

Fenton Oksidasyon Prosesi ile Sulu Çözeltiden Asidik Brown 349 Boyar Maddesinin

Giderimi

Tüba Berberoğlu

**YÜKSEK LİSANS**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık 2019

Acidic Brown 349 Dyestuffs Removal from Aqueous Solution with Fenton Oxidation  
Process

Tüba Berberoğlu

**MASTER OF SCIENCE**

Department of Chemical Engineering

December 2019

Fenton Oksidasyon Prosesi ile Sulu Çözeltilerden Asidik Brown 349 Boyar Maddesinin  
Giderimi

Tüba Berberoğlu

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Macid Nurbaş

Aralık 2019

## ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Tüba Berberoğlu'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Fenton Oksidasyon Prosesi ile Sulu Çözeltiden Asidik Brown 349 Boyar Maddesinin Giderimi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Macid NURBAŞ

**İkinci Danışman** : --

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi** :

**Üye** : Doç. Dr. Macid NURBAŞ

**Üye** : Prof. Dr. Duygu KAVAK

**Üye** : Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

**Üye** : Prof. Dr. Yeliz AŐCI

**Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre ŐİMŐEK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun ..... tarih  
ve..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŐAHAN  
Enstitü Müdürü

## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Macid NURBAŞ danışmanlığında hazırlamış olduğum “Fenton Oksidasyon Prosesi ile Sulu Çözeltiden Asidik Brown 349 Boyar Maddesinin Giderimi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 04/12/2019

Tüba BERBEROĞLU

İmza

## ÖZET

Azo grubu Asit Brown 349 (AB 349) boyar maddesi tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta ve çevreyi olumsuz olarak etkilemektedir. Bu çalışmada Fenton oksidasyon prosesi kullanılarak Asit Brown 349 (AB 349) boyar maddesinin giderimi gerçekleştirilmiştir. Fenton oksidasyon prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlatıcı derişimi, Fe<sup>2+</sup> katalizör derişimi, çözelti pH'ı, başlangıç AB 349 boyar madde derişimi, çözelti sıcaklığı ve karıştırma hızı gibi çeşitli parametrelerinin etkileri araştırılmıştır.

En uygun giderim koşulları Fenton oksidasyon prosesinde aşağıdaki şekilde belirlenmiştir, örneğin pH=2; başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi =1.0 mM; katalizör derişimi (Fe<sup>2+</sup>) =0,1 mM; sıcaklık=30 °C; karıştırma hızı =250 rpm ve başlangıç AB 349 boyar madde derişimi=0,12 mM.

Sonuçlara göre Asit Brown giderim verimi ise %99,5 olarak belirlenmiştir. Kinetik incelemede ise Asit Brown giderim hızı yalancı birinci dereceden olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabiti ise 0,0513 lt mol<sup>-1</sup> dakika<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak Fenton oksidasyon prosesi tekstil atıksularında boyar madde giderimi için etkili bir yöntem olduğu önerilmektedir.

**Anahtar Kelimler:** Asit Brown 349, Boyar Madde Giderimi, Fenton Oksidasyon Prosesi, Renk Giderimi, Tekstil Atıksuyu

## SUMMARY

Azo group Acid Brown 349 (AB 349) dyestuff is widely used in textile industry and negatively affects the environment. In this study, Acid Brown 349 (AB 349) dyestuff was removed by using batch Fenton oxidation process. The effects of various parameters such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> initiator concentration, Fe<sup>2+</sup> catalyst concentration, pH of the solution, initial AB 349 dyestuff concentration, solution temperature and stirring rate were investigated in the Fenton oxidation process.

Optimum removal conditions were determined in the Fenton oxidation process as follows, for example pH = 2; initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration = 1.0 mM; catalyst concentration (Fe<sup>2+</sup>) = 0.1 mM; temperature = 30 °C; stirring rate = 250 rpm and initial AB 349 dyestuff concentration = 0.12 mM.

Acid Brown removal efficiency is determined as 99.5%. Acid Brown removal efficiency is determined as 99.5%. As a result of the kinetic examination, Acid Brown removal rate was determined to be pseudo first order. The reaction rate constant was determined as 0.0513 lt mol<sup>-1</sup> minute<sup>-1</sup>.

As a result Fenton oxidation process is suggested to be an effective method for dye removal in textile wastewater.

**Keywords:** Acid Brown 349, Color Removal, Dyestuff Removal, Fenton Oxidation Process, Textile Wastewater

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanması aşamalarında her türlü yardımını benden esirgemeyen, değerli fikir ve düşünceleriyle beni her zaman destekleyen, geniş bilgi dağarcığından ve tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Macid NURBAŞ' a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarımda kullandığım boyar maddeyi temin eden üretici firma Burboya' ya

Maddi ve manevi her türlü desteği veren aileme ve arkadaşlarıma, yüksek lisans eğitimim ve deneysel çalışmalarım sırasında gösterdikleri anlayış ve özveriden dolayı hepsine ayrı ayrı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	vi
<b>SUMMARY</b> .....	vii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	viii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ix
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	1
<b>2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ OLUŞUMU</b> .....	3
2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar maddeler .....	5
2.2. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma .....	6
2.3. Suda çözünen boyar maddeler .....	8
2.4. Suda çözünmeyen boyar maddeler .....	8
2.5. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler .....	8
<b>3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIM YÖNTEMLERİ</b> .....	13
3.1. Biyolojik Yöntemler .....	13
3.2. Adsorbsiyon .....	14
3.3. Koagülasyon-Flokülasyon .....	14
3.4. Membran Prosesler .....	15
3.5. İyon Değişimi .....	16
3.6. Kimyasal Oksidasyon Prosesleri .....	16
3.6.1. Ozon (O <sub>3</sub> ) .....	16
3.6.2. Klor (Cl <sub>2</sub> ) .....	16
3.6.3. Potasyum permanganat (KMnO <sub>4</sub> ) .....	17
3.6.4. Hidrojen peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	17
3.7. Elektrokimyasal Teknoloji .....	17

## İÇİNDEKİLER(devam)

### Sayfa

<b>4.FENTON OKSİDASYON PROSESİNİN ATIKSU ARITIMINDA KULLANIMI VE BU PROSESE ETKİ EDEN FAKTÖRLER</b> .....	19
4.1. Fenton Oksidasyon Prosesinin Mekanizması.....	20
4.2. Fenton Prosesinin Çeşitleri .....	21
4.2.1. Foto-fenton proses .....	21
4.2.2. Elektro-fenton proses .....	22
4.3. Fenton Oksidasyon Prosesinin Kullanım Alanları .....	22
4.3.1. Tekstil endüstrisi.....	22
4.3.2. Kağıt Endüstrisi .....	23
4.3.3. Zeytinyağı Endüstrisi .....	23
4.3.4. Patlayıcılar .....	23
4.3.5. Dezenfeksiyonda.....	23
4.3.6. Çamur şartlandırmada.....	23
4.3.3. Katı atık sızıntı suyu arıtımında .....	24
4.4. Fenton Oksidasyon Proses Sürecine Etki Eden Faktörler .....	24
4.4.1. pH etkisi .....	24
4.4.2. Sıcaklık etkisi.....	24
4.4.3. Demir derişiminin etkisi.....	25
4.4.4. Hidrojen peroksit derişiminin etkisi.....	25
4.4.5. Boyanın başlangıç derişimi etkisi .....	25
4.4.6. Karıştırma hızının etkisi.....	26
<b>5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	27
<b>6. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	31
6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	31

## İÇİNDEKİLER(devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
6.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	32
6.3. Deneysel Çalışmalar .....	32
<b>7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>34</b>
7.1. pH etkisi .....	35
7.2. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin etkisi.....	37
7.3. Fe <sup>2+</sup> derişiminin etkisi .....	39
7.4. Karıştırma hızının etkisi.....	40
7.5. Boyar madde derişimi etkisi.....	41
7.6. Sıcaklığın etkisi.....	43
7.7. Kinetik çalışma .....	44
7.7.1. Birinci derecede kinetik modeli .....	44
7.7.2. İkinci derece kinetik.....	45
7.7.3. Yalancı birinci derecede kinetik modeli .....	46
<b>8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>48</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>51</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Azo kromofor grup .....	6
2.2. Polimetin boyasının genel yapısı.....	7
2.3. Dispers Sarı 1 boyar madde .....	7
6.1. AB 349 Boyar maddesinin şematik gösterimi.....	31
6.2. AB 349 Boyar maddesi atıksuyun Fenton oksidasyon prosesi uygulanmadan önceki ve sonraki görüntüsü.....	35
7.1. AB 349 boyasının maksimum dalga boyu.....	35
7.2. Absorbansın maksimum dalga bo unda (440 nm) boyar madde derişimine bağlı değişimi.....	35
7.3. AB 349 için boyar madde giderim veriminin pH'a bağlı değişimi .....	37
7.4. AB 349 için boyar madde giderim veriminin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimine bağlı değişimi.....	38
7.5. AB 349 için boyar madde giderim veriminin Fe <sup>2+</sup> derişimine bağlı değişimi.....	40
7.6. AB 349 için boyar madde giderim veriminin karıştırma hızına bağlı değişimi .....	41
7.7. AB 349 için boyar madde giderim veriminin boyar madde derişimine bağlı değişimi .....	42
7.8. AB 349 için boyar madde giderim veriminin sıcaklığa bağlı değişimi.....	44
7.9. Fenton oksidasyonu ile AB 349 boyar maddesinin birinci dereceden reaksiyon kinetiği.....	47

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kanalizasyon deşarj limitleri.....	4
2.2. Bağ kuvvetlerinin bağlı karşılaştırılması (Tutak, 2006).....	5
2.3. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların özellikleri.....	12
3.1. Membran proseslerin işletme parametrelerine göre sınıflandırılması.....	15
3.2. Tekstil atıklarının arıtılması için çeşitli teknolojilerin değerlendirilmesi.....	18
4.1. Fenton oksidasyon Prosesinin Diğer Proseslere Göre Avantajları ve Dezavantajları.....	20
7.1. AB 349 için boyar madde giderimi – pH'a bağlı değişimi .....	36
7.2. AB 349 için boyar madde giderimi – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimine bağlı değişimi .....	38
7.3. AB 349 için boyar madde giderimi – Fe <sup>2+</sup> derişimine bağlı değişimi .....	39
7.4. AB 349 için boyar madde giderimi – Karıştırma hızının bağlı değişimi .....	41
7.5. AB 349 için boyar madde giderimi – Boyar madde derişimine bağlı değişimi .....	42

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Hızlı nüfus artışı ve endüstrileşme sonucu atıksu miktarı gittikçe artmakta ve çevre problemlerini de beraberinde getirmektedir. Bu endüstrilerden biri olan tekstil endüstrisinin gelişmesi sonucunda, görsel taleplere cevap verebilmek için boyar madde çeşidi ve tüketimi hızla artmaktadır. Buna bağlı olarak da boyar madde içeren atıksu miktarı ve problemi giderek çoğalmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Tekstil endüstrilerin de dokuma işlemleri için çok fazla miktarlarda su ve kimyasal kullanılmaktadır. Boyamada ve diğer prosesler de kullanılan organik ve inorganik bileşiklerin oluşturdukları atıksuların özellikleri de birbirinden farklı olmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuları, depolama alanlarına deşarj edildiğinde organik yük olarak tanımlanan boyar madde kirliliğine sebebiyet vermektedir. Boyar madde kirliliği atıksularda ışık geçirgenliğini önleyerek canlıların ekosistemini bozmakta ve yaşamlarını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sebeple, tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasının yanı sıra boyar madde esaslı renklerin de giderilmesi gerekmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Tekstil endüstrisinde meydana gelen ürünlerin her birinin kg başına yaklaşık olarak 40-650 kg atıksu oluşmaktadır (Manu ve Chaudhari, 2002). Tekstil atıksularında ki en önemli kirleticiler; organik maddeler, renk, toksik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler, pH ve tuzlardır (Şen ve Demirer, 2003). Tekstil endüstrisi atıksuları, yüksek görünürlükte renk, KOI, alkalinite ve pH ile ayırt edilmektedir (Manu ve Chaudhari, 2002).

Tekstil boyalarının biyolojik olarak parçalanması güç olduğundan rengin giderilmesi de oldukça güçtür. Tekstil endüstrisi atıksularında boyar madde giderimi için kullanılan yöntemlerin pahalı ve düşük verimli olmasından dolayı günümüzde bu yöntemlerin yerini ileri oksidasyon prosesleri almıştır (Birgöl, 2006). İleri oksidasyon prosesleri arasında yer alan Fenton oksidasyon prosesi kolay işletimi ve düşük maliyeti nedeniyle çok tercih edilen arıtım şekillerinden birisi olarak görülmektedir (Öztürk, 2007).

Bu çalışma da, ileri oksidasyon prosesi olan Fenton oksidasyon yöntemi ile azo boyar maddesinin de boyar madde giderimi yapılmıştır. Fenton oksidasyon yöntemi ile Asit Brown 349 (AB 349) azo boyasının sulu çözeltisinden boyar madde giderimi incelenmiştir. Fenton oksidasyon yöntemine etki eden faktörler belirlenmiş ve en uygun koşullarda boyar madde giderim verimi incelenmiştir.

## 2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ OLUŞUMU

Tekstil endüstrisi, öncelikli olarak iplik ve kıyafet gibi tekstil ürünlerinin tasarımı ve üretimi ile ilgili bir endüstridir. Hammadde doğal veya kimya endüstrisinin ürünleriyle sentetik olabilir.

Tekstil endüstrisinden oluşan atıksular; yüksek derişimlerde boya, BOİ, KOİ ve askıda katı madde içerirler. Yüksek miktarda KOİ ve renk içeren atıksular, suyu görünüş açısından bozulmasına neden olarak, gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltır (Dörtkol, 2014).

Boyama prosesinde oluşan atıksuyun özellikleri sürecin kimyasına, boyama prosesinin sürekli veya kesikli sistem oluşuna göre farklılık göstermektedir (Şahin, 2006). Buna göre tekstil endüstrisi ile meydana gelen ve çok fazla oranda boyar madde içeren atıksuların arıtılmasında boyar madde giderim prosesleri çevresel açıdan bir hayli önemlidir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Kanalizasyon dışında diğer alıcı ortama boşalma yapılan endüstriyel kaynaklı atıksuları için yapılan engellemeler, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde oluşturulan unsurlarda değerlendirilir. Kanalizasyona boşalacak atıksularda sağlanması gereken kısıtlı değerler Çizelge 2.1.' de verilmiştir.



Çizelge 2.1. Kanalizasyon deşarj limitleri

<b>Parametreler</b>	<b>Atıksu Örneğinde İzin Verilebilir Max Değerler</b>
Biyolojik Oksijen İhtiyacı ( BOİ5 )	500 mg/l
Kimyasal Oksijen İhtiyacı ( KOİ )	1000 mg/l
Askıda Katı Madde ( AKM )	400 mg/l
Toplam Azot ( N )	60 mg/l
Toplam Fosfor ( P )	20 mg/l
Yağ-Gres	200 mg/l
Arsenik ( As )	3 mg/l
Antimon ( Sb )	3 mg/l
Kalay ( Sn )	5 mg/l
Bor ( B )	3 mg/l
Florür ( F- )	50 mg/l
Kadmiyum ( Cd )	2 mg/l
Toplam Krom ( Cr )	5 mg/l
Bakır ( Cu )	2 mg/l
Kurşun ( Pb )	3 mg/l
Nikel ( Ni )	5 mg/l
Çinko ( Zn )	5 mg/l
Civa ( Hg )	0,2 mg/l
Gümüş ( Ag )	5 mg/l
Toplam Siyanür ( CN- )	10 mg/l
Fenoller	10 mg/l
Toplam Sülfür ( S- )	2 mg/l
Sülfat ( SO4- ) *	1000 mg/l
Sıcaklık #	40 °C
pH ***#	6,5 - 10
Serbest Klor	5 mg/l

## 2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar maddeler

Boyar maddeler, kullanıldığı yüzeylerde tutunma özelliğine sahip renkli maddeler olarak bilinir. Boyar maddeler değişik kimyasal yapılara sahiptir, fakat genel olarak iki temel bileşen olan kromofor ve fonksiyonel gruptan oluşur. Kromofor yapı boyaya rengini vermektedir. Boyar madde olarak kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. Fonksiyonel gruplar kromojene bağlanarak elektronları aktif hale getirir ve farklı dalga boyundaki ışınları emilebilme özelliği kazandırır, bu sayede kırmızı, mavi, sarı renk oluşur. Bununla birlikte, fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine tutunmasını ve suda çözünmesini olanak sağlar. Tekstil endüstrisinde liflerin boyanması özelliğine bağlı olarak, fonksiyonel grubu farklı boyalar tercih edilebilmektedir. Kullanılan fonksiyonel gruplar, amino, amin, hidroksil, tiyohidroksi, metoksi, sülfanik asit, fenolik olarak sıralanabilir (Kaykioğlu ve Debik, 2006; Kurbanova ve ark.,1998; Sağlam, 2008). Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde liflerine fiziksel adsorpsiyon, mekanik tutunma veya kimyasal reaksiyon ile bağlanır. Boyar maddeler ile tekstil lifleri arasında Van der waals bağı, hidrojen bağı, tuz bağı ve kovalent bağ oluşur. Çizelge 2.2.'de tekstil lifleri arasında oluşan bağ kuvvetlerinin bağlı derecelendirilmesi verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bağ kuvvetlerinin bağlı karşılaştırılması (Tutak, 2006)

Bağ tipi	Bağlı kuvvet
Van der waals Bağı	1
Hidrojen Bağı	3
Tuz Bağı	7
Kovalent Bağ	30

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler aşağıda belirtilen dört özelliğe sahip olmalıdır (Kuruloğlu, 2006);

- Boyama işleminin gerçekleşmesi için suda çözünmeli,
- Boyama işlemi sonucunda elyaf ile boyar madde molekülleri birbirine bağlanmalı,
- Boyama işlemi sonunda elyaf üzerinde rengini koruyabilme,
- Boyama işlemi sonunda boyanan ürünün üzerindeki boyar, dış etkilere karşı dayanıklı olabilmelidir, yani iyi bir renk özelliğine sahip olmalıdır.

Boyar maddeler kimyasal yapıları bakımından önemli farklılıklara sahiptir. Uygulanacak lif türü seçilecek boyar maddenin belirlenmesinde en belirleyici unsurlardan biridir. Boyar maddenin bir kısmı boyama işlemleri sonucunda boya banyosunda şekil değiştirmeden kalır.

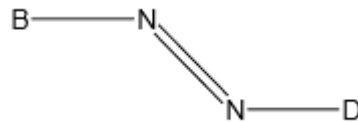
Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre ve uygulama proseslerine göre gruplandırılmaktadır.

## 2.2. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Boyar maddeler yapısına göre gruplandırılırken, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı temel olarak alınabilir.

- Azo Boyar maddeleri
  - Polimetin Boyar maddeleri
  - Kükürt Boyar maddeleri
  - Nitro Boyar maddeleri
- **Azo boyaları**

Renk veren kromofor grup azo boyaları oluşturmaktadır. Çok fazla renk çeşidi olması, ucuz olması ve oldukça yüksek renk verme özelliklerine sahip olmasından dolayı çok fazla tercih edilen boyalardır. B ve D aromatik halkaların sembolü olmak üzere azo boyar maddesinin en temel gösterimi Şekil 2.1' de verilmiştir.

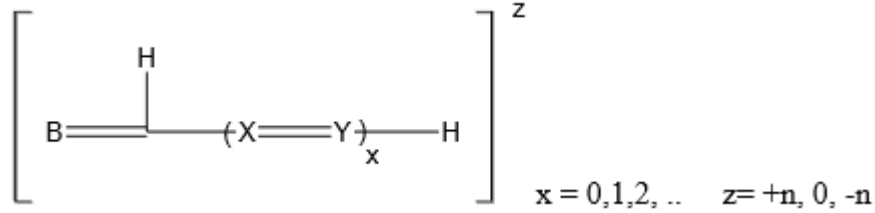


Şekil 2.1. Azo kromofor grup

B, elektron alan; D ise elektron veren tarafı temsil etmektedir.

- **Polimetin boyalar**

Polimetin boyaları Şekil 2.2' de temel yapısı verilmiştir. Bu boyalar (  $z = +n$  ) katyonik, (  $z = 0$  ) nötr veya (  $z = -n$  ) anyonik olabilir.



Şekil 2.2. Polimetin boyasının temel yapısı

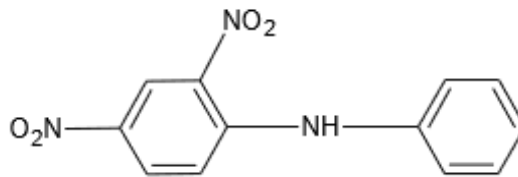
- **Kükürt boyaları**

Kükürt boyaları; kimyasal yapısı ve üretim açısından bakıldığında özel bir boyar madde grubudur. Boyar madde maliyetleri oldukça düşüktür ve genellikle koyu renklerde kullanılır.

Kükürt boyar maddeleri suda çözünmezler. Kükürt boyar maddelerin başlıca dezavantajı atık boya banyosunda bulunan kükürt varlığından dolayı ekolojik olarak zararlı olmalarıdır. Bu sebepten dolayı kükürt boyalarının kullanımını oldukça azalmaktadır.

- **Nitro boyalar**

Nitro boyaları ekonomik açıdan çok az öneme sahiptir. Birden fazla nitro grubu içeren aromatik halkadan oluşur. Şekil 2.3' de Dispers Sarı 1 boyar maddesinin temel yapısı verilmiştir.



Şekil 2.3. Dispers Sarı 1 boyar madde

### **2.3. Suda çözünen boyar maddeler**

Boyar maddenin üretimi esnasında kullanılan maddeler suda çözünme yetisi yoksa kullanılan boyar maddeye sonradan ilave edilerek suda çözünürlük sağlanabilmektedir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz ortaya çıkarabilen grubun özelliğine göre üçe ayrılmaktadır (Erkurt, 2008).

- Anyonik suda çözünen boyar maddeler
- Katyonik suda çözünen boyar maddeler
- Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

### **2.4. Suda çözünmeyen boyar maddeler**

Suda çözünmeyen boyar maddeler suda çok küçük süspansiyonlar halinde dağılmaktadır (Uygun, 2003). Suda çözünmeyen boyar maddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Fakı, 2007).

- Substratta çözünen boyar maddeler
- Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler
- Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler
- Polikondensasyon boyar maddeler
- Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler
- Pigmentler

### **2.5. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler**

Boyama özelliklerine göre sınıflandırmada önemli olan boyar maddenin uygulandığı lif türüdür. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler aşağıda ki gibi sınıflandırılabilir (Aygün, 2012).

- Asit boyar maddeler
  - Bazik boyar maddeler
  - Direkt boyar maddeler
  - Reaktif Boyar maddeler
  - Kükürt boyar maddeler
  - Mordan boyar maddeler
  - Metal-kompleks boyar maddeler
  - Küpe boyar maddeler
- **Asit boyar maddeler**

Asidik şartlarda yani pH 2-6 aralığında yapılan boyama işlemlerinde kullanılan tekstil boyalarına asit boyar maddesi denmektedir. Asit boyar maddelerin kimyasal yapısında çoğunlukla azo grubu içermektedir. Asit boyar maddeler, birden fazla sülfonik veya karboksilik asit tuzu fonksiyonel gruplarından meydana gelirler. Bu fonksiyonel gruplar suda çözünürlük sağlar. Asit boyar maddeler, yün ve doğal ipek liflerinin boyanmasında çoğunlukla kullanılır. Asit boyar maddeleri ucuz olması ve kolay uygulanabilir olması sebebiyle endüstride tercih edilmektedir (Aygün, 2012).

- **Bazik boyar maddeler**

Tekstil boyacılığında kullanılanlar klorür veya asetat tuzu şeklindedir. Bazik boyar maddelerin en bilindik özellikleri parlaklıkları ve renk verme gücüdür. Yün, ipek ve pamuk üzerindeki ışık ve yıkama haslıkları çok düşüktür (Demirci, 2007).

- **Direkt boyar maddeler**

Kimyasal yapılarının büyük bir bölümü diazo ve poliazo grubu içeren direkt boyar maddelerle, pamuğun boyanması ucuz ve kolayca yapılabilir.

Direkt boyar maddelerin en önemli özellikleri, suda çözünür olmaları ve herhangi bir özel işlem yapılmadan lif tarafından alınabilmeleridir. Adını bu özelliklerinden dolayı almışlardır. Suda çözünmelerini yapısındaki sülfü grupları ve karboksil grupları sağlar. Bundan dolayı direkt boyar maddeler, anyonik boyar maddelerdir (İçoğlu, 2006).

- **Reaktif Boyar maddeler**

Reaktif boyar maddeler lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ oluşturan nadir boyar madde sınıfıdır. Basit molekül yapılarına sahip olmaları ve suda kolay çözünmeleri başlıca özellikleridir. Parlak renklere sahip olan reaktif boyar maddelerin molekül ağırlıkları, 69-221 gr/mol dür. Basit yapılarından dolayı spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler (Keleş, 2008).

- **Kükürt boyar maddeler**

Suda çözünmeyen boyar maddelerdendir. Kükürt boyar maddelerin yapısında kükürt atomları bulunur. Boyama işlemi, sodyum sülfürlü çözeltide yapılır. Suda çözünmeyen kükürt boyar maddeleri, sodyum sülfür ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ile suda çözünür hâle getirilir. Boyama işleminden sonra potasyum dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) veya hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ile yükseltgenerek boyar madde lif içinde suda çözünmez haline geri getirilir. Kükürt boyar maddeler, hidrojen bağları ve van der waals kuvvetleri ile birbirine bağlanır (Aygün, 2012).

- **Mordan boyar maddeler**

Mordan boyar maddeler asidik veya bazik fonksiyonel gruplardan meydana gelirler. Elyaf lar ile kararsız bileşikler oluştururlar. Boyama işleminden önce mordanlama yapılır ve mordan olarak tuzlar kullanılır. Son olarak krom bileşikleri eklendikten sonra boyama işlemi gerçekleştirilir (Gökkuş, 2006).

- **Metal - kompleks boyar maddeler**

Yün ve sentetik lifler için kullanılan asit boyar madde sınıfıdır. Kompleks oluşumunda azo grupları rol oynar (Aygün, 2012).

- **Küpe boyar maddeler**

Küpe boyar maddeler yapılarında iki ve ya daha fazla oksijen atomu içeren bileşiklerdir. Küpe boyar maddeler suda çözünmezler. Selülozik ve protein elyafının boyanmasında kullanılır (Gökkuş, 2006). Çizelge 2.3' te tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin özellikleri verilmiştir.



Çizelge 2.3. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların özellikleri (Gökkuş, 2006)

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

### 3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIM YÖNTEMLERİ

Tekstil endüstrisi atıksularında çok fazla kirletici parametreler yer alır. Bundan dolayı tekstil endüstrisine ait atıksuların arıtılmasında farklı arıtma yöntemlerinin kullanılmasını gerektirmektedir (Dörtkol, 2014).

Tekstil endüstrisi atıksuları, depolama alanlarına deşarj edildiğinde organik yük olarak tanımlanan boyar madde kirliliğine sebebiyet vermektedir. Boyar madde kirliliği atıksularda ışık geçirgenliğini önleyerek canlıların ekosistemini bozmakta ve yaşamlarını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sebeple, tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasının yanı sıra boyar madde esaslı renklerin de giderilmesi gerekmektedir. Literatürde boyar madde giderimine yönelik çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon, kimyasal koagülasyon, membran, iyon değişimi ve elektrokimyasal prosesleri boyar madde giderimi amacıyla araştırmalarda kullanılmıştır. Biyolojik proseslerle yapılan araştırmalardan elde edilen verimler diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında verim daha dūřüktür (Aygün, 2012).

#### 3.1. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, evsel ve endüstriyel atıksularda uygulanır. Günümüzde biyolojik yöntemler çok fazla kullanılmaktadır. Atıksu arıtımındaki en önemli organizmalar; bakteriler, mantarlar, algler, protozoalar, kabuklular ve virüslerdir. Biyolojik yöntemler, oksijenli ve oksijensiz ortamda yaşayan organizmalar olarak ikiye ayrılır (Gürel, 2006).

Tekstil endüstrisi atıksuları aerobik ve anerobik biyolojik arıtım prosesleriyle arıtılabilmektedir. Aerobik prosesler, organik madde giderimin de nispeten başarılı sonuçlar elde edilirken, rengi oluşturan boyar maddeler ve birçok tekstil kimyasalı biyolojik olarak az veya hiç indirgenememektedir (Pala ve Tokat, 2002). Boyar madde, aktif çamur prosesinde biyolojik parçalanmadan ziyade biyokütle tarafından adsorplanarak sınırlı düzeyde giderilir (Alinsafi ve diğerleri, 2006).

Anaerobik arıtma, organik ve inorganik maddelerin oksijensiz ortamda mikroorganizmalar yardımıyla parçalanarak CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S ve NH<sub>3</sub> gibi ürünlere dönüştürülmesidir. Anaerobik arıtmanın aeroibiğe karşın avantajı, daha az enerji gerektirmesi ve oluşan metanın enerjiye dönüştürülebilmesidir.

### **3.2. Adsorbsiyon**

Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında adsorpsiyon prosesleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyolojik olarak parçalanması zor olmayan maddelerin atıksudan giderilmesinde uygun adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyon işlemi yapılabilmektedir. Boyar madde gideriminin de adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı birçok çalışma ile karşılaşılmıştır. En çok adsorban olarak aktif karbon tercih edilse de silika jel, doğal ve sentetik zeolitler, alümina gibi farklı adsorbanlar da boyar madde giderimi için kullanılmışlardır (Aygün, 2012).

Adsorbsiyon prosesi, boyar madde giderimi amacıyla yaygın olarak kullanılmış ve halen daha kullanılmaya devam edilmektedir. Özellikle ucuz adsorban kullanımı dikkate alınmaktadır. Adsorpsiyon prosesinin avantajlarının yanı sıra dezavantaja da sahiptir. Başlıca ülkemizde tekstil endüstrisinin çok azı bile bu teknolojiyi kullansa ortaya çıkacak olan kullanılmış adsorban miktarı çok yüksek olacaktır. Bununla birlikte bu kullanılmış adsorbanların tasfiyesi de endüstriyel atık içerdiğinden oldukça pahalı ve zahmetli olacaktır (Demirci, 2007).

### **3.3. Koagülasyon-Flokülasyon**

Kimyasal koagülasyon-flokülasyon prosesi tekstil endüstrisi atıksularından boyar madde giderimi amacıyla ön arıtım, esas arıtım ve ileri arıtımda kullanılabilir. Kimyasal koagülasyon için yaygın olarak kullanılan kimyasallar demir ve alüminyum tuzlarıdır. Boyar maddeler çöktürme esnasında flokların içine tutunarak veya metal hidroksitlere bağlanarak çökerler (Aygün, 2012).

### 3.4. Membran Prosesler

Membran prosesi, yarı geçirgen membran zarından basınç farkı nedeniyle molekül taşınımı, molekülün büyüklüğü, ağırlığı ve yapılarından dolayı membrana tutunarak fiziksel olarak gerçekleşir. Oluşan faktörler ve filtrasyon da oluşan örtü tabakası, membran prosesi sırasındaki madde taşınımını, verimi, kapasiteyi ve geri kazanım oranını etkilemektedir (Kaleli, 2006).

Membran kullanılarak uygulanan ayırma teknikleri;

- Mikrofiltrasyon
- Ultrafiltrasyon
- Ters osmoz
- Nanofiltrasyon olarak 4'e ayrılmaktadır (Gürel, 2006).

Membranların işletme parametrelerine göre sınıflandırılması Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Membran proseslerin işletme parametrelerine göre sınıflandırılması (Büyükdere, 2008).

Membran Teknolojisi	İşletme Basıncı (bar)	Enerji Tüketimi (kWs/m <sup>3</sup> )	Akı Değeri (l/m <sup>2</sup> gün)
Mikrofiltrasyon	1,00	0,4	405-1600
Ultrafiltrasyon	5,25	3,0	405-815
Nanofiltrasyon	8,75	5,3	200-815
Ters osmoz	15,75	10,2	320-490

Membranlar da gözenek çapı küçüldükçe, işletme basıncı artmakta bundan dolayı da yatırım ve işletme maliyetleri de artmaktadır. Bu sebeple, ihtiyaca uygun membarların seçilmesi uygulanabilirlik açısından önem arz etmektedir (Aygün, 2012).

### 3.5. İyon Değişimi

Boyar madde içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiriciler çok fazla kullanılmamaktadır. Bunun nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılan boyar madde çeşidinin az olmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

### 3.6. Kimyasal Oksidasyon Prosesleri

Kimyasal oksidasyon prosesleri, serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanır. Bu prosesler yükseltgenme ve indirgenme prosesleri olarak da bilir. Kimyasal oksidasyon prosesi, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüştürülmesidir.

- Ozon
- Klor
- Potasyum permanganat
- Hidrojen peroksit gibi özellikli oksitleyiciler yükseltgen olarak kullanılmaktadır (Gönder, 2004).

#### 3.6.1. Ozon (O<sub>3</sub>)

Renk, koku, tat ve organik madde giderimine yönelik olarak kullanılan güçlü bir oksidanttır. Kararlı bir yapısı olmadığı için birkaç dakika içerisinde ışınım salarak değişiklik göstermektedir. Sudaki çözünürlüğü azdır. Havanın veya saf oksijenin yüksek voltajdan geçirilmesi ile elde edilir ve bundan dolayı pahalı bir prosestir (Kurt, 2007).

#### 3.6.2. Klor (Cl<sub>2</sub>)

Renkli atıksular klorlu bileşiklerle kimyasal oksidasyona tabi tutulabilir. Bu proses de, boya molekülünün amino grubuna klor tutunur ve azo bağının kırılmasını sağlar (Kocaer ve Alkan, 2002). Klor derişimi arttıkça boyar madde giderimi de artar. Klor; dezenfektan, yükseltgen bir maddedir (Gönder, 2004).

### 3.6.3. Potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>)

KMnO<sub>4</sub>, katı ya da çözelti halinde kullanılabilir. Bu prosesin avantajları, geniş bir pH aralığında etkindir ve oksidasyon gücü yüksektir. Dezavantajları ise, pahalı olması, Mn gibi bir ağır metali içermesi, reaksiyon sonucunda ortaya çıkan katı MnO<sub>2</sub>'in uzaklaştırılmasının maliyeti yüksek olmasıdır (Kurt, 2007).

### 3.6.4. Hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Hidrojen peroksitin moleküler yapısı H-O-O-H şeklinde lineerdir. Suda % 100 çözünür ve çözeltileri zayıf asidik özellik gösterir. Doğrudan veya geçiş metalleri iyonlarının (Fe<sup>2+</sup> en yaygınları olmak kaydıyla, Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> gibi) katalizörlüğünde (Fenton reaksiyonu) kullanılabilir. Ucuz bir oksidant olup uygulaması kolaydır. Renk ve toksin etkisi olan bileşikler üretmemesidir. Aynı zamanda UV ışını ile birlikte de kullanılabilir (Foto-fenton). UV ışını ile ortamda radikal oksijen türlerini ( $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2\text{H}$ ) oluşturur (Kurt, 2007).

### 3.7. Elektrokimyasal Teknoloji

Fotokataliz yönteminde, UV ışınları, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> heterojen katalizörlerin birlikte kullanılarak boyar madde giderimi gerçekleştirilir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi; yavaş ve maliyetli bir prosestir. Düşük reaksiyon sürelerinde yüksek KOİ giderimine ulaşılır. Bununla birlikte çamur ve tuz oluşmaz (Baburşah, 2004).

Çizelge 3.2. Tekstil atıklarının arıtılması için çeşitli teknolojilerin değerlendirilmesi (Baburşah, 2004)

<b>Proses</b>	<b>Uygulama alanı</b>	<b>Performans</b>	<b>Dezavantajları</b>
Fenton oksidasyonu	Ön arıtma	Tam boyar madde giderimi, düşük maliyet ve işletme maliyeti	Asidik pH Çamur oluşmu
Elektroliz	Ön arıtma	Tam boyar madde giderimi, ucuz	Köpüklenme
Filtrasyon	Birinci veya ikinci arıtma	Yüksek performans, su ve tuz geri kazanımı	Konsantre akımın ele alınması ve bertarafı
Aktif çamur	Birinci kademe arıtma	KOİ, N giderimi	Yüksek artan KOİ, N renk ve deterjan
Koagülasyon-flokülasyon	Ön, birinci ve ikinci arıtma	Tam boyar madde giderimi, suyun geri kullanımı	Her zaman etkili değil, çamur bertarafı
Ozonlama	İkinci arıtma	Tam boyar madde giderimi, suyun geri kullanımı	Pahalı, aldehit oluşumu
Adsorpsiyon	Birinci ve ikinci arıtma	Yeni adsorbanlar etkili ve ucuz, suyun geri kullanımı	Yüksek bertaraf veya rejenerasyon maliyeti
Fotokataliz	İkinci arıtma	Boyar madde ve toksik giderimi	Sadece son arıtma amaçlı

#### 4. FENTON OKSİDASYON PROSESİNİN ATIKSU ARITIMINDA KULLANIMI VE BU PROSESE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Tekstil atıksularında toksik özellikte organik maddelerin var olması durumunda biyolojik prosesler görevlerini gerçekleştirememektedir. Bu tip atıksularda BOİ KOİ' den küçük olmasından dolayı biyolojik arıtım prosesleri uygun değildir. Bundan dolayı zararlı maddeleri en aza indirmek için biyolojik arıtmadan önce ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. Yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanan ileri oksidasyon prosesleri, hidroksil radikallerinin seçici olmamasından dolayı tüm organik maddeler ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyon sonucunda ürün olarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O oluştururlar (Martinez, vd., 2003).

İleri oksidasyon prosesleri yeni arıtım yöntemleridir ve bu yöntemler klasik proseslerle giderilemeyen kirleticilerin varlığında kullanılarak, serbest hidroksil radikalleri (OH·) meydana getirirler, meydana gelen OH· radikaller yüksek oksidasyon güçleri ile organik kirleticilerin parçalanmasında etkilidir. Bu ileri oksidasyon prosesleri ' nin içinde Fenton oksidasyon reaksiyonu maliyetinin düşük olması, Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi reaktifleri ve uygulama yönteminin kolay olmasından dolayı ilgi çeken bir proses olmuştur (Samar, 2010).

Fenton prosesi yaklaşık 100 yıl önce ortaya çıkmıştır ama oksidasyon prosesi olarak kullanımı ise 1960'lerden sonrasına karşımıza çıkmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

Fenton oksidasyon prosesi zehirli maddelerin azaltılmasında, organik olarak belirtilen kirliliklerin parçalanmasında, biyolojik ayrışa bilirliğin arttırılmasında, BOİ<sub>5</sub>/KOİ giderimin de, koku ve boyar madde giderimin de etkili olarak kullanılmaktadır. Fenton oksidasyon prosesinin ileriki zamanlarda neredeyse bütün boyar maddeli atıksularda kullanılması düşünülmektedir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, boyama işlemlerinde ön arıtma reaktifi olarak oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu da Fenton oksidasyon yönteminin daha ekonomik olmasını sağlamaktadır. Çizelge 4.1' de Fenton oksidasyon prosesinin diğer proseslere göre avantajları ve dezavantajları verilmektedir (Gönder, 2004).



Çizelge 4.1. Fenton Oksidasyon Prosesinin Diğer Proseslere Göre Avantajları ve Dezavantajları

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

#### 4.1. Fenton Oksidasyon Prosesinin Mekanizması

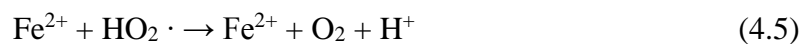
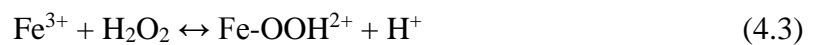
$H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}$  iyonları asidik ortamda daha kararlıdır. Asidik koşullar altında,  $H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}$  iyonları organik madde içeren sulu bir çözeltiye eklenirse redoks tepkimeleri meydana gelir. Fenton oksidasyon prosesi, asidik ortamda  $Fe^{2+}$  iyonunun  $H_2O_2$  ile reaksiyona girerek, hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır.

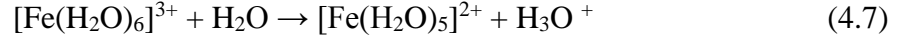


$Fe^{2+}$  iyonu,  $H_2O_2$ 'i ayrıştırarak; kataliz eder ve ürün olarak hidroksil radikalleri ortaya çıkar. Sulu çözeltilerde radikallerin oluşumu bir kompleks reaksiyon zinciri gibidir.

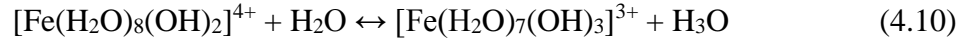
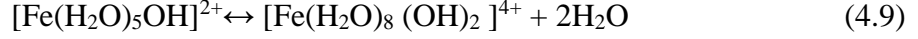


Reaksiyon sonucunda oluşan ferrik iyonları  $Fe^{2+}$  iyonu gibi hidrojen peroksiti kataliz eder ve ürün olarak su ile oksijen oluşur. Reaksiyonlarda demir iyonları ve radikaller oluşur. Fenton benzeri proses ise  $Fe^{3+}$  iyonunun  $H_2O_2$  ile reaksiyonuna dayanmaktadır (Neyens ve Baeyens, 2003).





Yukarıdaki kompleks tepkimeler, pH 3 ve 7 arasında aşağıdaki kompleks tepkimelere dönüşmektedir.



Bu tepkimelerin mekanizmaları çok karmaşıktır. Fenton oksidasyonunun hızı iki önemli unsurdan etkilenmektedir.

- Hidrojen peroksit dozu: Oksidasyon verimi için
- Demir derişimi: Reaksiyon kinetiği açısından (Gökkuş, 2006).

Oksidasyonun tamamlanması  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve organik madde miktarına bağlıdır. Bunlara ek olarak oksidasyon oranı da başlangıç  $\text{Fe}^{2+}$  derişimi ve sıcaklıkla sınırlıdır (Öztürk, 2007).

## 4.2. Fenton Prosesinin Çeşitleri

### 4.2.1. Foto-fenton proses

Foto fenton prosesi;  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve UV ışınının birleşmesine dayanmaktadır. Fenton oksidasyon prosesin de oluşan hidroksil radikallerinden daha fazla hidroksil radikali üretir. (Alaton ve Gürses, 2004).



#### 4.2.2. Elektro-fenton proses

Elektrokimyasal teknolojilerin su ve atıksu arıtımı uygulamaları kullanımlarında bir artış vardır. Bu yöntem ile pozitif yüklü oksijenin indirgenmesi ile elektrokimyasal H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşturulur. Oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' de Fe<sup>2+</sup> iyonunun ilave edilerek ile oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilir.



Elektro-Fenton prosesi diğer ileri oksidasyon prosesleri ile karşılaştırıldığında hidroksil radikallerinin kontrollü üretimi gibi bir avantajı vardır. Reaktifi minimize ederek işletme maliyeti azalır. Böylelikle elektro-fenton prosesinin ekonomik yapılabilirliği artar (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

#### 4.3. Fenton Oksidasyon Prosesinin Kullanım Alanları

Endüstriyel atıksular petrokimya, boya, kağıt, tekstil, kimya endüstrileri gibi bir çok sanayi de oluşmaktadır.

##### 4.3.1. Tekstil endüstrisi

Tekstil endüstrisi atıksuları kullanılan farklı boyalar ve yüzey aktif maddeler gibi çok fazla kirleticilere sahiptir. Tekstil endüstrisi atıksuları, depolama alanlarına deşarj edildiğinde organik yük olarak tanımlanan boyar madde kirliliğine sebebiyet vermektedir. Boyar madde kirliliği atıksularda ışık geçirgenliğini önleyerek canlıların ekosistemini bozmakta ve yaşamlarını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sebeple, tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasının yanı sıra boyar madde esaslı renklerin de giderilmesi gerekmektedir.

Fenton prosesi farklı boya çeşitlerine sahip tekstil atıksularından renk ve KOİ giderimi için çok fazla kullanılmaktadır (Lucas ve Peres, 2006).

#### **4.3.2. Kağıt Endüstrisi**

Kağıt endüstrisinin en büyük dezavantajı, çok fazla atıksu oluşması ve farklı basamaklarında üretilen çok fazla kimyasal gözlemlenmiştir (Tambosi ve diğerleri, 2006).

#### **4.3.3. Zeytinyağı Endüstrisi**

Zeytinyağı endüstrisi, belli bir dönemde üretim yapmakta ve atıksu oluşturmaktadır. Fenton proses, zeytinyağı endüstrisi atıksuyunda kullanılmıştır (Rivas ve diğerleri, 2001). Bu endüstri için ileri oksidasyon proseslerinden biri olan elektro-fenton prosesi ön arıtma olarak kullanılmaktadır (Khoufi ve diğerleri, 2006).

#### **4.3.4. Patlayıcılar**

Patlayıcıların oksidasyonun da Fenton prosesi kullanılmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

#### **4.3.5. Dezenfeksiyonda**

Ozon, ultraviyole, ClO<sub>2</sub> gibi diğer uygulamalar pahalı olduklarından klorlama yöntemi daha çok kullanılmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

#### **4.3.6. Çamur şartlandırma**

Klasik aktif çamur proseslerin de çok fazla miktarda çamur üretildiği için üretilen çamur miktarının azaltılması gerekmektedir. Çamur miktarını azaltmak için kimyasal oksidasyon prosesinin de içinde bulunduğu birkaç proses kullanılmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

### 4.3.3. Katı atık sızıntı suyu arıtımında

Katı atık sızıntı suyunda bulunan organiklerin giderilmesi için ön veya son arıtım kademesi olarak ileri oksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

### 4.4. Fenton Oksidasyon Proses Sürecine Etki Eden Faktörler

Fenton oksidasyon prosesini etkileyen faktörler;  $Fe^{2+}$  iyonu derişimi,  $H_2O_2$  derişimi, pH, sıcaklık, boyanın başlangıç derişimi ve karıştırma hızı şeklinde ifade edilebilir.

#### 4.4.1. pH etkisi

Tekstil atıksuyunun Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımında pH, en önemli parametrelerden biridir. pH, 3 değerinden daha düşük olduğunda giderim en iyi şekilde gerçekleşir. Asidik pH' ta  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  daha kararlıdır. pH 3'ten daha yüksek olduğu durumlarda  $Fe^{2+}$  iyonları kararlılığını kaybeder.



$Fe^{2+}$  iyonları kolayca  $Fe(OH)_3$  biçiminde çökmeye meyilli kompleksler oluşturma eğilimine sahip olan  $Fe^{+3}$  iyonlarına dönüşmektedir.

$H_2O_2$ , bazik çözeltilerde kararsızdır. Ortamdaki oksijenin varlığında parçalanabilir ve  $H_2O_2$ , oksidasyon kabiliyetini kaybedebilir (Gönder, 2004).

#### 4.4.2. Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın Fenton oksidasyon prosesine etkisi Gibbs serbest enerji denklemi ile açıklamak mümkündür.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.15)$$

Serbest enerji değişi ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ), entropi ( $\Delta S$ ) ve sıcaklık ( $T$ ) değişimleri arasındaki ilişkiyi vermektedir.  $0 > \Delta G$  olması durumunda tepkime kendiliğinden gerekleşiıyor. Bu da sıcaklığın artmasıyla ilişkilendirilebilir.

Yüksek sıcaklıkta boyar madde giderimi, düşük sıcaklıktakinden daha iyi gerçekleşmektedir. Ortam sıcaklığını arttıka reaksiyon süresi azalır ve Fenton oksidasyon prosesinde 30 °C ve 40 °C sıcaklık iyi bir seçim olacaktır (Öztürk, 2007).



#### 4.4.3. Demir derişiminin etkisi

Fenton oksidasyon reaksiyonu, demir iyonu ile hidrojen peroksidin reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu yüzden demir iyonunun ortamda olmamasından dolayı hidroksil radikalleri üretilemeyecek ve oksidasyon gerçekleşmeyecektir (Kurt, 2007).



#### 4.4.4. Hidrojen peroksit derişiminin etkisi

Fazla miktarda hidrojen peroksit derişimi varlığında hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden önerilmemektedir.



#### 4.4.5. Boyanın başlangıç derişimi etkisi

Başlangıç boya derişimi arttıka, boyar madde giderim verimi düşer. Bunun nedeni, başlangıç derişiminin artması, boya moleküllerinin sayılarının artmasına neden olur. Genellikle, daha düşük kirletici derişimi için Fenton oksidasyon prosesi kullanılır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

#### 4.4.6. Karıştırma hızının etkisi

Değişik karıştırma hızlarında, kütle aktarım özelliklerinin farklı olması nedeniyle karıştırma hızı, boyar madde giderim verimini etkileyen bir parametredir. Karıştırmanın etkisiyle CO<sub>2</sub> çözeltide çözünür ve HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> iyonları oluşur (Gönder, 2004).



## 5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Paterlini, vd., (2005),  $Fe^{2+}$  iyonu için demirokzalat kompleksi ( $FeO_x$ ) kullanılarak foto-fenton prosesi ile siyah ışık altında herbisitlerin sulu çözeltilerinde çalışılmıştır. Ticari ürün olarak Tebuthiuron, diuron ve 2,4-D herbisitleri kullanılmıştır. Bu bileşiklerin deklorizasyonun tamamlanması 10dk reaksiyon süresinde başarılmıştır. İncelenen derişim oranlarında bu herbisitlerin foto parçalanmalarında demirokzalat komplekslerinin,  $H_2O_2$ 'den çok daha önemli rol oynadığı gözlemlenmiştir.

Kuşvuran, vd., (2005), Reactive Black 5 (RB5), azo boyasını UV/TiO<sub>2</sub> ve ileri oksidasyon yöntemlerini kullanarak çalışmışlardır. Her bir süreçte boyar madde giderim verimi, toplam organik karbon miktarındaki azalmayı gözlemlemişlerdir. İkinci dereceden hız sabiti ( $k''$ ) =  $5,085 \text{ mgL}^{-1}\text{dk}^{-1}$  ve adsorpsiyon sabiti sırasıyla ( $K$ ) =  $0,112 \text{ Lmg}^{-1}$ , olarak bulunmuştur.

Çokay, vd., (2006), Fenol, 2,4-diklorofenol organik maddelerini içeren sentetik atıksuların UV/ $H_2O_2$ , Fenton ve Foto-Fenton gibi ileri oksidasyon prosesleri ile arıtıla bilirliği araştırılmıştır. Foto-Fenton prosesi ile gerekli olan reaksiyon süresi diğer ileri oksidasyon proseslere göre daha az olduğu belirlenmiştir.

Behnajady, vd., (2007), C.I. Asit Sarısı 23 (AY23) azo boyasının Fenton prosesiyle boyar madde giderim verimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada Asit Sarısı 23 boyasının renginin giderilmesinde en uygun pH değeri 3 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre  $13.95 \text{ mg/L } Fe^{2+}$ ,  $500 \text{ mg/L } H_2O_2$  ve  $40 \text{ mg/L } AY23$  kullanıldığında reaksiyon süresini 60 dakika belirlenmiş ve 60 dakika sonunda boyar madde giderim miktarı % 98 bulunmaktaydı. Bu prosesin etkinliğinin demir iyonları ve hidrojen peroksit derişimi ile ortam pH'ına büyük oranda bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Bouasla, vd., (2010), Metil Viyole (MV) boyası içeren sulu çözeltiden boyanın degradasyon yoluyla uzaklaştırılması işleminde Fenton prosesinin etkinliğini çalışmışlardır. Ayrıca pH,  $H_2O_2$  derişimi,  $Fe^{2+}$  derişimi, MV derişiminin ve sıcaklık parametrelerinin oksidasyon reaksiyonu üzerine etkilerini araştırmışlardır. Sonuçlara göre



pH'nin 3,0, sıcaklığın 30 °C olduğu koşullarda 2,1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,06 mM Fe<sup>2+</sup> ve 0,06 mM MV kullanıldığında 60 dakika sonunda % 97,6 miktarında boyar madde giderimi elde edilmiştir. Fenton prosesiyle MV degradasyonunun, düşük Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerin de daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada ek olarak 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>) etkisi de incelenmiş ve MV boyasının boyar madde giderim hızının Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemi kullanıldığında daha hızlı gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Kuşvuran, vd., (2004), Fenton, UV/Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup> gibi ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak aktif karbon ve Na-montmorilonit üzerine adsorbe olan aldrin yıkımı için uygulanmıştır. Na-montmorilonit üzerine adsorbe olan aldrinin yıkımı, aktif karbona göre daha etkilidir. Aktif karbon sorbenti kullanılarak aldrinin yıkım verimliliği, sırasıyla: UV/Fenton > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > Fenton > UV/Fe<sup>2+</sup> olarak tanımlanmıştır.

Gül, vd., (2007), C.I.Reaktif Red 194 (RR194) ve C.I.Reaktif Yellow 145 (RY145) boyar madde giderimi için ozonlama yöntemini araştırmışlardır. Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> gibi inorganik iyonlarının pH değişimleri gözlemlenmiştir. RR194 ve RY145 azo boyar maddeleri ile kirletilen sulu çözeltileri renk giderimi için ozonun tek başına yeterli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Kocaer ve Alkan, (2002), Kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtım yöntemlerini kullanarak tekstil endüstrisi atıksularını incelemişlerdir Fiziksel yöntemlerden biri olan adsorpsiyon yönteminde aktif karbon kullanımı arıtım verimliliği açısından etkili olduğunu bulmuşlardır. Bu durumun membran prosesler içinde geçerli olduğunu ve iyon değiştiriciler içinde en büyük dezavantajın yöntemin maliyeti olduğunu belirtmişlerdir. Kimyasal çöktürme prosesinde kimyasalların maliyeti ve oluşan çamurun büyük problem teşkil ettiğini ve oksidasyon proseslerinin uygulanmasını kısıtlayan faktörün ise zehirli yan ürünler oluşma potansiyeli olduğunu söylemişlerdir.

Ramirez, vd., (2005), Azo boya olan Orange II' nin Fenton reaktifi kullanılarak parçalanmasını incelemişler. Boya derişimi 0,3mM ve pH=3 için etkileyen parametreler H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ve Fe<sup>2+</sup> :H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranı olarak belirlemişlerdir. En uygun koşullar altında renk ve TOC giderimi sırasıyla % 99,7 ve % 70,7 şeklindedir.

Perez, vd., (2002), Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için eş zamanlı kullanılan Fenton Reaktif ve ışınlamayı incelemişlerdir. Test edilen deneysel koşullar; Fenton, Fenton benzeri ve foto Fenton reaksiyonlarının eş zamanlı oluşumunu sağlamış, bu üç sistemin birleştirilmesi tekstil atıksularının arıtımı için güçlü bir etki oluşturmuştur.

Wang, vd., (2003), Ozon, UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve FeSO<sub>4</sub>'ün sızıntı suyunda renk ve KOİ'nin giderilmesine karşı çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar derlenmiş ve boyar madde giderim verimleri, O<sub>3</sub> %90-100 , O<sub>3</sub> / UV ile %78-88 , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV ile %96-99 olarak bulunmuşlardır.

Malik ve Saha, (2003), Blue 2B (B54) ve Red 12B (R31) boyalarının Fenton reaktifleri kullanılarak renk giderimi incelenmiştir. Oksidatif degradasyona uğratılmalarına yönelik olarak yaptıkları çalışma sonucunda, Fe<sup>2+</sup> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: boya oranları ; 1 : 32,9 : 2,4 ve 1 : 16,5 : 1,8 şeklinde bulunmuştur.

Alnuaimi, vd., (2007), Nötral Kırmızısı boyasının degradasyonu için iki farklı ileri oksidasyon prosesi olan UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve farklı anyonların (NO<sup>3-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve Cl<sup>-</sup>) bu iki proses üzerindeki etkisini karşılaştırmışlardır. Cl<sup>-</sup> ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonlarının Fenton prosesinde, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonunun ise fotolitik proseste bozunma hızını daha fazla azalttığı gözlenmiştir. Nötral Kırmızısı boyasının renginin giderilmesinde Fenton prosesinin foto-oksidasyona göre daha etkili olduğu bulunmuştur.

Lucas ve Peres, (2006), Reaktif Siyahı 5 (RB5) boyasının Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile boyar madde giderimi incelenmiştir. Boyar madde gideriminde etkili olan parametreler araştırılmıştır. RB5 boyasının renginin giderilmesinde, Fenton ve foto-Fenton reaksiyonları üzerinde pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, Fe<sup>2+</sup> derişimi ve boya derişimi gibi çeşitli parametrelerin etkisi çalışılmıştır.. RB5 boyasının 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Fenton prosesiyle % 97,5'lik ve foto-Fenton prosesiyle % 98,1'lik bir boyar madde giderim miktarı gösterdiği saptanmıştır.

Shu, vd., (2007), C.I Asit black 24 (AB24) azo boya çözültisi renk ve toplam organik karbon giderimini incelemişlerdir. Nano boyutlu yüksüz demir (NZVI) miktarı gibi farklılık gösteren deneysel koşullarda kimyasal olarak bileşimi NZVI partikülleri ile

başlangıç boya derişimi ve pH' da, önemli miktarda indirgenme gözlemlenmiştir. Sentezlenen NZVI partikülleri belirli koşullar altında AB24 boya çözeltilisinin TOK ve rengi etkili biçimde giderim yapılmıştır. Renk ve TOK için giderim verimi; sırasıyla, %98,9 ve %53,8 olarak 100 mg L<sup>-1</sup> başlangıç boya derişimi ve 0,3348 g L<sup>-1</sup> NZVI miktarı bulunmuştur. Deneysel çalışmaların sonunda, başlangıç boyar madde derişimi en uygun çalışma koşulları olarak belirlenmiştir.

Hameed ve Lee, (2009), Malahit Yeşili (MG) boyasının sudan uzaklaştırılmasında Fenton prosesinin verimliliğini incelemişlerdir. Deneysel çalışmada MG boyasının boyar madde giderimi üzerine pH, sıcaklık, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, Fe<sup>2+</sup> derişimi ve boya derişimi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. En iyi boyar madde giderim veriminin gerçekleştiği en uygun koşullar; pH' ın 3, başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin 0,5 mM, başlangıç Fe<sup>2+</sup> derişiminin 0,1 mM, sıcaklığın 30 °C ve başlangıç MG derişiminin 20 mg/L olduğu sonucuna ulaşılmıştır. En uygun koşullarda 60 dakika reaksiyon süresi sonunda % 99,25 boyar madde giderimi sağlanmıştır.

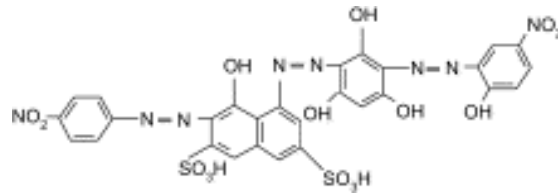
## 6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, ileri oksidasyon prosesi olan Fenton oksidasyon prosesinin azo boyalar gibi organik bileşikler ile ayırt etmeksizin oksitlenmeye sahip hidroksil radikali oluşturan, boyar madde giderimindeki performansı belirlenmiştir. Fenton oksidasyon prosesinin boyar madde analizi spektrofotometrik yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar, tekstil endüstrisinde kullanım alanı oldukça fazla olan azo boyar maddesi ile hazırlanmış sentetik boya çözeltileriyle gerçekleştirilmiştir. Bursa Organize Sanayi bölgesinde bulunan Burboya boya fabrikasından alınan Asit Brown 349 (AB 349) adlı ticari kalitede boya kullanılmış ve 1 gram boyar madde 1 litre saf suda çözülerek stok sentetik boya çözeltisi hazırlanmıştır.

### 6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : MA = 278 g/mol (Merck)
- $\text{H}_2\text{O}_2$  : 1,13 g/ml (%35) (Merck)
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1,84 g/ml (Merck)
- NaOH : MA= 40g/mol (Merck)
- Asit Brown 349 : MA = 798 g/mol (Burboya)



Şekil 6.1. AB 349 Boyar maddesinin şematik gösterimi

## 6.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

- UV – Visible Spektrofotometre ( Jenway 6105 ): Boyar madde çözeltisinin absorbans değerlerinin ölçülmesini sağlar.
- pH Metre ( Orion 3 – Star Portable ): Deneyler için pH ayarlanması ve ölçülmesini sağlar.
- Manyetik Isıtıcı: Ortam sıcaklığını istenen değerde sabit tutarken aynı zamanda çözeltinin istenilen hızda karıştırılmasını sağlar.
- Hassas Terazî: Deneyde kullanılan kimyasalların tartılmasını sağlar.

## 6.3. Deneysel Çalışmalar

Fenton oksidasyon prosesi için yapılan deneyler kesikli sistemde aşağıda verildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

- Deneysel çalışmada kullanılan 250 ml’lik erlene, 1000 ml’lik boyar madde stok çözeltisinden (0,12 mM) 20 ml, 500 ml’lik FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O stok çözeltisinden (0,1 mM) 20 ml ve 500 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltisinden (1 mM) 10 ml ilave edilmiştir.
- AB 349 boyar madde sulu çözeltisinin pH’ ı NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak 2 değerine ayarlanmıştır.
- Boyar madde sulu çözeltisine FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek OH<sup>-</sup> radikalleri oluşmuştur.
- Karıştırma hızı 250 rpm ve sıcaklık 30 °C olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon süresince her 10 dakikada bir alınan numunelerin absorbans ölçümleri 440 nm dalga boyunda Jenway 6105 UV- Visible spektrofotometre kullanılarak okunmuştur ve derişim değerleri hesaplanmıştır.

Bu proses için kullanılan kesikli sistemde giderilen boyar maddenin artılmadan önceki ve sonraki görünüşü Şekil 6.2 ‘de verilmiştir.

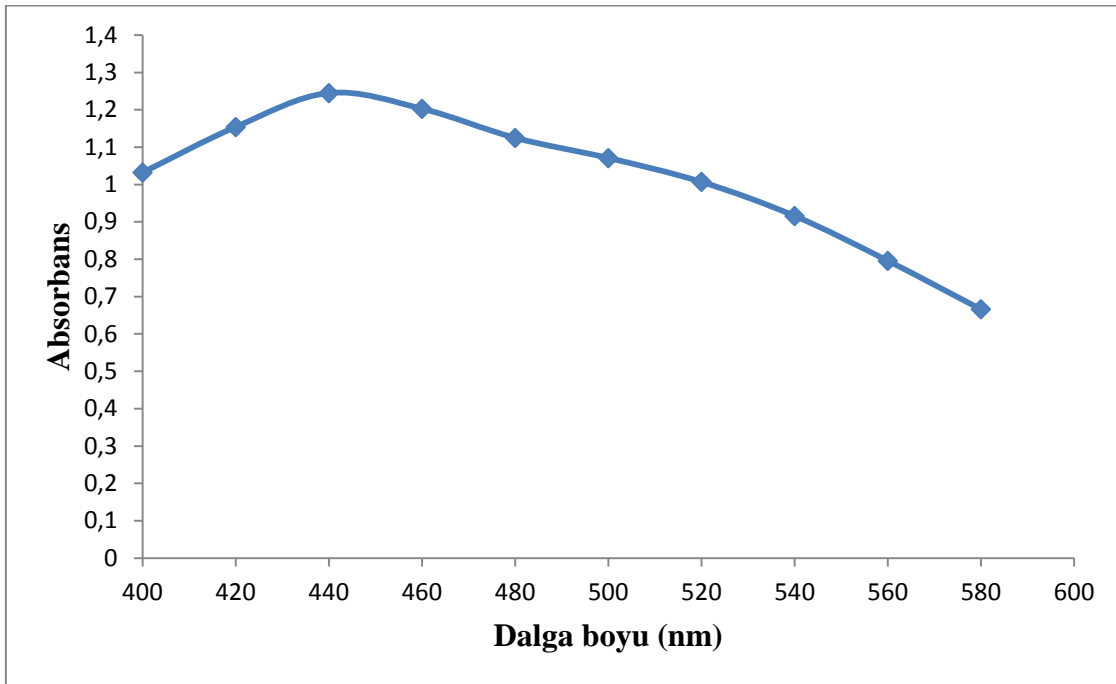


Şekil 6.2. AB 349 Boyar maddesi atıksuyunun Fenton oksidasyon prosesi uygulanmadan önceki ve sonraki görüntüsü

Yapılan deneysel çalışmalarda Fenton oksidasyon proses verimine etki eden faktörler: pH,  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  derişimleri, sıcaklık, boyanın başlangıç derişimi ve karıştırma hızı olarak sıralanan altı faktörün en uygunu ayarlanacak şekilde oluşturulmuştur. İlk olarak pH ayarlanması için diğer faktörler sabit tutularak en uygun pH belirlenmiştir. En yüksek boyar madde giderim verimini veren pH değeri en uygun pH olarak belirlenmiştir. Diğer safhalar da ayarlama yapılacak olan parametre değıştirilip diğer parametreler sabit tutularak altı parametre için en uygun değerler belirlenmiştir.

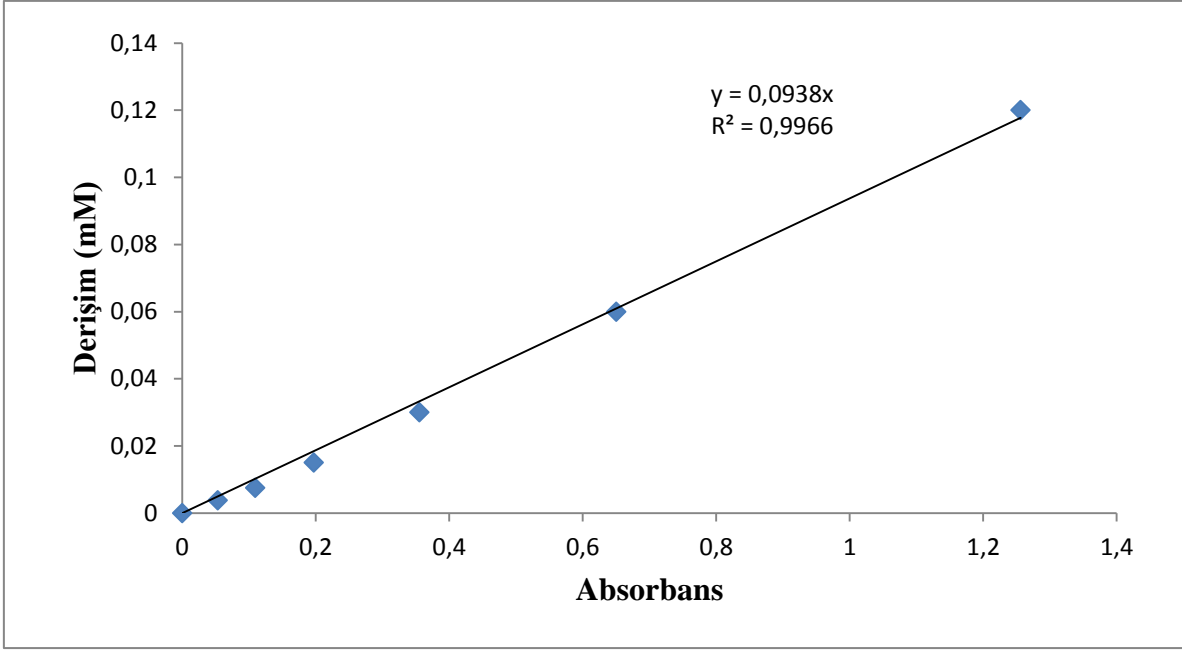
## 7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tekstil boyası olarak Asit Brown 349 kullanılmıştır. Absorbans kalibrasyonu için AB 349 boyasının farklı derişimleri hazırlanmıştır. AB 349 boyasının 0,12 mM derişimindeki çözeltilerinde 400-580 nm dalga boyları arasındaki maksimum absorbans değeri bulunmuş ve maksimum absorbans değeri 440 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 7.1' de maksimum dalga boyu değerleri verilmiştir.



Şekil 7.1. AB 349 boyasının maksimum dalga boyu

Kalibrasyon doğrusunu hazırlamak için, AB 349 boyasının maksimum dalga boyunda  $3,75 \times 10^{-3}$  mM ile 0,12 mM derişimleri arasında absorbans değerleri okunmuştur. Şekil 7.2' de boyar madde derişimleri ile absorbans arasında kalibrasyon doğrusuna varılmıştır.



Şekil 7.2. Absorbansın maksimum dalga boyunda (440 nm) boyar madde derişimine bağı derişimi

Şekil 7.2' den elde edilen boyar madde derişimleri (C) kullanılarak, aşağıdaki ifadeden % giderim değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Yüzde giderim ; \% Giderim} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (7.1)$$

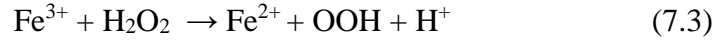
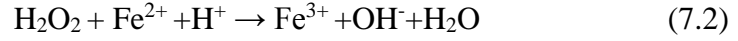
$C_0$ = Başlangıçtaki boyar madde derişimi (mM)

C= Fenton oksidasyon proses deneyi sonrasında çözeltideki boyar madde derişimleri (mM)

### 7.1. pH etkisi

0,12 mM derişimindeki AB 349 boya çözeltisinin Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımı incelenmiştir. En uygun pH değerinin tayin edilebilmesi için pH 1,5 – 4 aralığında sabit  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  derişiminde, boyanın başlangıç derişimi 0,12 mM, sıcaklık 30 °C ve karıştırma hızı 250 rpm' de numunelere Fenton oksidasyon prosesi uygulanmıştır. Deney sonuçları 60 dakikalık bir reaksiyon süresi sonucunda boyar maddenin % giderim değerleri Çizelge 7.1' de verilmiştir. Çizelge 7.1'den de görüldüğü gibi %99,5 boyar madde giderim verimi en uygun pH=2 değerinde elde edilmiştir. Boyar madde giderim veriminin pH ile derişimi Şekil 7.3' te verilmiştir.





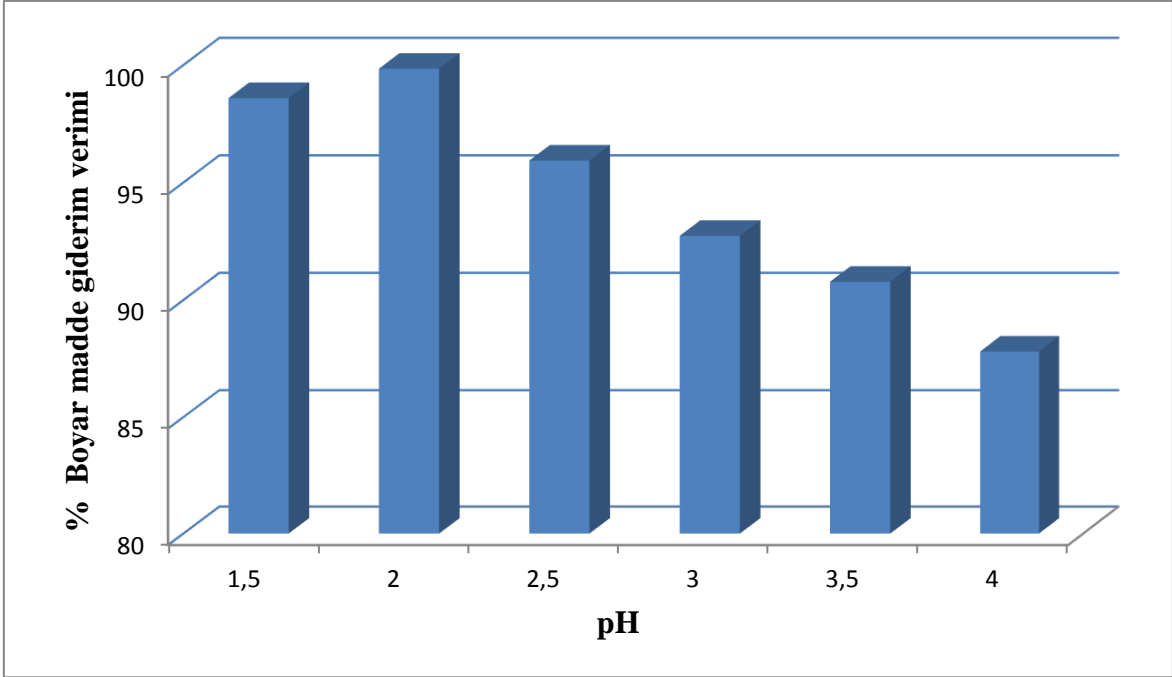
$\text{H}_2\text{O}_2$ , proton çözünmesi ile oxonium iyonu ile sabittir ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ) (Samar, vd., 2010).



Oxsonium iyonları elektrofilik  $\text{H}_2\text{O}_2$  oluştururlar. Böylece  $\text{H}_2\text{O}_2$  'in  $\text{Fe}^{2+}$  'u ile reaksiyona girme özelliğini azaltır ve düşük pH'larda kompleks türler ( $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ve  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ) oluşturarak zor reaksiyona girerler. Böylelikle en uygun pH 'ın altında renk giderim verimi düşüktür.

Çizelge 7.1. AB 349 için boyar madde giderimi – pH' a bağlı değişimi; Karıştırma hızı = 250 rpm,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ , Sıcaklık = 30 °C,  $C_0 = 0,12 \text{ mM}$

pH	Çözeltide kalan boyar madde miktarı(mM)	% Giderim verimi
1,5	0,0016	98,6
2	0,0005	99,5
2,5	0,0048	95,9
3	0,0087	92,7
3,5	0,0110	90,8
4	0,01463	87,8



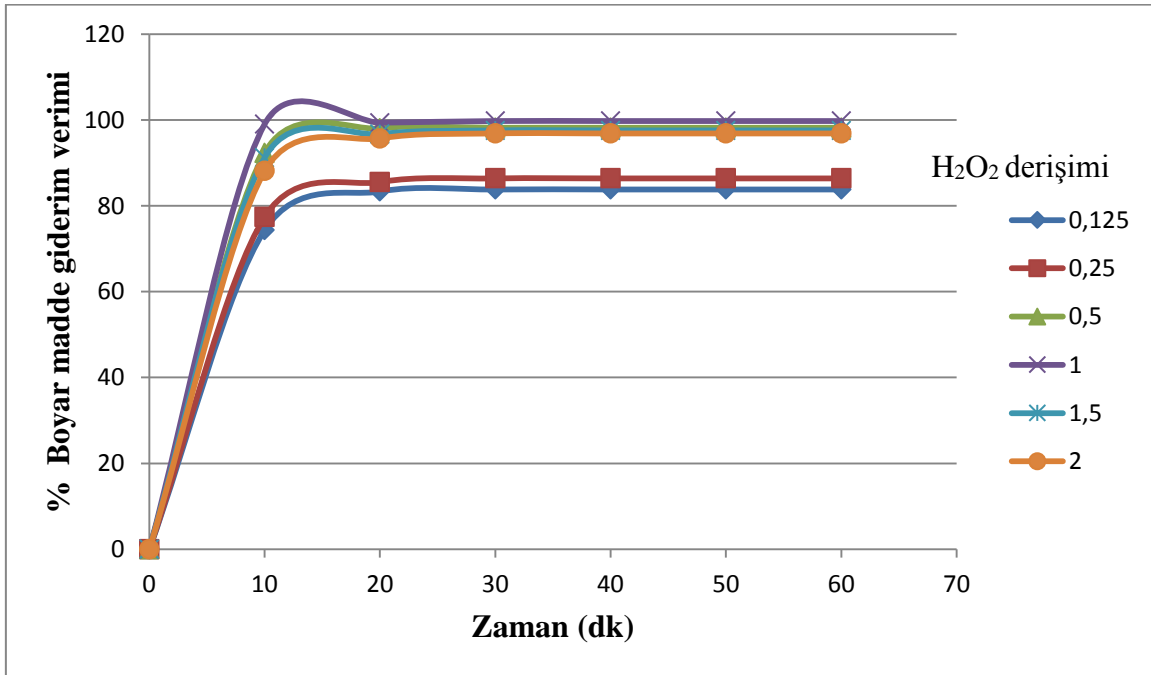
Şekil 7.3. AB 349 için boyar madde giderim veriminin pH' a bağlı değişimi

## 7.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisi

En uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin tayin edilebilmesi için, Çizelge 7.1' de bulunan en uygun pH değerinde proses verimine etki eden faktörler; sabit Fe<sup>2+</sup> derişiminde, pH = 2, boyanın başlangıç derişimi 0,12 mM, sıcaklık 30 °C ve karıştırma hızı 250 rpm' de numunelere Fenton oksidasyon prosesi uygulanmıştır. En uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi tayin edilebilmesi için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimini 0,125 mM' dan 2 mM' a kadar artırılmıştır. Çizelge 7.2'de ki sonuçlar değerlendirildiğinde 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca en uygun 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde maksimum boyar madde giderimi %99,5 olarak tayin edilmiştir. Boyar madde giderim veriminin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ile değişimi Şekil 7.4' de verilmiştir. Yatışkın duruma 60 dakikalık reaksiyonun sonunda ulaşılmıştır. Yatışkın duruma ulaşıldıktan sonra boyar madde giderim veriminde değişiklik gözlenmemiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi arttıkça boyar madde gideriminin arttığı gözlemlenmiştir ve bu durum <sup>-</sup>OH radikallerinin artmasıyla yorumlanabilir.

Çizelge 7.2. AB 349 için boyar madde giderimi – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimine bağlı değişimi; Karıştırma hızı = 250 rpm, pH = 2, [Fe<sup>2+</sup>] = 1 mM, Sıcaklık = 30 °C, C<sub>0</sub> = 0,12 mM

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Çözeltide kalan boyar madde miktarı(mM)	% Giderim verimi
0,125	0,0194	83,8
0,25	0,0163	86,4
0,5	0,0021	98,2
1	0,0004	99,5
1,5	0,0029	97,6
2	0,0037	96,9



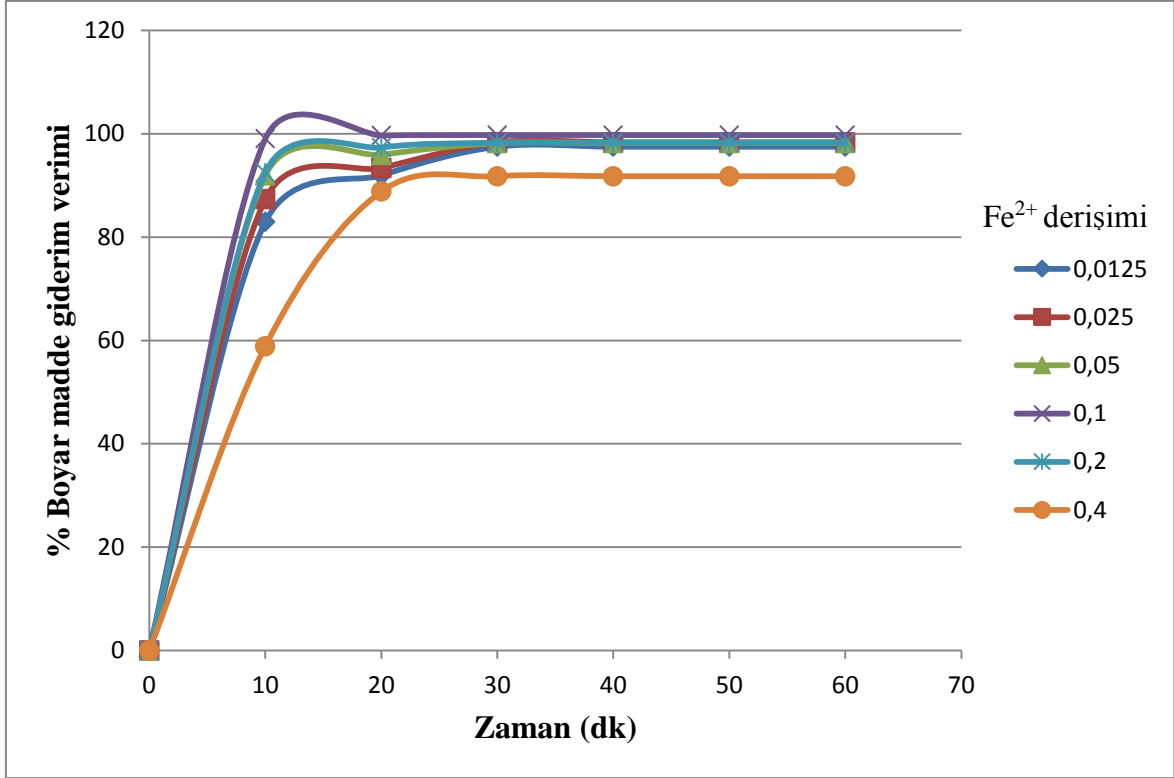
Şekil 7.4. AB 349 için boyar madde giderim veriminin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimine bağlı değişimi

### 7.3. Fe<sup>2+</sup> derişiminin etkisi

En uygun Fe<sup>2+</sup> derişiminin tayin edilebilmesi için, Çizelge 7.1' de bulunan en uygun pH = 2 değerinde proses verimine etki eden faktörler; sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 mM derişiminde, pH = 2, boyanın başlangıç derişimi 0,12 mM, sıcaklık 30 °C ve karıştırma hızı 250 rpm' de numunelere Fenton oksidasyon prosesi uygulanmıştır. En uygun Fe<sup>2+</sup> derişimi tayin edilebilmesi için Fe<sup>2+</sup> derişimini 0,0125 mM' dan 4 mM' a kadar artırılmıştır. Çizelge 7.3' den görüleceği üzere 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca en uygun 0,1 mM Fe<sup>2+</sup> derişiminde maksimum boyar madde giderimi %99,5 olarak tayin edilmiştir. Fe<sup>2+</sup> derişimi fazla olduğu durumda OH<sup>·</sup> radikalleri oluşacağından boyar madde giderim verimi maksimuma ulaşır. Boyar madde giderim veriminin Fe<sup>2+</sup> derişimi ile değişimi Şekil 7.5' de verilmiştir. 60 dakikalık reaksiyonun sonunda Fe<sup>2+</sup> derişiminin 0,1 mM da en yüksek verime ulaşılmıştır. 60 dakikalık reaksiyonun sonuna ulaşıldıktan sonra boyar madde giderim veriminde değişiklik gözlenmemiştir. Fe<sup>2+</sup> derişimi arttıkça boyar madde gideriminin arttığı gözlemlenmiştir ve bu durum <sup>-</sup>OH radikallerinin ortaya çıkması ile yorumlanabilir.

Çizelge 7.3.AB 349 için boyar madde giderimi – Fe<sup>2+</sup> derişimine bağlı değişimi; Karıştırma hızı = 250 rpm, pH = 2, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 mM, Sıcaklık = 30 °C, C<sub>0</sub> = 0,12 mM

Fe <sup>2+</sup> (mM)	Çözültide kalan boyar madde miktarı(mM)	%Giderim verimi
0,0125	0,0030	97,5
0,025	0,0019	98,4
0,05	0,0021	98,2
0,1	0,0003	99,5
0,2	0,0020	98,3
0,4	0,0098	91,8



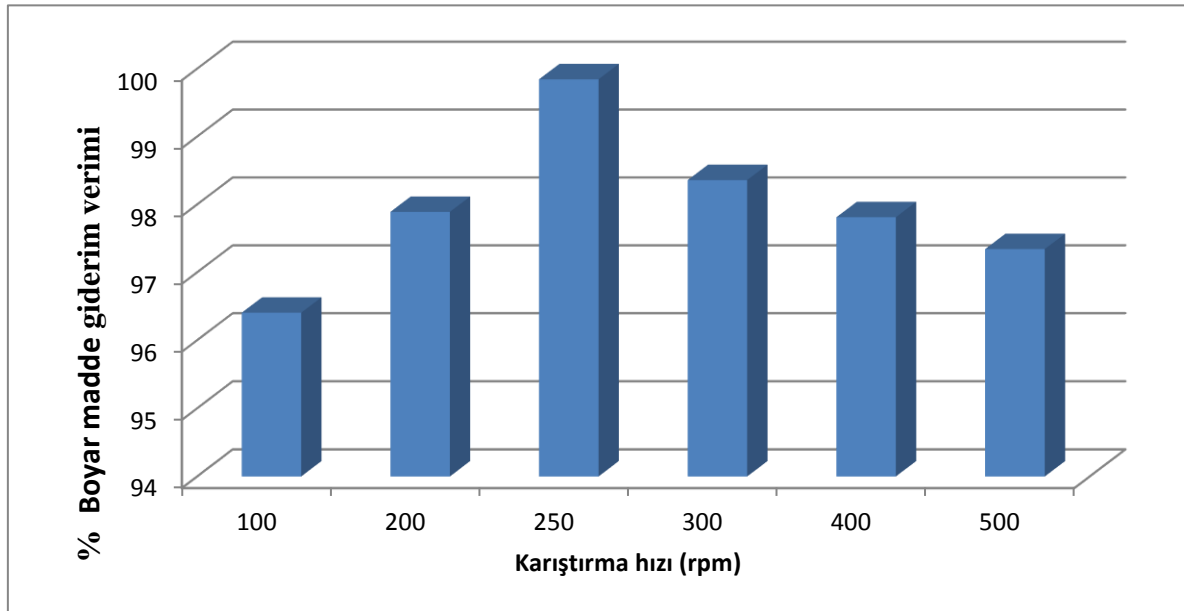
Şekil 7.5. AB 349 için boyar madde giderim veriminin  $Fe^{2+}$  derişimine bağlı değişimi

#### 7.4. Karıştırma hızının etkisi

En uygun karıştırma hızının belirlenmesi için, Çizelge 7.1' de bulunan en uygun pH değerinde proses verimine etki eden faktörler; sabit  $H_2O_2 = 1$  mM derişiminde, sabit  $Fe^{2+} = 0,1$  mM derişiminde, pH = 2, boyanın başlangıç derişimi 0,12 mM, sıcaklık 30 °C 'de ki numunelere Fenton oksidasyon prosesi uygulanmıştır. En uygun karıştırma hızının tayin edilebilmesi için karıştırma hızının 100 rpm' den 500 rpm' ye kadar artırılmıştır. Çizelge 6.4' den ulaşılacağı üzere 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca en uygun 250 rpm' de karıştırma hızının maksimum boyar madde giderimi %99,2 olarak tayin edilmiştir. en uygun karıştırma hızında ve diğer karıştırma hızlarında  $HCO_3^-$  ve  $CO_3^{2-}$  iyonları oluşmakta (Samar, vd., 2010). Oluşan iyonlar  $OH\cdot$  radikallerine tutunurlar.  $OH\cdot$  radikallerinin tükenmesinden dolayı boyar madde giderim verimi düşer. Boyar madde giderim veriminin karıştırma hızının ile değişimi Şekil 7.6' de verilmiştir. Oluşan iyonlar  $OH\cdot$  radikallerine tutunurlar.  $OH\cdot$  radikallerinin bitmesi ile boyar madde giderim verimi azalır.

Çizelge 7.4. AB 349 için boyar madde giderimi – Karıştırma hızının bağlı değişimi;  $[H_2O_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $[Fe^{2+}] = 1 \text{ mM}$ , Sıcaklık =  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_0 = 0,12 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$

Karıştırma Hızı (rpm)	Çözültide kalan boyar madde miktarı(mM)	% Giderim verimi
100	0,0043	96,4
200	0,0025	97,9
250	0,0009	99,2
300	0,0019	98,5
400	0,0026	97,8
500	0,0031	97,3



Şekil 7.6. AB 349 için boyar madde giderim veriminin karıştırma hızına bağlı değişimi

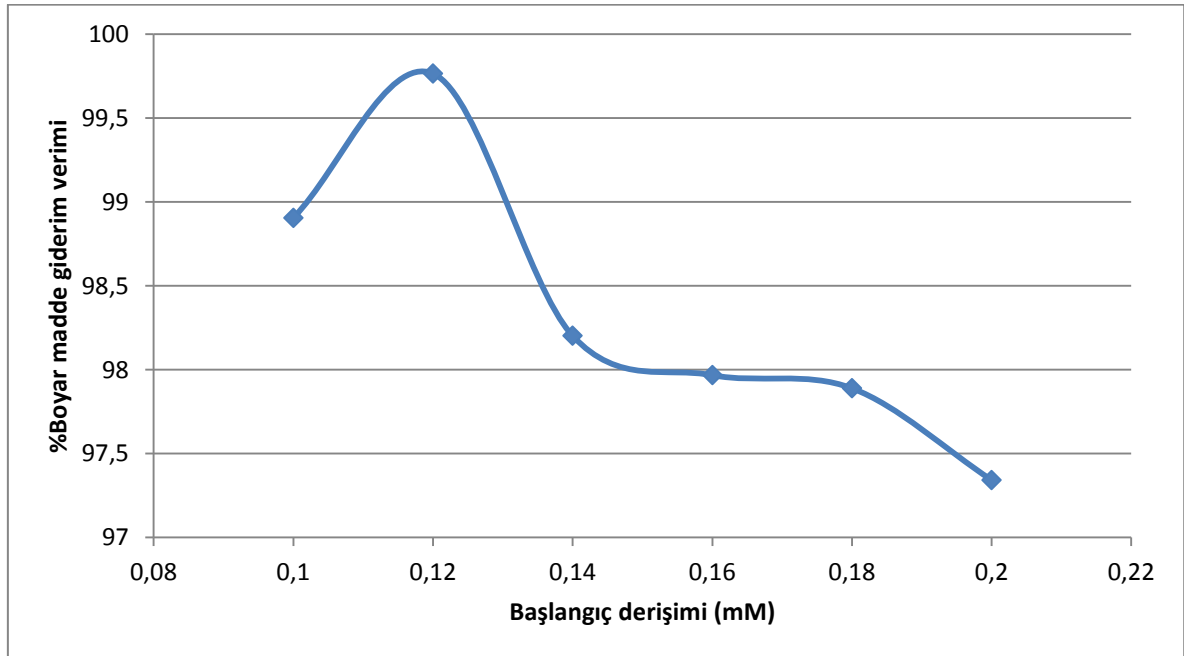
### 7.5. Boyar madde derişimi etkisi

En uygun boyar madde derişiminin belirlenmesi için, Çizelge 7.1' de bulunan en uygun pH değerinde proses verimine etki eden faktörler; sabit  $H_2O_2 = 1 \text{ mM}$  derişiminde, sabit  $Fe^{2+} = 0,1 \text{ mM}$  derişiminde,  $\text{pH} = 2$ , karıştırma hızı  $250 \text{ rpm}$ , sıcaklık  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  'de ki numunelere Fenton oksidasyon prosesi uygulanmıştır. En uygun boyar madde derişiminin tayin edilebilmesi için boyar madde derişiminin  $0,1 \text{ mM}$ ' dan  $0,2 \text{ mM}$ ' a kadar artırılmıştır. Çizelge 6.5' den ulaşılacağı üzere  $60$  dakikalık reaksiyon süresi boyunca en uygun  $0,12$

mM’ da boyar madde derişiminin maksimum boyar madde giderimi %99,5 olarak tayin edilmiştir. Boyar madde giderim veriminin boyar madde derişiminin ile değişimi Şekil 7.7’ de verilmiştir. Boyar madde derişimi arttıkça giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> derişimlerin de, yüksek boyar madde derişimi neden ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sona erer. Böylelikle boyar madde giderim verimi azalır.

Çizelge 7.5.AB 349 için boyar madde giderimi – Boyar madde derişimine bağlı değişimi;  
Karıştırma hızı = 250 rpm, pH = 2, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 mM, [Fe<sup>2+</sup>] = 1 mM, Sıcaklık = 30 °C

Boyar madde derişimi (mM)	Çözeltide kalan boyar madde miktarı(mM)	% Giderim verimi
0,1	0,0013	98,9
0,12	0,0003	99,5
0,14	0,0021	98,2
0,16	0,0024	97,9
0,18	0,0025	97,8
0,2	0,0031	97,3



Şekil 7.7. AB 349 için boyar madde giderim veriminin boyar madde derişimine bağlı değişimi

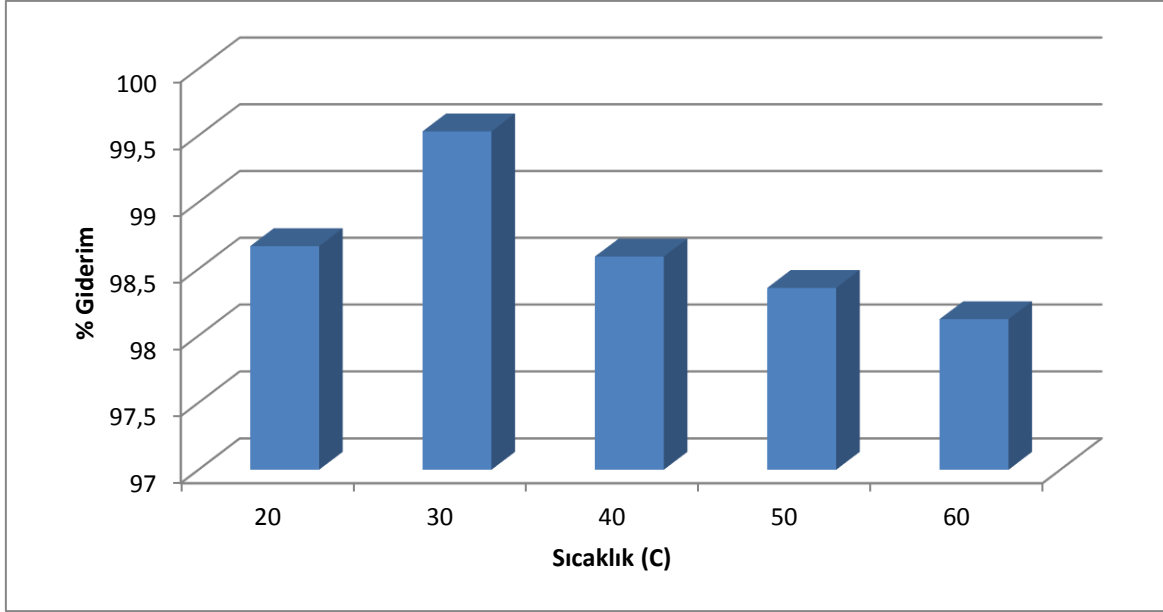
## 7.6. Sıcaklığın etkisi

En uygun sıcaklığın belirlenmesi için, en uygun pH değerinde proses verimine etki eden faktörler; sabit  $H_2O_2 = 1$  mM derişiminde, sabit  $Fe^{2+} = 0,1$  mM derişiminde, pH = 2, karıştırma hızı 250 rpm, boyar madde derişimi 0,12 mM' da ki numunelere Fenton oksidasyon prosesi uygulanmıştır. En uygun sıcaklığın tayin edilebilmesi için sıcaklığı 20 °C' den 60 °C' ye kadar artırılmıştır. Çizelge 7.6' dan ulaşılabacağı üzere 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca en uygun 30 °C' de sıcaklığın maksimum boyar madde giderimi % 99,5 olarak tayin edilmiştir. Boyar madde giderim veriminin sıcaklığın ile değişimi Şekil 7.8' de verilmiştir.

Çizelge 7.5. AB 349 için boyar madde giderimi – Sıcaklığın bağlı değişimi; Karıştırma hızı = 250 rpm,  $[H_2O_2] = 1$  mM,  $[Fe^{2+}] = 1$  mM, pH = 2,  $C_0 = 0,12$  mM

Sıcaklık (°C)	Çözeltide kalan boyar madde miktarı(mM)	% Giderim verimi
20	0,0015	98,7
30	0,0005	99,5
40	0,0016	98,6
50	0,0019	98,4
60	0,0022	98,1





Şekil 7.8. AB 349 için boyar madde giderim veriminin sıcaklığa bağlı değişimi

## 7.7. Kinetik çalışma

Reaksiyon kinetiği, bir reaksiyon içindeki basamakları, bu basamakların oluş hızı ve oluş hızı üzerine reaksiyona giren ve çıkan maddelerin derişimlerini ve ayrıca reaksiyona etki eden diğer etkenlerin etkisini açıklar.

$C_0$ , başlangıç AB 349 konsantrasyonu;  $C_t$ , herhangi bir zamanda AB 349 konsantrasyonu;  $k$ , kinetik hız sabiti ve  $t$ , reaksiyon süresidir.

### 7.7.1. Birinci derecede kinetik modeli

Bir bileşenin derişimine bağlı ise birinci dereceden bir reaksiyon hız ifadesi kullanılır. Bu durumda reaksiyon hızı;

$$r = k[C] \quad (7.5)$$

Birinci dereceden bir reaksiyon için hız denklemi;

$$r = -d[C]/dt \quad (7.6)$$

Buradan,

$$k[C] = -d[C]/dt \quad (7.7)$$

denklemini elde edilir.  $t=0$ 'dan  $t=t$  anına kadar hız denkleminin integrali alınır;

$$\ln[C] = -kt + \ln C_0 \quad (7.8)$$

elde edilir. Burada  $[C_0]$ ,  $t=0$  anındaki derişim,  $[C]$ ,  $t=t$  anındaki derişimdir ve bu ifade eğimi  $-k$  olan bir doğru denklemdir. Deneysel olarak birinci dereceden bir tepkimenin bileşeninin belli sürelerdeki derişimi ölçülürse ve elde edilen derişim verileri  $t$ 'ye karşı  $\ln(C/C_0)$  olarak grafiğe geçirilirse, elde edilen grafiğin eğiminden reaksiyon hız sabiti ( $k$ ) hesaplanabilir.

### 7.7.2. İkinci derece kinetik

Bir veya iki bileşenin derişimlerine bağlı ise ikinci dereceden bir reaksiyonun hız ifadesi kullanılır. Bu durumda reaksiyon hızı;

$$r = k[C]^2 \quad (7.9)$$

İkinci dereceden bir reaksiyonun hız denklemini;

$$k[C]^2 = -d[C]/dt \quad (7.10)$$

$t=0$ 'dan  $t=t$  anına kadar hız denkleminin integrali alınır;

$$1/C = kt + 1/C_0 \quad (7.11)$$

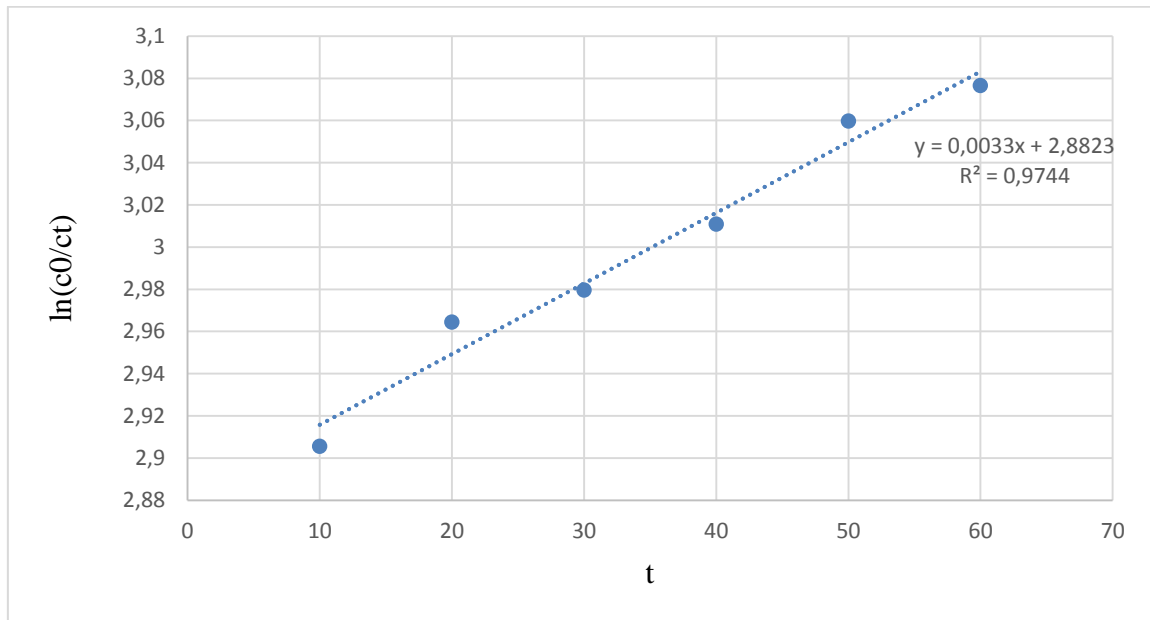
elde edilir. Burada  $[C_0]$  ,  $t=0$  anındaki derişim,  $[C]$  ,  $t=t$  anındaki derişimdir ve bu ifade eğimi  $k$  olan bir doğru denklemdir. Deneysel olarak birinci dereceden bir tepkimenin bileşeninin belli sürelerdeki derişimi ölçülürse ve elde edilen derişim verileri  $t$ 'ye karşı  $1/(C)$  olarak grafiğe geçirilirse, elde edilen grafiğin eğiminden reaksiyon hız sabiti ( $k$ ) hesaplanabilir.

### 7.7.3. Yalancı birinci derecede kinetik modeli

Sabit koşullarda bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren maddelerin derişimleri ile orantılıdır.

$$-\frac{dC_t}{dt} = kC_0C_t \rightarrow -\ln \frac{C_t}{C_0} = k^l t \rightarrow C_t = C_0 e^{-k^l t} \quad k^l = k_1 C_0 \quad (7.12)$$

(7.12) eşitliğinden yararlanılarak AB 349 boyar maddesinin 0,12 mM derişimi için elde edilen veriler kullanılmış ve zamana karşı  $\ln(C_0/C_t)$  değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğru Şekil 7.9 verilmektedir.



Şekil 7.9. Fenton oksidasyon prosesi ile AB 349 boyar maddesinin birinci dereceden reaksiyon kinetiği

Bu çalışmada Fenton oksidasyonu ile boyar madde gideriminin yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiği olduğu sonucuna varılabilir. En uygun koşulda ( $\text{pH} = 2$ ,  $[\text{AB 349}] = 0,12 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$  ve  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) AB 349 boyar maddesinin hesaplanan  $k$  değeri  $0,0513 \text{ ltmol}^{-1}\text{dak}^{-1}$  olarak bulunmuş ve elde edilen eşitliğin korelasyon katsayısının  $0,9744$  olarak elde edilmiştir. Korelasyon katsayısının bire yakın olması AB 349 boyar maddesi yalancı birinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu sonucuna varılabilir.

## 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada azo grubu boyalardan AB 349 boyar maddesini içeren sulu bir çözeltinin Fenton oksidasyon prosesi ile gideriminin etkinliği incelenmiştir. Fenton oksidasyon deneylerinde yüksek boyar madde giderim verimi oluşturabilmek için belirli parametreler göz önüne alınıp, en uygun koşullar belirlenmiştir. Kesikli sistem olarak kullandığımız Fenton oksidasyon prosesinin uygulandığı sistemde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlatıcı derişimi, Fe<sup>2+</sup> katalizör derişimi, çözelti pH' ı, başlangıç AB 349 boyar madde derişimi, çözelti sıcaklığı ve karıştırma hızı gibi çeşitli parametrelerinin etkileri araştırılmıştır.

Fenton oksidasyon prosesi ile AB 349 boyasının boyar madde giderim veriminde altı farklı parametre ile çalışılmıştır. Fenton oksidasyon proses verimine etki eden pH 1,5 – 4; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 0,125 – 2,5 mM; Fe<sup>2+</sup> derişimi 0,0125 – 0,4 mM; karıştırma hızı 100 – 500 rpm; boyar madde derişimi 0,1 – 0,2 mM ve sıcaklık 10 – 60 °C parametrelerinden her aşama da bir parametre değiştirilip diğer beş parametre sabit tutulup en uygun değerler belirlenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar şunlardır:

AB 349 azo boyasının Fenton oksidasyon prosesi için en uygun değerinin belirlemede pH 1,5 – 4 aralığında çalışılarak deneysel sonuçlarla elde edilen en uygun pH değeri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda Fe<sup>2+</sup> derişimi 0,2 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 1mM, sıcaklık 30 °C, karıştırma hızı 250 rpm ve boya derişimi 0,12 mM olarak sabit tutulup belirlenen pH aralığında pH değerleri değiştirilmiş ve en uygun pH=2 ve boyar madde giderim verimi %99,5 olarak belirlenmiştir. pH 3'ün üzerine çıkıldığında boya çözeltisinde çökelmeler meydana geldiği görülmüştür, bunun sebebi OH<sup>-</sup> radikallerinin pH 3'ün üzerinde oluşumlarının azalması olarak açıklanabilir. pH 3'ün üzerinde çökelmeye elverişli olan demir iyonlarının oluşumu meydana gelir.

En uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimini belirlemek için; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 0,125 – 2,5 mM aralığında çalışılarak en uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi belirlenmiştir. pH için en uygun değer olan 2 ve diğer parametreler belli değerlerde sabit tutularak en uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 1 mM ve boyar madde giderim verimi % 99,5 olarak belirlenmiştir.

En uygun  $Fe^{2+}$  derişimini belirlemek için  $pH = 2$  ve  $H_2O_2$  derişimi  $1 \text{ mM}$  olarak sabit tutulmuştur.  $Fe^{2+}$  derişimini  $0,0125 - 0,4 \text{ mM}$  ' a kadar artırılmıştır. En uygun  $Fe^{2+}$  derişimi  $0,1 \text{ mM}$  ' da boyar madde giderim veriminin  $\% 99,5$  olarak belirlenmiştir.

En uygun karıştırma hızının belirlenmesi için  $100 - 500 \text{ rpm}$  hızları arasında çeker ocakta deneyler yapılmış ve en uygun karıştırma hızı  $250 \text{ rpm}$  olarak belirlenmiştir.

En uygun boyar madde derişimi için  $0,1 - 0,2 \text{ mM}$  aralığında farklı boya çözeltileri hazırlanmıştır. Diğer belirlenen parametreler sabit tutularak  $0,12 \text{ mM}$  boya derişimin de boyar madde giderim verimi  $\% 99,5$  olarak belirlenmiştir.

En uygun sıcaklık için  $10 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$  aralığında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklık  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  ' de boyar madde giderim verimi  $\%99,5$  olarak belirlenmiştir.

Fenton oksidasyon prosesi ile boyar madde gideriminin yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiği olduğu sonucuna varılmıştır. Boyar madde kinetik hız sabiti  $k$  'nın en uygun koşullarında  $0,0513 \text{ ltmol}^{-1}\text{dak}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Elde edilen eşitliğin korelasyon katsayısının  $0,9744$  olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayısının bire yakın olması AB 349 boyar maddesi yalancı birinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu sonucuna varılabilir.

Literatür sonuçları, boyar madde gideriminde kullanılan Fenton oksidasyon prosesi için en uygun koşulların etkisinin çok önemli olduğunu göstermektedir. Samar, vd., 2010, MV 6B boyar maddesinin Fenton oksidasyon prosesi ile giderimi çalışmalarında benzer koşullar altında en iyi renk giderim verimi  $\%97,6$  olarak elde edilmiştir; Behnajady, vd., 2007, Asit sarısı 23 azo sınıfı boyasının Fenton oksidasyon prosesi ile boyar madde giderim verimini incelemiş ve en iyi renk giderim verimi  $\%98$  olarak elde edilmiştir.

Deneysel çalışmalar laboratuvar ölçekli kesikli sistem de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ileriye dönük çalışmalarımda sürekli bir sistem de kullanılacaktır. Endüstride kullanılması için ise fabrikanın atıksuyunun kapasitesine göre kesikli ve ya sürekli bir sistem seçilebilir.

Sentetik boyar madde ile yapılan çalışmada AB 349 azo boyasının Fenton oksidasyon prosesi ile boyar madde giderimi incelenmiş ve yüksek boyar madde giderim verimi elde edilmesinin sonucunda gerçek tekstil atıksuyuna uygulanabilirliği belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alaton, İ. A., Gürses, F. 2004. Penisilin prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri ve Foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi. (1), 11-16.
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A. and Nejmeddine, A., 2005, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, Chemical Engineering and Processing, 44, 461-470 s.
- Anotai, J., Lu, M.C., Chewpreecha, P. 2006. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-fenton processes. Water Research. (9), 1841-1847.
- Aydın, A.F., Sarıkaya, H.Z. 2002. Biyolojik proseslerle arıtılmış afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı, İTÜ Dergisi. 1 (1).
- Aygün, A., 2012, Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon, Doktora Tezi, Selçuk Ü., Fen Bilimleri Ens.
- Baburşah, S., 2004, “Tekstil Endüstrisi Atıksularının Gerikazanımı ve Yeniden Kullanılması” İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 117s, İstanbul. (tarih yok).
- Balcıoğlu, I., Alaton, İ., Ötker, M., Bahar, R., Bakar, N., İkiz, M., 2006, Application of Advanced Oxidation Processes to Different Industrial Wastewaters
- Birgül, A., 2006, Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Ü. Fen Bil. Ens., 122 s.
- Burbano, A.A., Dionysiou, D.D., Suidan, M.T., Richardson, T.L. 2005. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. Water Research. 39, 107-118.
- Büyükdere, A., 2008, Tekstil endüstrisi atıksularının membran teknolojileri ile arıtılması ve geri kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Demirci, C., 2007, Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin foto-fenton prosesiyle giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Ü., Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ, 56 S.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dörtkol, M., 2014, “Doğal ve modifiye kil ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi” nevşehir hacı beктаş veli üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 86s, Nevşehir.
- Erkurt, E., 2008, Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyar madde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Eskişehir su ve kanalizasyon idaresi genel müdürlüğü atıksuların kanalizasyon şebekesine deşarj yönetmeliği.
- Fakı, A., 2007, Reaktif tekstil boyar maddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Favero, B., Favero, A., Tafarel, S., Souza, F., 2018. Evaluation of the efficiency of coagulation/flocculation and Fenton process in reduction of colour, turbidity and COD of a textile effluent
- Gökkuş, Ö., 2006, Dispers boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Ü., Fen Bilimleri Ens., 74 s.
- Gönder, B., 2004, Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gürel, C., 2006, Tekstil atıksularından boyar maddelerin elektrokimyasal yükseltgeme ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Ü., Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 80 s.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008, Bir ileri oksidasyon prosesi, Fenton proses, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14, 3, 229-236.
- İçoğlu, H.İ., 2006, Pamuklu dokunmuş kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanması ve uygulama yöntemlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kaleli, B., 2006, Atıksuların ileri arıtımında membran proseslerinin kullanımının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kang, N., Lee, D.S., Yoon, J. 2002. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. Chemosphere. 47, 915–924.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kang, Y.W., Hwang, K. 2000. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process. *Water Research*. (10), 2786-2790.
- Kaykıoğlu, G., Debik, E., 2006, Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes, *Sigma*, 2006/4, 59-68.
- Keleş, T., 2008, Mono ve dikromofor grup içeren reaktif boyar madde ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S. 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion *Water Research*. (10) 2007-2016.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002, Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 47 s.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., 1998, Boya ve tekstil kimyası ve teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
- Kurt, U., 2007, Fenton ve elektrokimyasal yöntemlerle evsel atıksuların arıtılabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bil. Ens., 72s.
- Lau, T., İsmail, A.F., 2007, Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control-a review, *Advance Membrane Tech. Research centre*, 245, 1-3, 321-348.
- Lin, S., Peng, C., 2010, A Continuous Fenton's Process for Treatment of Textile Wastewater
- Lucas, M.S., Peres, J.A. 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photoFenton oxidation. *Dyes and Pigments*. 71, 236-244.
- Malik, M.S., Saha, S.K., 2003, Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Separation and purification Technology*, 31, 3, 241-50.
- Malkoç, R., 2008, Reaktif tekstil boya çözeltilerinin elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Manu B., Chaudhari S., 2002, "Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes", *Bioresource Technology*, 82, 225-231.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Martinez, N.S.S, Fernandez, J.F., Segura, X.F., Ferrer, A.S. 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials B101*. 315-322.
- Mıdık, F., 2011, Reaktif Sarı 145 Azo boyar maddesinin ve 2,4-diklorofenoksiasetik asit pestisitinin yüksüz nano demir, fenton ve foto-fenton prosesleri ile karşılaştırmalı giderilmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 89.
- Neyens, E., Baeyens, J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. B98 33-50.
- Öztürk, B., 2007, Fenton ve Fotofenton proseslerinin kombine atıksu arıtma tesisi atıksularına uygulanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üni., Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, 90s.
- Pala, A., Tokat, E., 2002, Color removal from cotton textile Industry wastewater in an activated sludge system with various additives, *Water research*, 36, 2920-2925 s.
- Raghu, S., 2007, Basha, C.A., "Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater" *Journal of Hazardous Materials*, 149, 324-330.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Frades, J. 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (4), 1873-1880.
- Sağlam, Ç.Ş., 2008, Boyar madde içeren atıksuların arıtımında farklı fotokatalitik oksidasyon parametrelerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- Samar, M. E., Bouasla, C., İsmail, F., 2010, Degradation of methyl violet 6B dye by the fenton process, *Desalination*, 254,35, 41.
- Şahin, Y., 2006, "Asit boya banyosu atıksularının kimyasal prosesler ile ön arıtılabilirliğinin incelenmesi" İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 137s, İstanbul.
- Şeker, A. F., 2007, Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyar maddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, 90s.
- Şen S.,Demirer G.N., 2003, "Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor", *Tater Research*, 37 , 1868–1878.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Tambosi, J.L., Di Domenico, M., Schirmer, W.N. 2006. Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. (8), 1426-1432.
- Tutak, M., Boyar madde kimyası ders notları, Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Kayseri.
- Uygun, R., 2003, Demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.