştır.

**Tablo 3.3:** RB5 ve MV boyar maddeleri için kontrol deney matrisi

	Konsantrasyon (X <sub>1</sub> )	pH (X <sub>2</sub> )	Fe <sup>+2</sup> Dozu (X <sub>3</sub> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Dozu (X <sub>4</sub> )
1	75	2,8	35	220
2	250	2,8	45	280
3	75	3,5	45	280
4	325	3,5	35	280
5	150	4,5	45	220
6	250	4,5	35	220
7	150	5,3	35	280
8	325	5,3	45	220



**Şekil 3.3:** RB5 kontrol deneyleri renk giderim Gerçek-Tahmin değerleri

Optimizasyon ekstra deney yapma ihtiyacı olmadan sistem parametrelerinin seviyelerinin değişmesi durumunda istenen çıktı üzerindeki etkiyi görebilme imkânı sağlamaktadır. Bu amaçla gerçekleştirilen kontrol deneylerinin sonuçları (gerçek) ve denklemden elde edilen sonuçlar (tahmin) arasındaki ilişki Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Sonuçların birbirine yakın ve uyumlu olduğu belirlenmiştir.

RB5 boyası için yapılan optimizasyon sonucunda, maksimum renk giderim veriminin elde edildiği şartlar Tablo 3.4'te gösterilmiştir. Fe<sup>+2</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranı

literatürde verilen 5-25 kat oranına uygun şekilde optimum 1/8 olarak belirlenmiştir. Endüstriyel uygulamalarda, atıksuyun deşarj renk değerlerini (optimum) sağlayan proses şartları YYY ile belirlenebilir. Bu şartlar altında pH ayarı ve reaktif dozlaması için daha az kimyasal sarfiyatı olacağından maliyetin azalması sağlanabilir.

**Tablo 3.4:** RB5 renk giderimi verimi optimum proses şartları

<b>Boya Türü</b>	<b>Konsantrasyon (mg/l) (X<sub>1</sub>)</b>	<b>pH (X<sub>2</sub>)</b>	<b>Fe<sup>+2</sup> Dozu (mg/l) (X<sub>3</sub>)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Dozu (mg/l) (X<sub>4</sub>)</b>	<b>Renk Giderimi %</b>
RB5	115	2,5	30	240	>%99

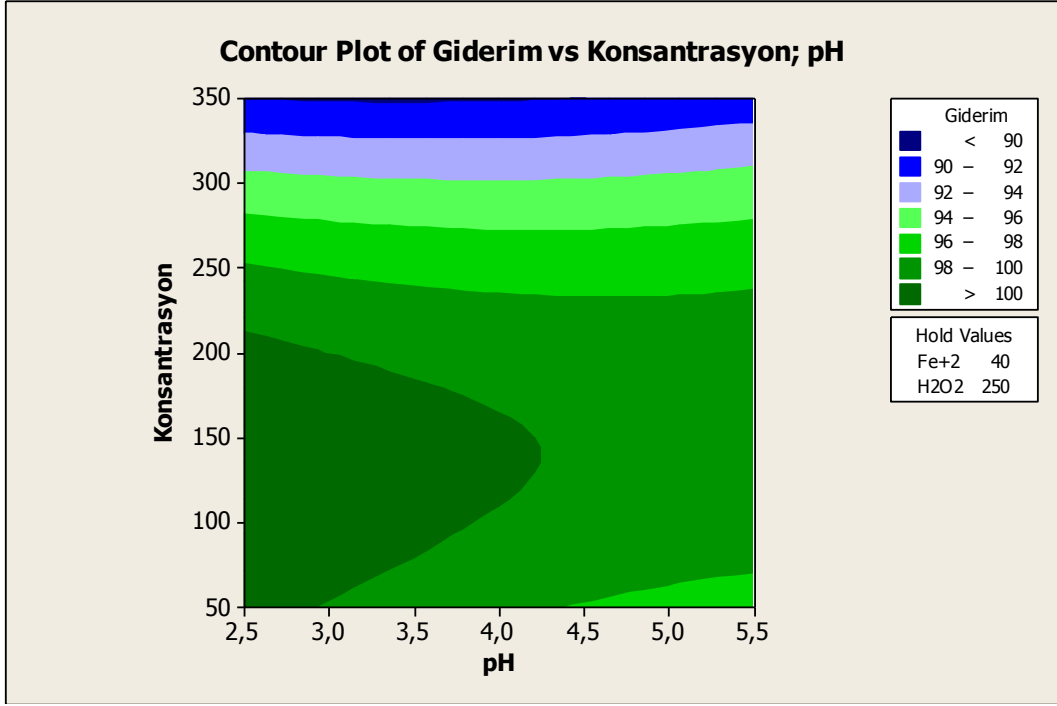
Fenton sistemiyle üretilen OH miktarı pH'dan etkilenir. OH radikalleri özellikle asidik şartlar altında etkili bir şekilde biçimlenebilir. pH 3'ün üstünde HO<sup>•</sup> radikallerinin oluşumu, Fe(OH)<sub>3</sub> biçiminde çökmeye meyilli olan demir iyonlarının oluşumu nedeniyle azalır. Böylece renk giderim verimi düşer. Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te pH etkisi görülmektedir.

Kirletici konsantrasyonu arttıkça arıtım için gerekli olan reaktif miktarı da artmaktadır. Sabit oksidant konsantrasyonlarında ise artan boyar madde derişimi giderim verimini düşürmektedir. Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de boyar madde konsantrasyonunun etkisi görülmektedir.

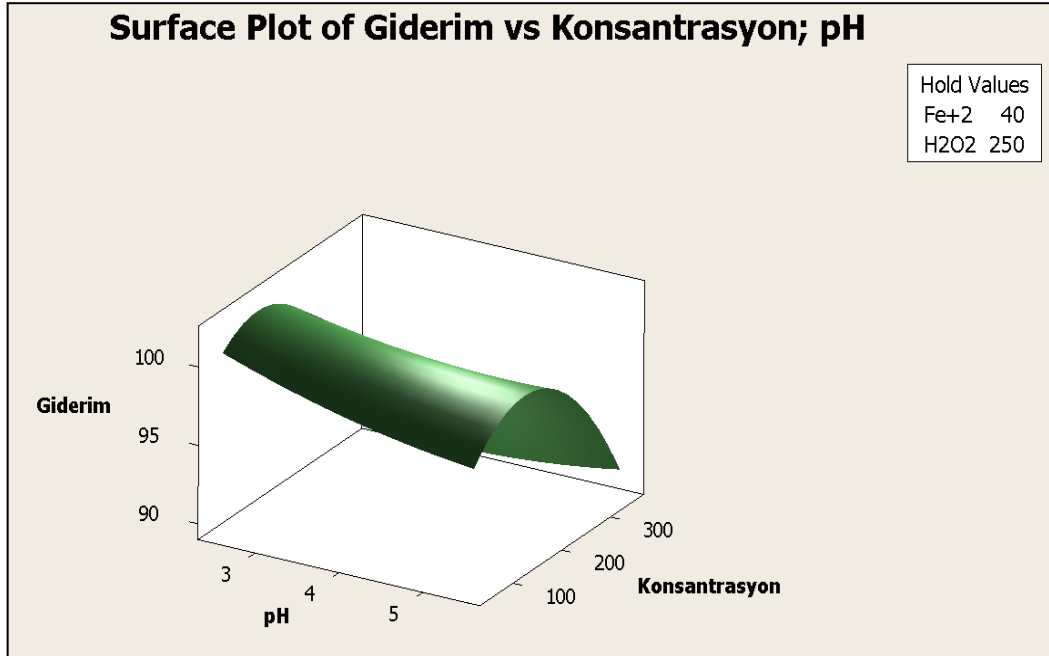
Demir iyonlarının varlığında, ortamdaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'den yüksek oksidasyon potansiyeline sahip radikaller oluşmaktadır. Yüksek dozda demir varlığında ortamda yeterli H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mevcut değil ise giderim düşmektedir. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da boyar madde konsantrasyonunun etkisi görülmektedir.

Giderim veriminin belirlenmesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun önemi oldukça fazladır. Kirletici maddelerin ayrışma yüzdesi hidrojen peroksit konsantrasyonunun artması ile birlikte genellikle artmaktadır. Ayrıca oksidant dozunun ayarlanması işletme maliyetleri açısından da önem kazanmaktadır. Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu etkisi görülmektedir.

a. RB5 Giderim Verimi Üzerine pH Etkisi

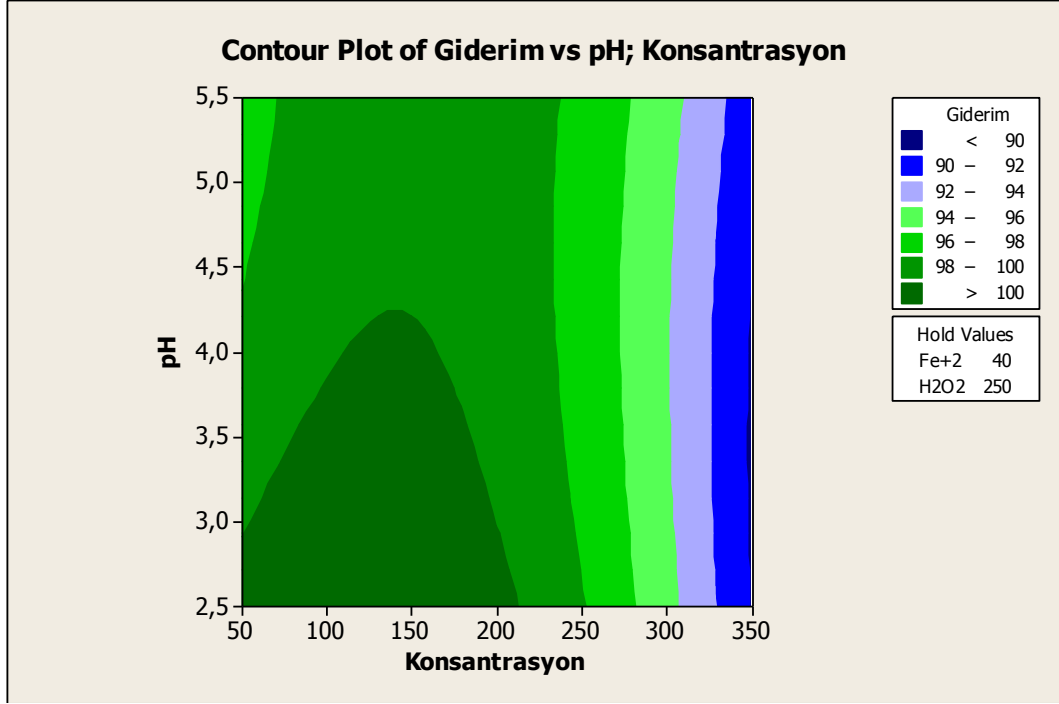


Şekil 3.4: RB5 renk giderim verimi-pH-Konsantrasyon contour grafiği

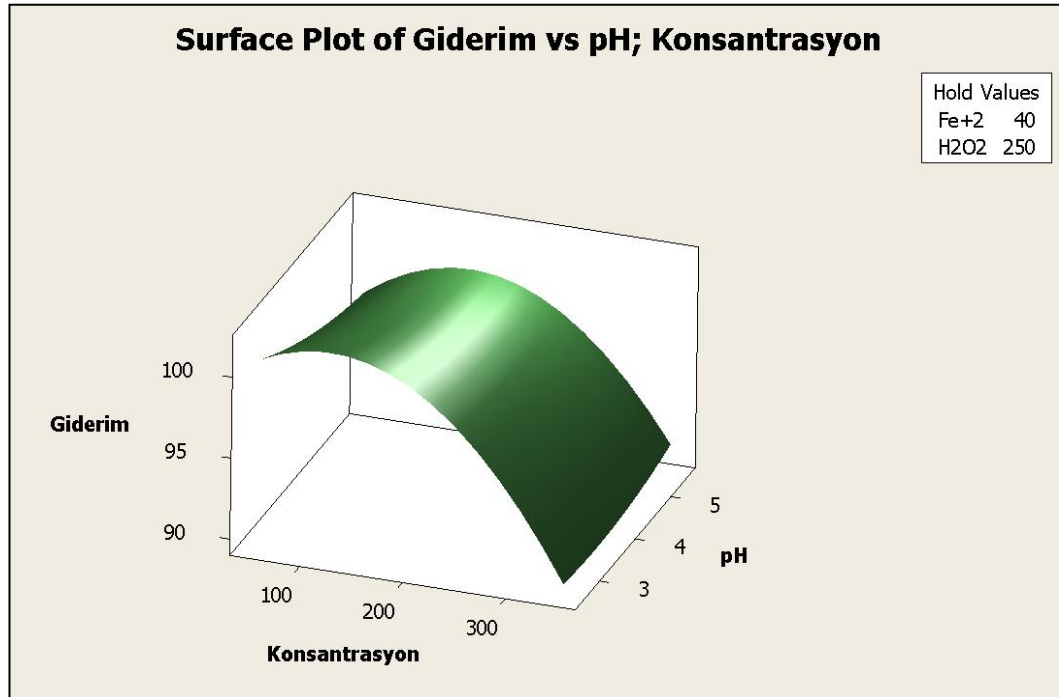


Şekil 3.5: RB5 renk giderim verimi-pH-Konsantrasyon surface grafiği

**b. RB5 Giderim Verimi Üzerine Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi**

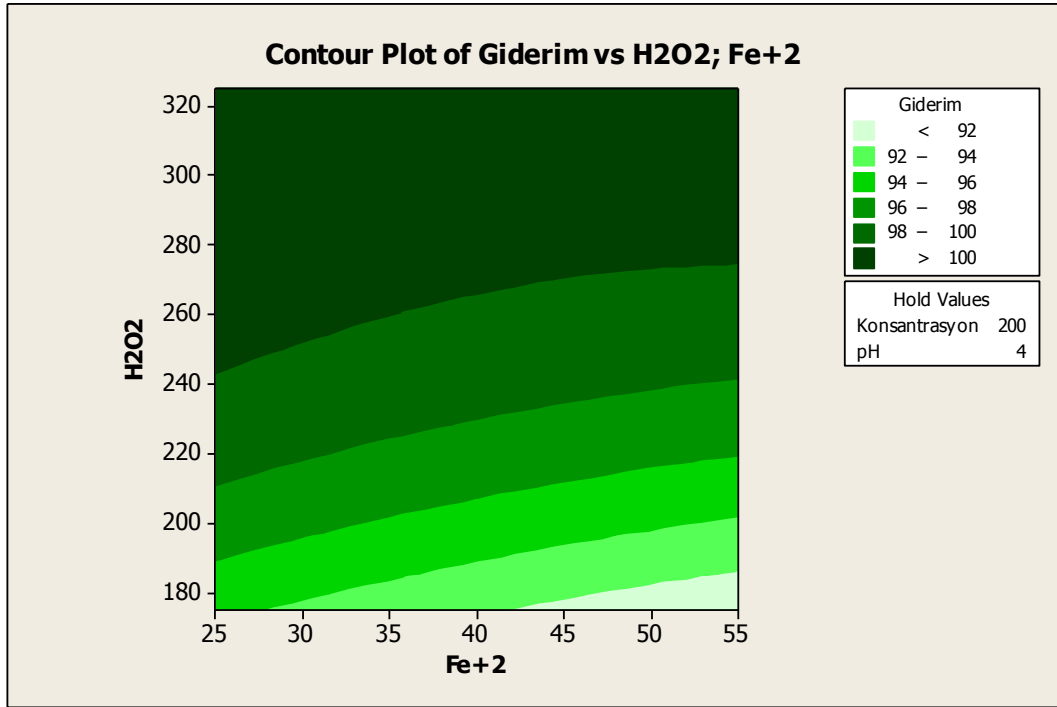


**Şekil 3.6:** RB5 renk giderim verimi-Konsantrasyon-pH contour grafiği

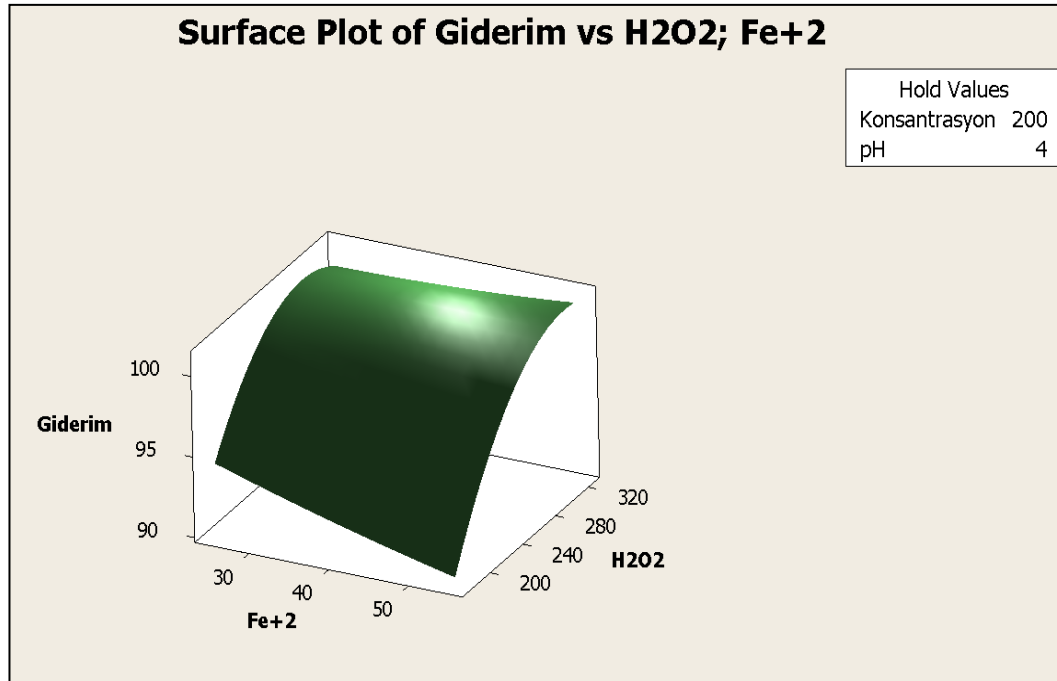


**Şekil 3.7:** RB5 renk giderim verimi-Konsantrasyon-pH surface grafiği

c. RB5 Giderim Verimi Üzerine Fe<sup>+2</sup> Dozu Etkisi

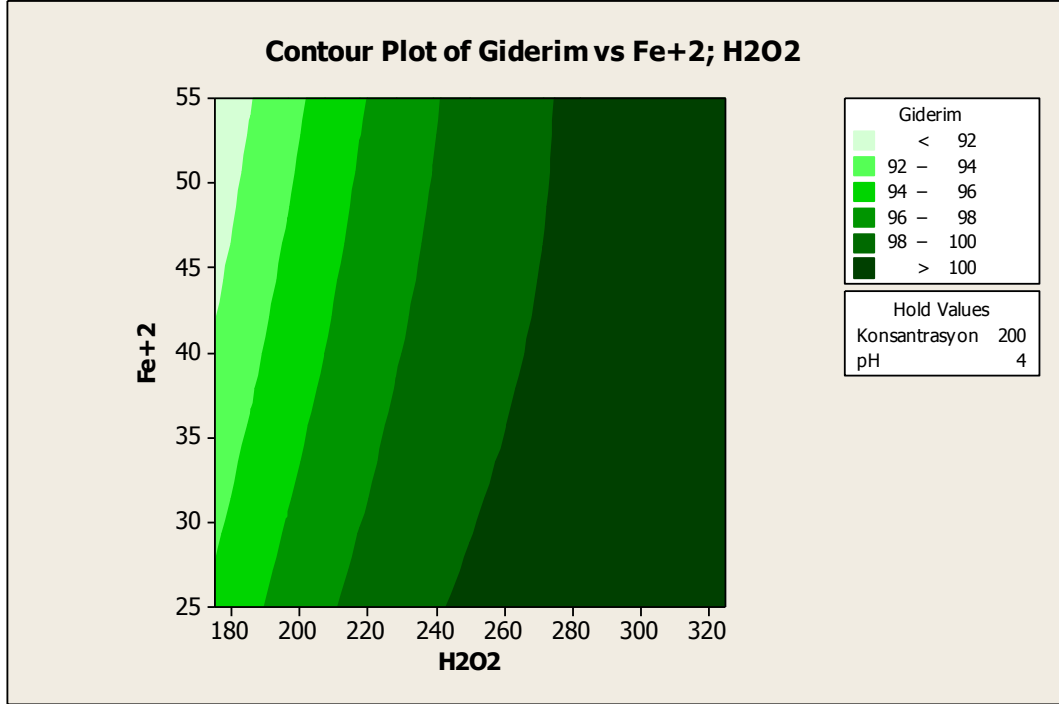


Şekil 3.8: RB5 renk giderim verimi-Fe<sup>+2</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu contour grafiği

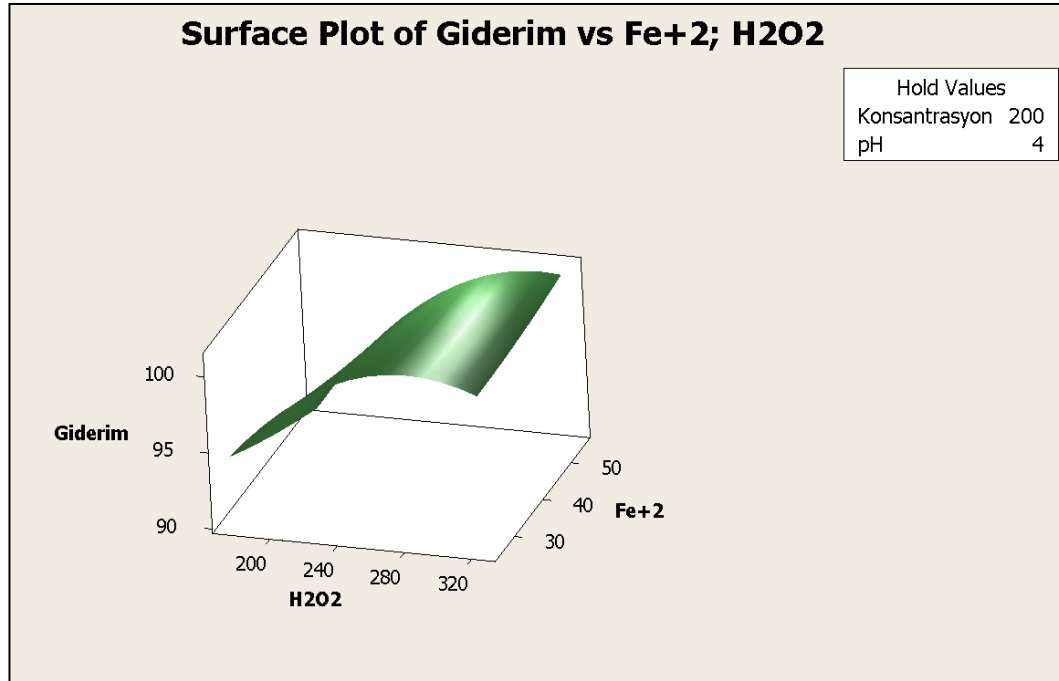


Şekil 3.9: RB5 renk giderim verimi-Fe<sup>+2</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu surface grafiği

d. RB5 Giderim Verimi Üzerine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Dozu Etkisi



Şekil 3.10: RB5 renk giderim verimi-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>+2</sup> dozu contour grafiği



Şekil 3.11: RB5 renk giderim verimi-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>+2</sup> dozu surface grafiği

### 3.2.2 MV İçin Deneysel Sonuçlar

MV boyar maddesi için fenton oksidasyonu sonucu hesaplanan renk giderim verimleri (gerçek) ve YYY ile analiz sonucunda bulunan değerler (tahmin) aşağıdaki tabloda birlikte yer almaktadır.

**Tablo 3.5:** MV renk giderim verimleri (Gerçek-Tahmin)

Deney No	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>% Giderim (Gerçek)</b>	91,4	80,5	88,1	30,9	82,2	87,1	91,8	59,9	98,2	92,1
<b>% Giderim (Tahmin)</b>	98,5	81,7	85,5	37,3	80,2	85,9	92,5	66,9	95,5	90,8
Deney No	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<b>% Giderim (Gerçek)</b>	91,6	49,8	87,1	90,9	98,8	96,2	99,1	90,1	91,5	83,2
<b>% Giderim (Tahmin)</b>	92,1	56,1	80,0	97,8	100	88,4	100	79,9	92,3	75,6
Deney No	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
<b>% Giderim (Gerçek)</b>	92,3	92,7	93,3	94,8	93,1	93,5	93,5	94,7	93,9	94,6
<b>% Giderim (Tahmin)</b>	83,8	94,3	83,7	97,6	95,8	95,8	95,8	95,8	95,8	95,8

Denklem 3.2’de Metil Viyolet boyasından renk gidermek için yapılan deneylerin sonucunda verilerin değerlendirilmesiyle elde edilen model verilmiştir. Denklemden elde edilen korelasyon katsayısı ise  $R^2 = 0,8835$  olarak belirlenmiştir.

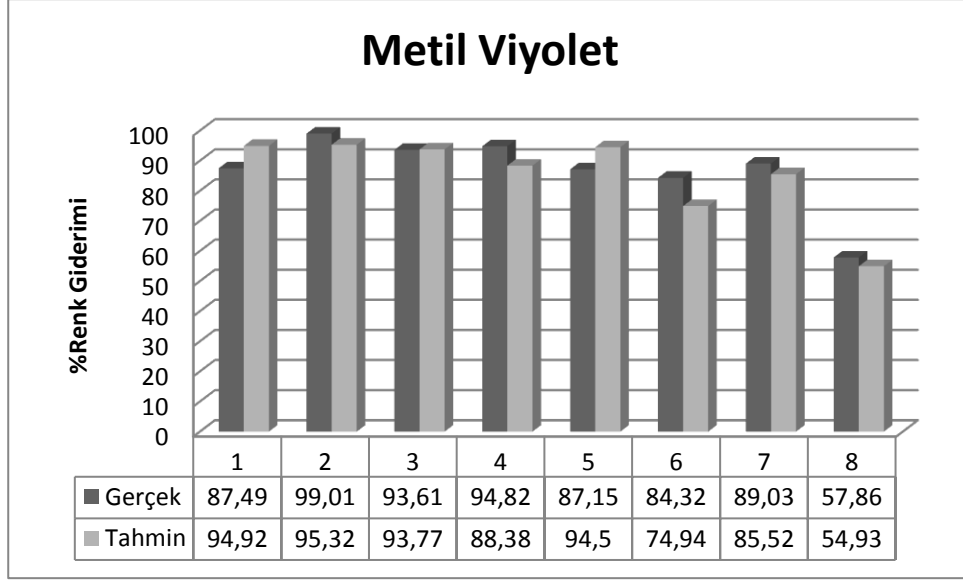


$$\begin{aligned}
\text{Renk Giderim Verimi } MV (Y_2) = & 74,5140 - 0,0574 * X_1 + 14,8910 * X_2 - \\
& 1,2668 * X_3 + 0,1823 * X_4 - 0,0002 * X_1^2 - 5,2757 * X_2^2 - 0,0299 * X_3^2 - \\
& 0,0009 * X_4^4 - 0,0783 * X_1 * X_2 + 0,0056 * X_1 * X_3 + 0,0006 * X_1 * X_4 + \\
& 0,6325 * X_2 * X_3 + 0,0482 * X_2 * X_4 + 0,0014 * X_3 * X_4
\end{aligned} \tag{3.2}$$

**Tablo 3.6:** MV renk giderimi için varyans analizi sonuçları

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	14	5674,38	5674,38	405,313	8,12	0,000
Residual Error	15	748,30	748,30	49,887	178,66	0,000

ANOVA tablosundaki p değerlerine bakılarak parametrelerin anlamlılık değerleri belirlenebilir.  $H_0$  hipotezi  $\alpha=0,05$  ve  $\alpha=0,01$  anlamlılık düzeyinde  $p < \alpha$  olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre seçilen faktörlerin MV renk giderim verimi üzerinde etkili olduğu söylenebilir. MV boyar maddesi için gerçekleştirilen kontrol deneyleri Tablo 3.3’de verilmiştir ve RB5 ile aynıdır. Gerçekleştirilen kontrol deneylerinin sonuçları (gerçek) ve denklemden elde edilen sonuçlar (tahmin) arasındaki ilişki ise Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



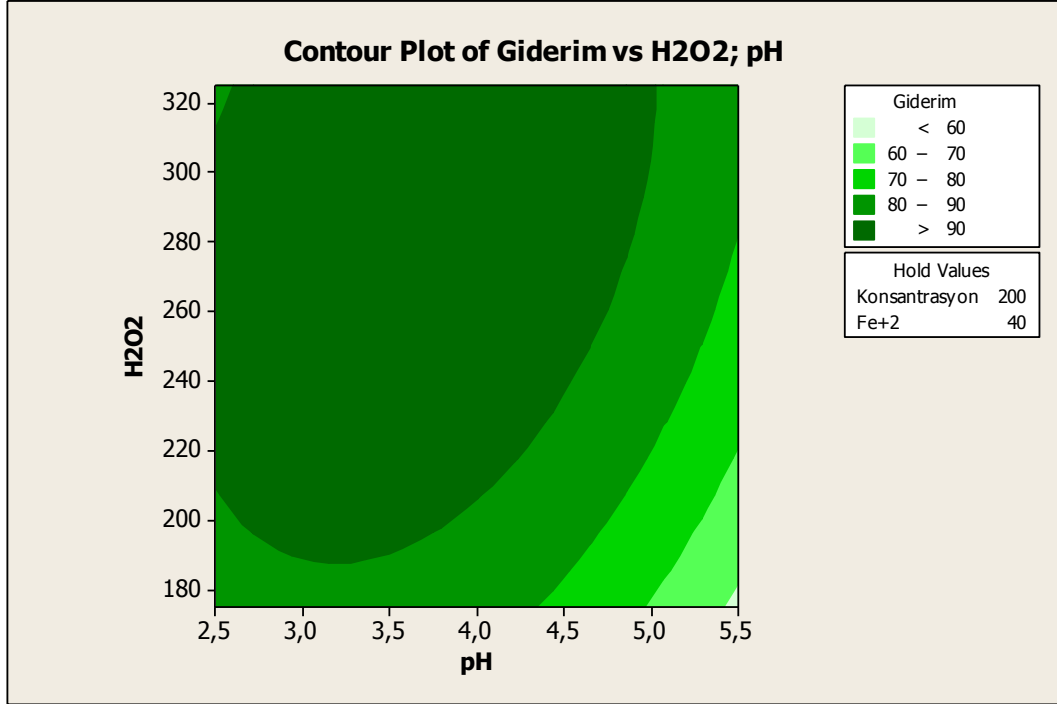
**Şekil 3.12:** MV kontrol deneyleri renk giderim Gerçek-Tahmin değeri

Sonuçların birbirine yakın ve uyumlu olduğu belirlenmiştir. Analiz sonucu elde edilen model denkleminin uygulanabilir olduğu görülmektedir. MV boyası için yapılan optimizasyon sonucunda, maksimum renk giderim veriminin elde edildiği şartlar Tablo 3.7’de gösterilmiştir.  $Fe^{+2}/ H_2O_2$  oranı optimum 1/7-1/8 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar RB5 ile benzerlik göstermektedir. Boyar madde konsantrasyonunun etkisi MV için giderim verimini daha çok etkilemektedir, bu nedenle düşük kirletici konsantrasyonlarında daha iyi renk giderim verimleri elde edilmiştir.

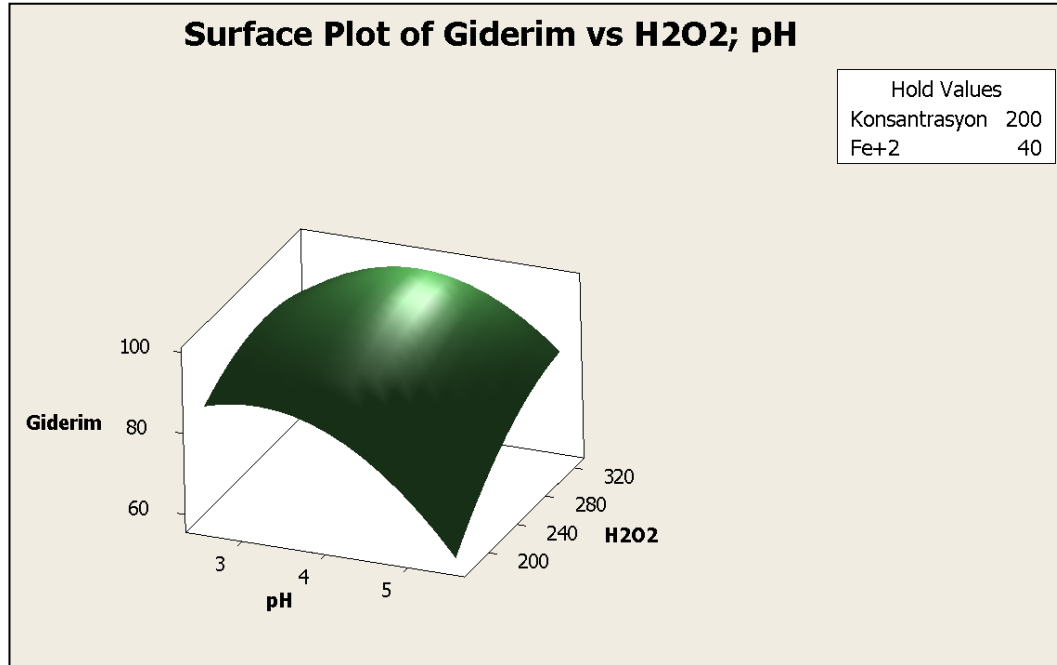
**Tablo 3.7:** MV renk giderimi verimi optimum proses şartları

Boya Türü	Konsantrasyon (mg/l) ( $X_1$ )	pH ( $X_2$ )	$Fe^{+2}$ Dozu (mg/l) ( $X_3$ )	$H_2O_2$ Dozu (mg/l) ( $X_4$ )	Renk Giderimi %
MV	60	3,5	30	225	>%99

a. MV Giderim Verimi Üzerine pH Etkisi

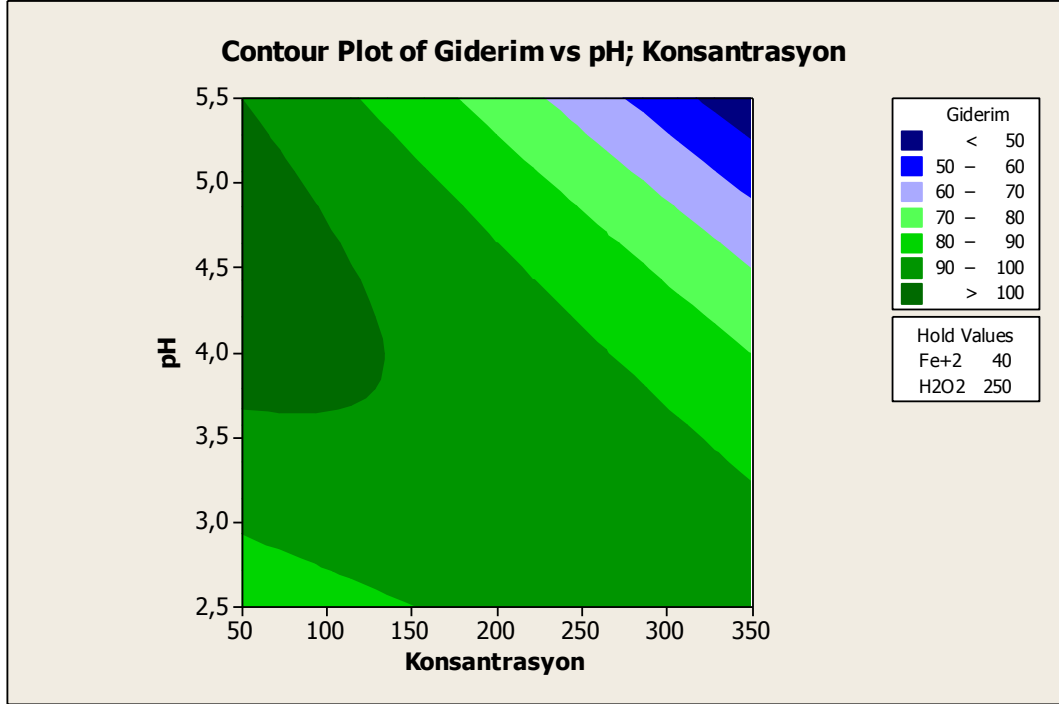


Şekil 3.13: MV renk giderim verimi-pH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu contour grafiği

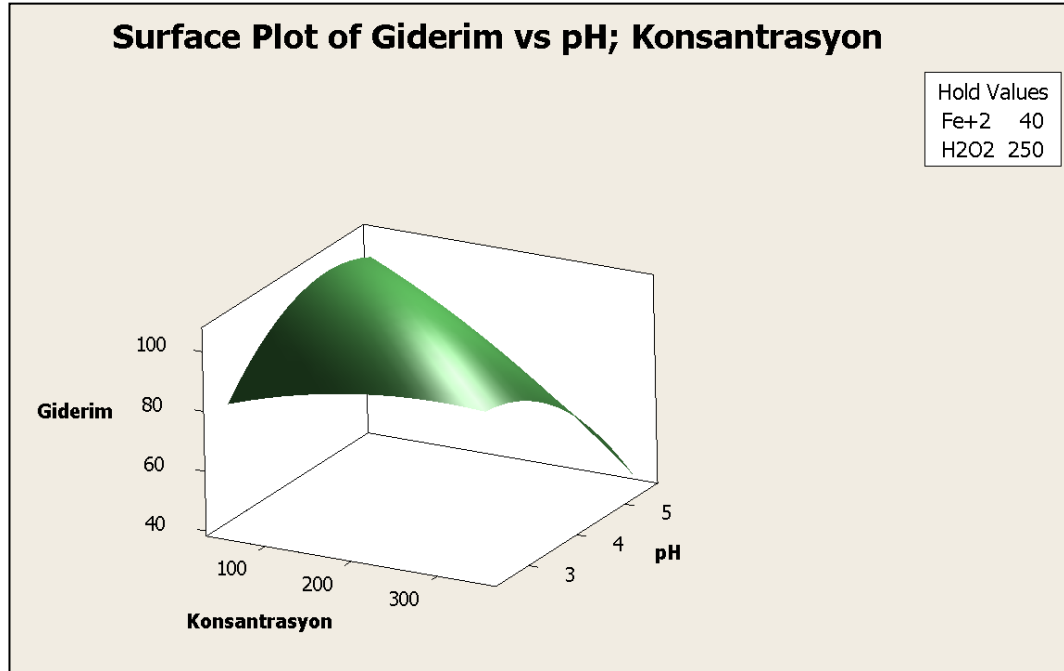


Şekil 3.14: MV renk giderim verimi-pH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu surface grafiği

**b. MV Giderim Verimi Üzerine Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi**

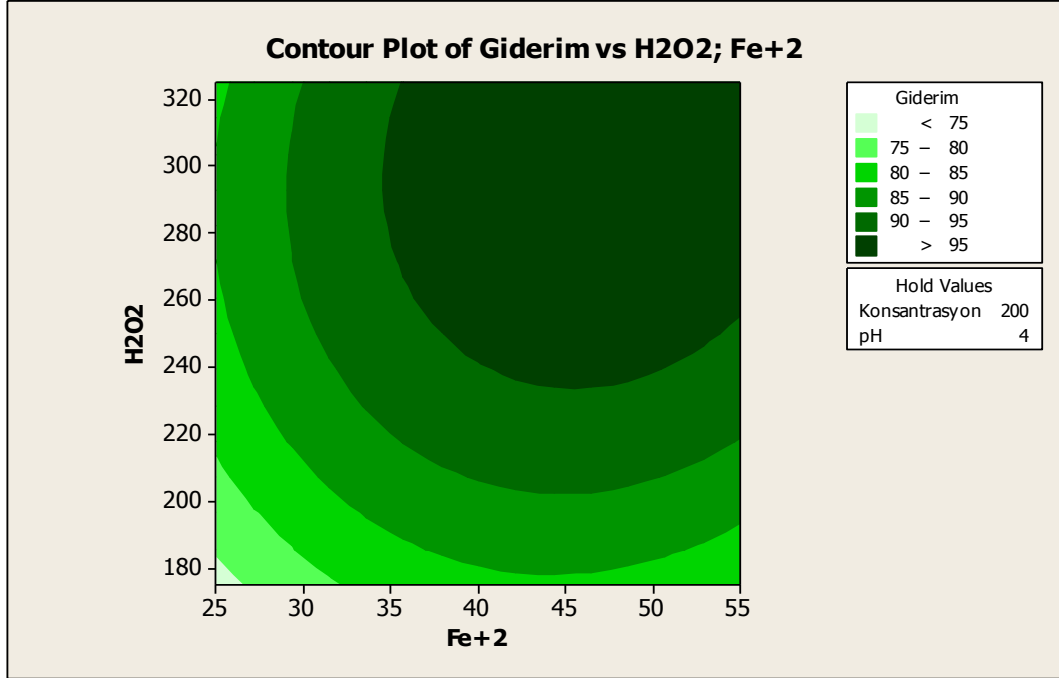


**Şekil 3.15:** MV renk giderim verimi-Konsantrasyon-pH contour grafiği

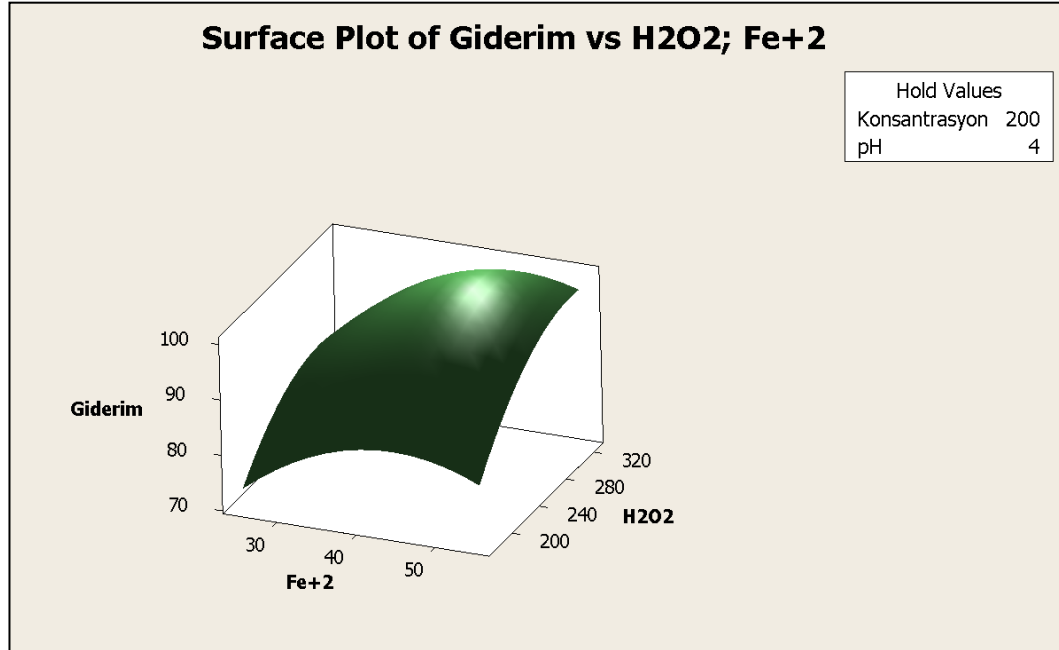


**Şekil 3.16:** MV renk giderim verimi-Konsantrasyon-pH surface grafiği

c. MV Giderim Verimi Üzerine  $Fe^{+2}$  Dozu Etkisi

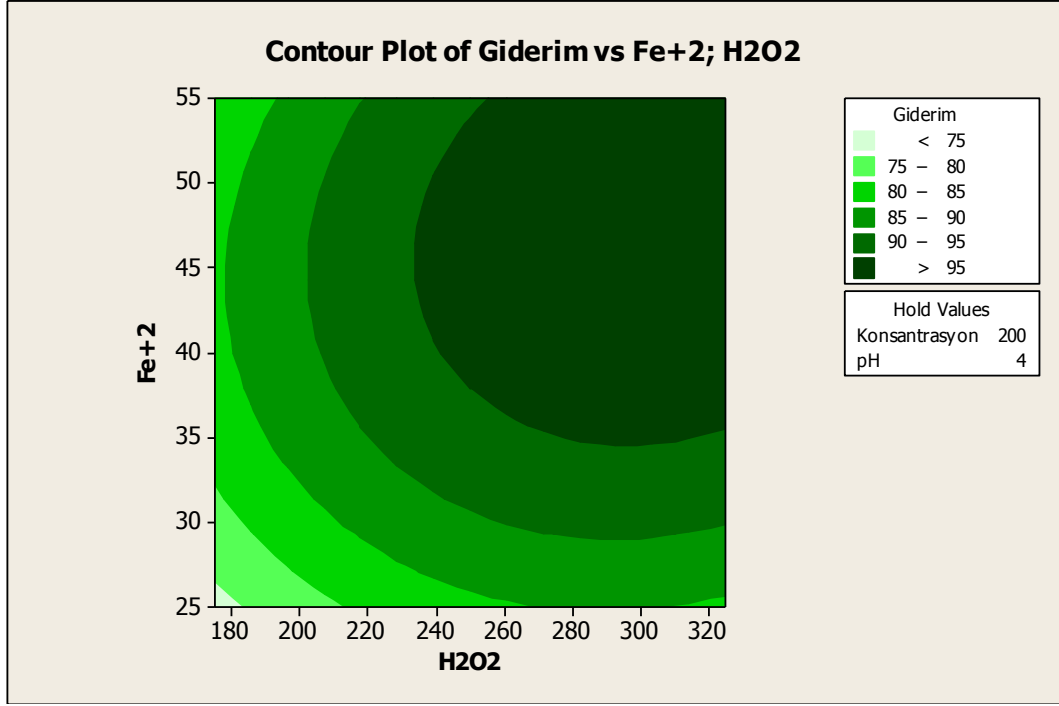


Şekil 3.17: MV renk giderim verimi- $Fe^{+2}$ -  $H_2O_2$  dozu contour grafiği

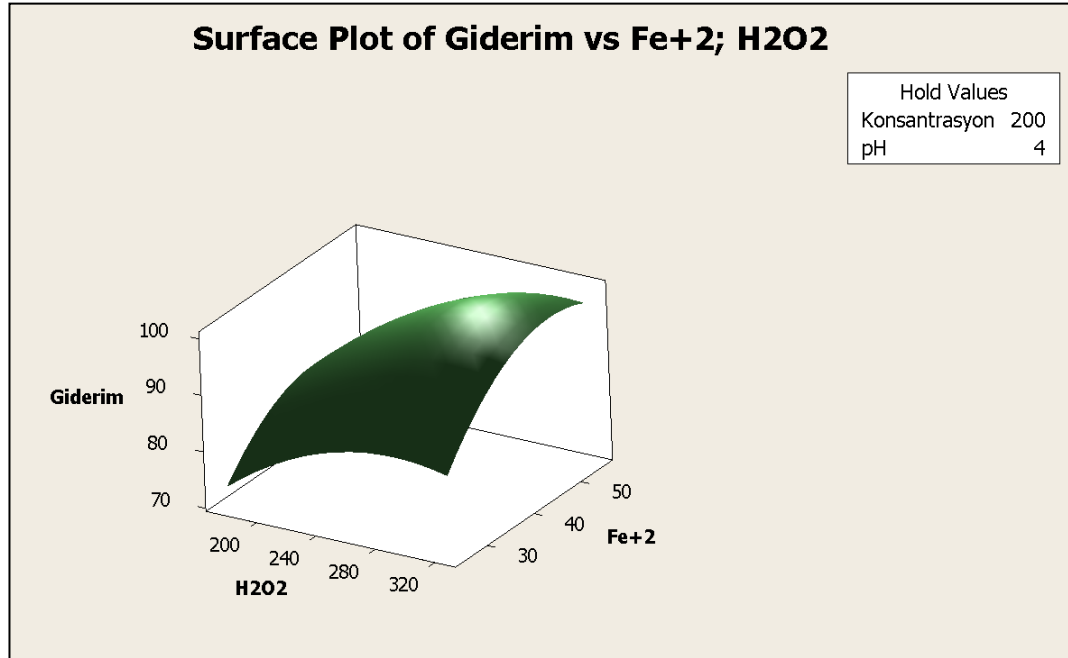


Şekil 3.18: RB5 renk giderim verimi- $Fe^{+2}$ - $H_2O_2$  dozu surface grafiği

d. MV Giderim Verimi Üzerine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Dozu Etkisi



Şekil 3.19: MV renk giderim verimi- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- Fe<sup>+2</sup> dozu contour grafiği



Şekil 3.20: MV renk giderim verimi- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- Fe<sup>+2</sup> dozu surface grafiği

pH artışının giderim verimini olumsuz etkilediği ve artan pH ile verimin düştüğü görülmektedir. Yüksek alkali pH'lerde ise çözünebilir  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  türlerinin azalmasından dolayı reaksiyon hızı yavaşlar. pH çok yüksek ise  $H_2O_2$  katalitik olarak oksijene bozunur ve çözeltideki konsantrasyonu azalır.

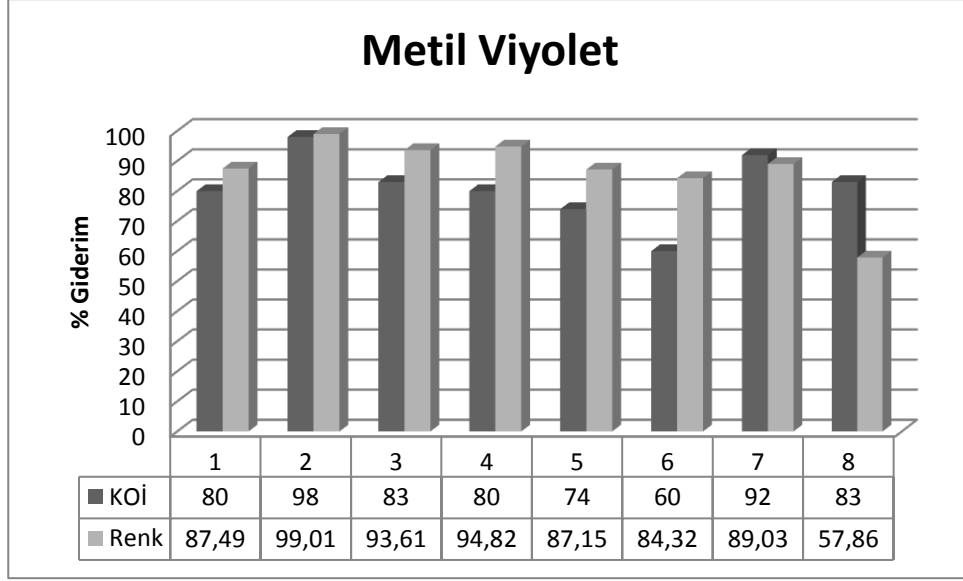
Boyarmaddenin başlangıç derişimi arttıkça giderim verimi de azalır. Bunun nedeni, sabit  $H_2O_2$  ve  $Fe^{+2}$  iyonları derişimlerinde, yüksek boyarmadde konsantrasyonu nedeniyle  $H_2O_2$  tükenmesi ve böylece giderim veriminin düşmesi olarak açıklanabilir.

$Fe^{+2}$  miktarı artışı ile verim bir noktaya kadar artmakta sonrasında giderim verimi artışı azalarak sabitlenmektedir. Bunun nedeni ise artan  $Fe^{+2}$  miktarı ile tepkimeye girecek yeterli miktarda  $H_2O_2$ ' in ortamda kalmamasıdır. Ayrıca ortamdaki aşırı  $Fe^{+2}$  iyonlarının  $Fe^{+3}$  formuna dönüşürken  $OH\cdot$  radikallerini yakaladığı bilinmektedir.

$H_2O_2$  iyonu tek başına oksidasyonda etkili olmamakla birlikte uygun demir iyonu varlığında oksidasyon radikalleri oluşmaktadır.  $H_2O_2$  konsantrasyonu arttıkça renk gideriminin arttığı gözlenmiştir. Bu durum  $OH$  radikallerinin artmasıyla açıklanabilir.

Yapılan 8 adet kontrol deneyinde renk gideriminin yanı sıra aynı şartlarda numunelerdeki KOİ giderimi de incelenmiş olup Şekil 3.21 ve Şekil 3.22'de sonuçlara ait grafikler verilmiştir.

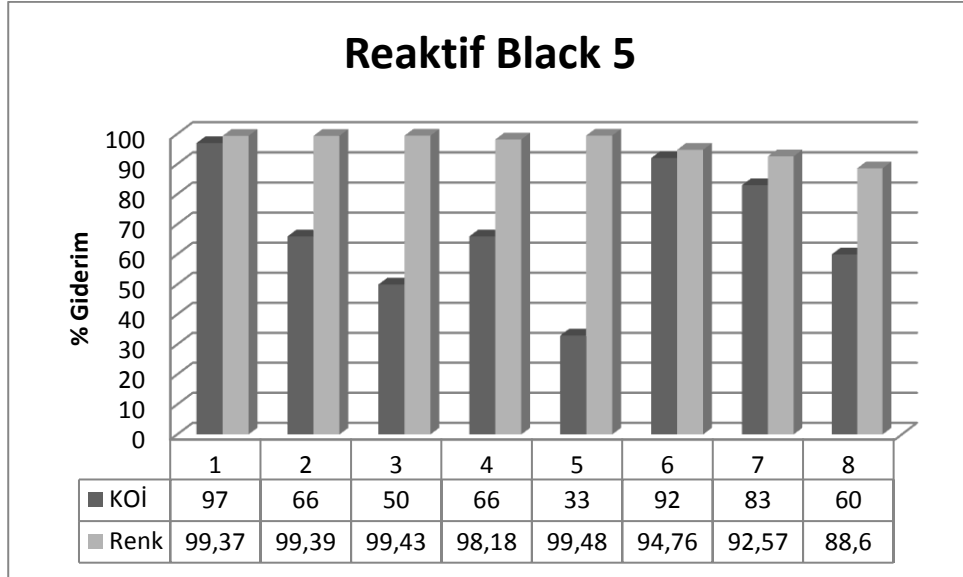
Fenton prosesinde, arıtım sonunda atıksuda kalan  $H_2O_2$ , KOİ analizinde girişime yol açmaktadır. Bu nedenle proseste uygulanan  $FeSO_4$  ve  $H_2O_2$  dozlarının her biri için atıksuda kalan  $H_2O_2$  miktarı tayin edilerek sonuçlar Tablo 3.8 ve Tablo 3.9'da verilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda 20 mg/L'nin altındaki  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında girişimin ihmal edilebileceğini vurgulamışlardır. Bu çalışmada da atıksuda kalan  $H_2O_2$  miktarı 20 mg/L'den az olduğu için  $H_2O_2$ 'in KOİ değeri üzerindeki girişim etkisi ihmal edilmiştir [73].



Şekil 3.21: MV için belirlenen şartlarda KOİ ve renk giderim ilişkisi

Tablo 3.8: MV için Fenton oksidasyonu sonucu kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8
Kalan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu (mg/L)	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3



Şekil 3.22: RB5 için belirlenen şartlarda KOİ ve renk giderim ilişkisi



**Tablo 3.9:** RB5 için Fenton oksidasyonu sonucu kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8
Kalan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozu (mg/L)	10	15	<3	2	<3	<3	<3	<3

Fenton prosesinde renk gideriminin yanı sıra KOİ gideriminde de meydana geldiği Şekil 3.21 ve Şekil 3.22’de her iki boyar madde içinde görülmektedir. Ortalama KOİ giderim verimi %60-80 arasında olurken, düşük boyar madde içeren numunelerde daha yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

## 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, deneyler Yanıt Yüzey Yöntemi ve Merkezi Kompozit Tasarım yöntemleri kullanılarak tasarlanmış ve Reaktif Black 5 ile Metil Viyoleto boyar maddele çözeltilerinden renk giderimi verimi üzerine; pH ( $X_1$ ), Boya Konsantrasyonu ( $X_2$ ),  $Fe^{+2}$  Dozu (mg/l) ( $X_3$ ) ve  $H_2O_2$  Dozu ( $X_4$ ) parametrelerinin fenton oksidasyonu prosesi kullanılarak etkileri araştırılmıştır.

Her iki boyar madde için de renk gideriminin parametrelere bağlı değişimini veren modeller geliştirilmiştir ve bu modeller optimizasyon tekniği kullanılarak maksimum boyar madde giderim şartlarının bulunmasında kullanılmıştır. Sonuçların farklı iki boyar madde için karşılaştırılabilir olması amacıyla parametre ve seviyelerinin aynı olmasına dikkat edilmiştir. Yapılan çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkartılmıştır.

- RB5 boyar maddesi için; renk giderim veriminin artan pH ile azaldığı, oksidant miktarlarının artışının giderimi olumlu etkilediği belirlenmiştir. Ortamdaki boya konsantrasyonunun artışı verimi bir noktaya kadar yükseltmiş fakat belirli boya konsantrasyonunun üzerinde ortamda yeterli oksidant bulunmadığı için verimin düştüğü gözlemlenmiştir.
- MV boyar maddesi için; pH'nın artması renk giderim verimini olumsuz etkilemektedir, demir ve peroksit dozundaki artış ise giderimi arttırmaktadır. Boyar madde konsantrasyonunun artışı ise verimi düşürmüştür.
- Her iki boyar madde çözeltisi için de renk giderim verimleri max > %99 olarak elde edilmiştir. Artım sonundaki renk değerlerinin büyük bir kısmı yönetmelikte belirlenen sınır değerlerini sağlamaktadır.
- Kurulan her iki model eşitliğinin de istatistiksel analizi ile bulunan korelasyon katsayılarının oldukça yüksek olması; deneysel verilerle modellerin uyduğunu, modellerin deneysel verileri iyi tahmin ettiğini ve sistematik hata içermediğini ifade etmektedir.

- MKT deney stratejisinin Fenton süreci ile RB5 ve MV boyar maddelerinin renk giderimi sürecinin tasarımı ve analizi için uygun bir metot olduğu söylenebilir.
- Deneysel tasarımda kullanılan ve bunların belirlenen seviye sınırları içinde, herhangi bir koşul için renk giderim verimi deneysel çalışma yapılmasına gerek duyulmadan optimizasyon sonucu elde edilen model denklemleri kullanılarak hesaplanabilmektedir.
- Renk giderimi ile birlikte belirli oranda KOİ giderimi de olmaktadır.
- Her iki boyar madde için de fenton prosesinin etkili bir renk giderimi sağladığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; Fenton prosesi ile renk gideriminde her iki boyar madde için de yüksek verim elde edilmesi nedeniyle, gerçek tekstil atıksuyu ile yapılacak boya giderimi çalışmalarında da bu prosesin uygulanabileceği, ayrıca klasik arıtma tesislerinde ise kullanılarak sistem performansının artırılabilceği düşünülmektedir.

Reaktif Black 5 ile Metil Viyoleto boyalarının renk giderim verimi için oluşturulan bu ampirik modellerin; daha büyük boyutlarda yapılacak çalışmalarda uygun proses şartlarının belirlenmesinde kullanılabileceği, fizibilite çalışmaları için önemli bir bilgi kaynağı oluşturacağı, ayrıca endüstriyel uygulamalar, kinetik ve optimizasyon çalışmaları için altyapı oluşturacağı düşünülmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Ekti, E., "Tekstil Sektörü Raporu", *Sektörel Raporlar Serisi V*, DMK Ajansı, (2013).
- [2] Anonim. "Vizyon 2023 Teknoloji Öngörüsü Tekstil Paneli", (2003).
- [3] Gürtekin, E. and Şekerdağ, N., "Color removal from textile wastewater with Fenton process", *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 26 (3), (2008).
- [4] Sevimli, M. F., "Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2000).
- [5] Gökkuş, Ö., "Boyar madde içeren tekstil atıksularında Fenton prosesi ve kimyasal koagülasyon uygulayarak renk ve KOİ gideriminin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kayseri, (2009).
- [6] Edecan, E. M., "Kombine ultrases/aktif karbon kullanarak tekstil boyar maddesinin renk gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, (2006).
- [7] Ferreira, E. S. B., Hulme, A. N., McNab, H. and Quye, A., "The natural constituents of historical textile dyes", *Chemical Society Reviews*, 33 (329-336), (2004).
- [8] EPA., "Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry", U. S. EPA, (1996).

- [9] Başer, İ. ve İnanıcı, Y., *Boyarmadde Kimyası*: Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, (1990).
- [10] Demirci, C., "Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin foto-fenton prosesiyle giderimi", Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ, (2007).
- [11] Gürkan, T., "Fenton prosesi yardımıyla azo grubu içeren asidik boya çözeltilerinin degradasyonunun incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Antalya, (2011).
- [12] Gözükızıl, F. M., "Tekstil endüstrisi atıksularından Fenton prosesi ve biyosorpsiyon yöntemi ile renk giderimi ve örnek tesis modeli", Yüksek Lisans Tezi, *Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Makina ve İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik, (2013).
- [13] Samanta, A. K. and Konar, A., "Dyeing of Textiles with Natural Dyes", *Natural Dyes*, 3 (30-56), (2011).
- [14] Kulkarni, S. V., Blackwell, C. D., Blackard, A. L., Stackhouse, C. W. and Alexander, M. V., "Textile Dyes and Dyeing Equipment: Classification, Properties, and Environmental Aspects", U. S. EPA, (1985).
- [15] Kirk, R. E. and Othmer, D. F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York: John Wiley and Sons., (2005).
- [16] Hefford, R. J. W., *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, Cambridge: WoodHead Publisher, (2011).
- [17] Aldrich, S., "Methyl Violet Dye [online]", (4 Kasım 2015), <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/methylviolet12345800487311?lang=en&region=TR>.

- [18] Birgöl, A., "Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa, (2006).
- [19] Barışık, Ş., "Bazı endüstrilerden çıkan atık çamurların boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanımının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, (2009).
- [20] Anonim. "13th Report on Carcinogens", *Public Health Service National Toxicology Program*, U. S. DHH. Services, (2014).
- [21] Sert, D. N., "İlaç endüstrisi atıksularında Fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2006).
- [22] *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, Resmi Gazete Sayısı: 25687, 5-20, Yönetmelik, (2004).
- [23] Slokar, Y. M. and Majcen Le Marechal, A., "Methods of decoloration of textile wastewaters", *Dyes and Pigments*, 37 (4), 335-356, (1998).
- [24] Waters, B. D., *Colour in Dyehouse Effluent*, Oxford: Society of Dyers and Colourists, 22-30, (1995).
- [25] Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J. and van Lier, J. B., "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology", *Bioresource Tech.*, 98 (12), 2369-2385, (2007).
- [26] Amaral, F. M., Kato, M. T., Florêncio, L. and Gavazza, S., "Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes", *Bioresource Tech.*, 163 (364-369), (2014).

- [27] Firmino, P. I. M., da Silva, M. E. R., Cervantes, F. J. and dos Santos, A. B., "Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems", *Bioresource Tech.*, 101 (20), 7773-7779, (2010).
- [28] Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., "Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw", *Wat. Res.*, 36 (11), 2824-2830, (2002).
- [29] Kocaer, O. F. and Alkan, U., "Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri", *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1), 47-55, (2002).
- [30] Fil, B. A., Özmetin, C. and Korkmaz, M., "Cationic dye (methylene blue) removal from aqueous solutions by montmorillonite", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 33 (10), 3184-3190, (2012).
- [31] Fil, B. A., Korkmaz, M. and Özmetin, C., "Application of nonlinear regression analysis for methyl violet (mv) dye adsorption from solutions onto illite clay", *J. Disper. Sci. Technol.*, (2015).
- [32] Korkmaz, M., Özmetin, C., Fil, B. A., Özmetin, E. and Yaşar, Y., "Methyl violet dye adsorption onto clinoptilolite (natural zeolite): isotherm and kinetic study", *Fresenius Environ. Bull.*, 5 , 1524-1533, (2013).
- [33] Juang, R. S., Tseng, R. L., Wu, F. C. and Lee, S. H., "Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70 (4), 391-399, ( 1999).
- [34] Yurtsever, A., Sahinkaya, E., Aktaş, Ö., Uçar, D., Çınar, Ö. and Wang, Z., "Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater", *Bioresource Tech.*, 192 (564-573), (2015).

- [35] Ghafari, S., Aziz, H. A., Isa, M. H. and Zinatizadeh, A. A., "Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum", *J. Hazard. Mater.*, 163 (2–3), 650-656, (2009).
- [36] Ghanbari, F. and Moradi, M., "A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (1), 499-506, (2015).
- [37] Fil, B. A., Bayar, S., Boncukcuoğlu, R. ve Yılmaz, A. E., "Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak direct red 23 boyar maddesinin gideriminin incelenmesi", *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2 (2), 21-28, (2012).
- [38] Al Kdası, A., Idrıs, A., Saed, K. and Teong Guan, C., "Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – A Review", *The Global Nest Journal*, 6 (3), 222-230, (2004).
- [39] Gönder, B. Z., "Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, İstanbul, (2004).
- [40] Wu, Q., Li, Y., Wang, W., Wang, T. and Hu, H., "Removal of C.I. Reactive Red 2 by low pressure UV/chlorine advanced oxidation", *Journal of Environmental Sciences*, (in press) (2015).
- [41] Kütükcüoğlu, ř. B., "Azo boyarmaddelerinin Fenton prosesi ile giderimi", Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Eskişehir, (2011).
- [42] Muruganandham, M., Selvam, K. and Swaminathan, M., "A comparative study of quantum yield and electrical energy per order (EEo) for advanced



oxidative decolourisation of reactive azo dyes by UV light", *J. Hazard. Mater.*, 144 (1–2), 316-322, (2007).

[43] Arslan, I. and Balcioglu Akmehmet, I., "Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriazine dyes", *Desalination*, 130 (1), 61-71, (2000).

[44] Dokuzoğlu, Z., "Boyar madde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyon işlemiyle biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, evre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa*, (2008).

[45] Bes-Piá, A., Mendoza-Roca, J. A., Roig-Alcover, L., Iborra-Clar, A., Iborra-Clar, M. I. and Alcaina-Miranda, M. I., "Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry", *Desalination*, 157 (1–3), 81-86, (2003).

[46] Gogate, P. R. and Pandit, A. B., "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, 8 (3–4), 501-551, (2004).

[47] Hashemian, S., Tabatabaee, M. and Gafari, M., "Fenton oxidation of methyl violet in aqueous solution", *Journal of Chemistry*, 2013 (1-6), (2012).

[48] Bishop, D. F., Stern, G., Fleischman, M. and Marshall, L. S., "Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 7 (1), 110-117, (1968).

[49] Salkım, İ. ve Yılmaz, A. E., "Taguchi yöntemi ile karesel mikroşerit yama anten tasarımı", *IEEE 18.Sinyal İşleme ve İletişim Uygulamaları Kurultayı, Diyarbakır*, (2010).

- [50] Gökçe, B. ve Taşgetiren, S., "Kalite İçin Deneysel Tasarım", *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6 (1), 71-83, (2009).
- [51] Montgomery, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, United States of America: John Wiley & Sons Inc, (2001).
- [52] Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E. and Mehranian, M., "Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation", *J. Hazard. Mater.*, 123 (1-3), 187-195, (2005).
- [53] Sağbaş, A., Yılmaz, B. F. ve Altınışık, F., "RSM tekniği uygulanarak derlin malzemesinin optimum aşınma değerinin tahmin edilmesi", *Tasarım İmalat Analiz Kongresi*, Balıkesir, (2006).
- [54] Güral, G., "Gazaltı kaynağında proses parametrelerinin optimizasyonu", Yüksek Lisans, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, (2003).
- [55] Akay, U., "Tekstil endüstrisindeki atıksulardan renk ve KOİ gideriminin yanıt yüzey yöntemi ile eniyilenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (2013).
- [56] Tekindal, M. A., "Yanıt yüzey metodu ve bir uygulama", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstatistik Anabilim Dalı, Ankara, (2009).
- [57] Meriç, S., Kaptan, D. and Ölmez, T., "Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process", *Chemosphere*, 54 (3), 435-441, (2004).

- [58] Ashraf, S. S., Rauf, M. A. and Alhadrami, S., "Degradation of methyl red using fenton's reagent and the effect of various salts", *Dyes and Pigments*, 69 (1–2), 74-78, (2006).
- [59] Lucas, M. S. and Peres, J. A., "Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation", *Dyes and Pigments*, 71 (3), 236-244, (2006).
- [60] Sun, J.-H., Sun, S.-P., Wang, G.-L. and Qiao, L.-P., "Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process", *Dyes and Pigments*, 74 (3), 647-652, (2007).
- [61] Arslan Alaton, I., Tureli, G. and Ölmez Hancı, T., "Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology", *J. Photochem. Photobiol., A*, 202 (2–3), 142-153, (2009).
- [62] Sundararaman, T. R., Ramamurthi, V. and Partha, N., "Decolorization and COD removal of Reactive Yellow 16 by Fenton oxidation and comparison of dye removal with photo fenton and sono fenton process", *Modern Applied Science*, 3 (8), 15-22, (2009).
- [63] Bouasla, C., Samar, M. E.-H. and Ismail, F., "Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process", *Desalination*, 254 (1–3), 35-41, (2010).
- [64] Liu, X., Qiu, M. and Huang, C., "Degradation of the Reactive Black 5 by Fenton and fenton-like system", *Procedia Engineering*, 15 (4835-4840, (2011).
- [65] Abdul Aziz, A. R., Buthiyappan, A. and Wan Daud, W. M. A., "Optimization of reactive dyes degradation by fenton oxidation using response surface method", *International Conference on Engineering and Applied Science*, Hong Kong, 19-22, (2013).

- [66] Sohrabi, M. R., Khavaran, A., Shariati, S. and Shariati, S., "Removal of carmoisine edible dye by fenton and photo fenton processes using taguchi orthogonal array design", *Arabian Journal of Chemistry*, (in press) (2015).
- [67] Saldaña-Robles, A., Guerra-Sánchez, R., Maldonado-Rubio, M. I. and Peralta-Hernández, J. M., "Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (3), 848-857, (2014).
- [68] Torrades, F. and García-Montaño, J., "Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions", *Dyes and Pigments*, 100 (184-189), (2014).
- [69] Aldrich, S., "Reaktive Black 5 Dye [online]", (4 Kasım 2015), <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=en&region=TR>.
- [70] Meriç, S., Selçuk, H. and Belgiorno, V., "Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes", *Wat. Res.*, 39 (6), 1147-1153, (2005).
- [71] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington,DC. : AWWA, 17th (1998).
- [72] Çınar, Ö., "TÜBİTAK Kamag Projesi El Kitabı", (2013).
- [73] Talınlı, İ. and Anderson, G.K., " Interference of hydrogen peroxide on the standart COD test ", *Wat. Res.*, 26 (1), 107-110, (1992).