

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIKSULARDAN BOYA GİDERİMİ İÇİN YENİ BİR
YÖNTEM**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. F. AYÇA ÖZDEMİR

506051009

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Kimya Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Birsen Demirata Öztürk

ŞUBAT 2008

**ATIKSULARDAN BOYA GİDERİMİ İÇİN YENİ BİR
YÖNTEM**

**YÜKSEK LİSANSTEZİ
Kimya. Müh. F. AYÇA ÖZDEMİR
(506051009)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Ocak 2008**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK
Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Hanzade Açma (İ.T.Ü.)
Doç. Dr. Gülçin Gümüş Yılmaz (İ.T.Ü.)**

Şubat 2008

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın başlangıcından sonuçlandırılmasına kadar her türlü bilgi ve laboratuvar imkanı sağlayan ve her zaman desteğini esirgemedi beni yönlendiren çok değerli hocam Prof. Dr. Birsen Demirata Öztürk'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan arkadaşım Uzman Dilek Özyurt'a teşekkür ederim.

Son olarak tüm öğrenim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme, şefkat, anlayış ve sabırlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Ayça ÖZDEMİR

Ocak 2008

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
1.1.Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2.Giriş ve Çalışmanın Amacı	2
2. DERİ İŞLEME ENDÜSTRİSİ	4
2.1.Deri Endüstrisi Genel Tanımı	4
2.2.Deri Endüstrisinde Yeralan Proses ve İşlemler	4
2.3.Deri Endüstrisinde Altkategorizasyon	6
2.3.1.Büyükbaş Hayvan Derilerinin İşlenmesi	6
2.3.2.Küçükbaş Hayvan Derilerinin İşlenmesi	7
3. DERİ ATIKSULARI	9
3.1.Atıksu Karakterizasyonu	9
3.2.Atıksu Özellikleri	9
3.3.Standartlar	10
4. DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA RENK PROBLEMİ	12
4.1.Atıksularda Renk Problemi	12
4.2.Atıksulardan Renk Giderimi	13
5. ADSORPSİYON	15
5.1.Adsorpsiyon Tanımı	15

5.2.Atıksu Arıtımında Adsorpsiyonun Yeri	17
6. BOYALAR	19
6.1.Boyaların Sınıflandırılması	19
6.1.1.Suda Çözünen Boyalar	19
6.1.2.Suda Çözünmeyen Boyalar	19
6.2.Boya ve Boyarmadde Arasındaki Farklar	20
6.3.Metilen Mavisi	20
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
7.1.Kullanılan Araç ve Gereçler	22
7.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
7.3.Kullanılan Ana Çözeltilerin Hazırlanması	23
7.3.1.1 M NaOH Çözeltisi Hazırlanması	23
7.3.2.1M HCl Çözeltisi Hazırlanması	23
7.3.3.Metilen Mavisi Çözeltisinin Hazırlanması	23
7.3.4.Kullanılan Reçinelerin Hazırlanması	23
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	24
8.1.Metilen Mavisi Spektrofotometrik Tayini	24
8.1.1.Metilen Mavisinin Absorpsiyonu	24
8.1.2.Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi	25
8.2.Metilen Mavisinin Florometrik Tayini	28
8.2.1.Metilen Mavisinin Emisyon ve Uyarılma Spektrumları	28
8.2.2.Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması	29
8.2.3.Farklı Boya Karışımları İçinde Metilen Mavisi Çözeltisi Tayini	31
8.3.Metilen Mavisinin Melamin-Üre Reçinesinde Adsorpsiyonunun İncelenmesi	32
8.3.1.Kullanılan Reçinelerin Sentezlenmesi	32
8.3.2.Reçine Kapasitesinin Çalkalama Yöntemi ile İncelenmesi	33
8.3.3.Metilen Mavisinin Melamin Üre Reçinesi Üzerinde Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi	34
8.3.4.pH Etkisinin Çalkalama Yöntemi ile İncelenmesi	35

8.3.5.Tane Boyutu Etkisinin Çalkalama Yöntemi ile İncelenmesi	36
8.3.6.Adsorpsiyon İzotermi	36
8.3.6.1.Langmuir İzotermi	36
8.3.6.2.Freundlich İzotermi	41
8.3.7.Melamin Üre Reçinesinin Kapasitesinin Kolon Yöntemi ile İncelenmesi	43
8.3.7.1.Kolon Akış Hızının Adsorpsiyana Etkisinin İncelenmesi	46
8.4.Metilen Mavisinin Melamin Üre Reçinesi Üzerinde Geri Kazanımının İncelenmesi	49
8.5.Sonuçların Gerçek Deri Atıksu Örneğine Uygulanması	50
8.5.1.Gerçek Deri Atıksuyu Örneğinden Boya Giderilmesi	50
8.5.2.Gerçek Deri Atıksuyu Örneğinden Cr Giderilmesi	53
9.SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	55
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	58

KISALTMALAR

BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
MB	: Metilen Mavisi
PYRV	: Pyrocatechol violet
MV	: Metil Violet

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 6.1: Metilen Mavisi Moleküler Yapısı.....	21
Şekil 8.1: Farklı Konsantrasyonlardaki Metilen Mavisi Çözeltilerinin Spektrumu.....	24
Şekil 8.2: Metilen Mavisi Kalibrasyon Grafiği.....	26
Şekil 8.3: Metilen Mavisi Çözeltilerinin Uyarılma Spektrumu.....	28
Şekil 8.4: Metilen Mavisi Çözeltilerinin Floresans Spektrumu.....	29
Şekil 8.5: Metilen Mavisi Çözeltisi Kalibrasyon Grafiği.....	30
Şekil 8.6: Boyaların ve Boya Karışımının Uyarılma Spektrumu.....	31
Şekil 8.7: Boyaların ve Boya Karışımının Emisyon Spektrumları.....	32
Şekil 8.8: Sentezlenen Melamin Formaldehit Üre Reçinesinin IR Görüntüsü.....	33
Şekil 8.9: Metilen Mavisi Çözeltisinin Reçine Üzerindeki Adsorpsiyonun Zamanla İncelenmesi.....	35
Şekil 8.10: Metilen Mavisi Çözeltisinin 1g Melamin Formaldehit Üre Reçinesinde Adsorpsiyonun pH la Değişimi.....	36
Şekil 8.11: Metilen Mavisi Çözeltisin Melamin Formaldehit Üre Reçinesi Üzerindeki Adsorpsiyonundan Elde Edilen Adsorpsiyon Denge Eğrisi.....	39
Şekil 8.12: Doğrusallaştırılmış Langmuir İzotermi.....	40
Şekil 8.13: Doğrusallaştırılmış Freundlich İzotermi.....	42
Şekil 8.14: Kolon Yöntemi İle Adsorpsiyon Kapasitesini Belirlemek İçin Konsantrasyon-Kolon Altı Hacmi Grafiği.....	44
Şekil 8.15: Kolon Yöntemi İle Kapasite Tayini İçin Konsantrasyon-Zaman Grafiği.....	48
Şekil 8.16: Metilen Mavisi Çözeltisi+ Hcl Geri Kazanım Spektrumu.....	49
Şekil 8.17: Metilen Mavisi'nin Kolonda Tutulmuş ve Geri Kazanılmış Durumu.....	50
Şekil 8.18: Fabrikadan Alınan Atıksu Numunesindeki Boyanın Geçirgenlik Spektrumu.....	50
Şekil 8.19: Fabrikadan Alınan Deri Atıksu Numunesi Geçirgenlik Spektrumu.....	51
Şekil 8.20: Laboratuarda Reçeteye Uygun Boyama Sonucu Elde Edilen Deri Atıksu Numunesi Geçirgenlik Spektrumu.....	52
Şekil 8.21: Krom İçin Kalibrasyon Grafiği.....	53

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. Deri Endüstrisi Altkategorielerinin Ortalama Su Kullanımı ve Kirletici Konsantrasyonları.....	10
Tablo 3.2. Deri Endüstrisi İle İlgili Türkiye’de Geçerli Standartlar	11
Tablo 6.1. Metilen Mavisi Özellikleri	21
Tablo 8.1. Metilen Mavisi’nin Farklı Konsantrasyondaki Çözeltilerinin 665 nm de A Değerleri.....	25
Tablo 8.2. Metilen Mavisinin Spektrofotometrik Tayini İçin Literatürde Rastlanan Molar Absorpsiyon Katsayıları.....	26
Tablo 8.3. Metilen Mavisi Molar Absorpsiyon Katsayısının Tespiti.....	27
Tablo 8.4. Metilen Mavisi Çözeltilerinin Emisyon Değerleri (Ex=668nm).....	30
Tablo 8.5. Metilen Mavisi Çözeltilerinin Adsorpsiyon Öncesi Ve Sonrası Konsantrasyon Değerleri.....	34
Tablo 8.6. Metilen Mavisi Çözeltilerinin Adsorpsiyonu Üzerine Ph Etkisi.....	36
Tablo 8.7. Melamin Formaldehit Üre Reçinesi Tanecik Boyutunun Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi.....	37
Tablo 8.8. Çalkalama Yöntemine Göre 1g Reçinede Adsorplanan Metilen Mavisi Miktarının Boya Konsantrasyonu ile Değişimi.....	38
Tablo 8.9. 1g Melamin Formaldehit Üre Reçinesinin Adsorplayabildiği Boya Miktarının Logaritmik Değerleri.....	41
Tablo 8.10. 665 Nm De Başlangıç Absorbansı 0.331 Olan Metilen Mavisi Çözeltilerinin 1mL/dakika Hızla Kolondan Geçirilirken Toplanan Fraksiyonlardaki Absorbans Değerleri.....	43
Tablo 8.11. Kolon Kapasitenin Şekil 8.14’deki Alanın Hesaplanmasıyla Bulunması.....	44
Tablo 8.12. Başlangıç Absorbansı 0, 322 Olan Çözeltilerinin 1 mL/dakika, 2 mL/dakika ve 3 mL/dakika Hızla Kolondan Geçtikten Sonraki Absorbans Ve Konsantrasyon Değerleri Değerleri.....	47
Tablo 8.13. Fabrikadan Alınan Deri Atıksuyu Örneğindeki Geçirgenlik Yüzdeleri.....	51

Tablo 8.14. Laboratuarda Boyama Sonucu Elde Edilen Deri Atıksuyu Örneğindeki Geçirgenlik Yüzdeleri.....	52
Tablo 8.15. Deri Atıksuyundan Krom Giderimi.....	54

ÖZET

Tekstil endüstrisi, deri endüstrisi, kozmetik ve gıda endüstrisi gibi birçok endüstri, ürünlerini boya ve pigment gibi maddelerle renklendirirler. Deri Endüstrisi Türkiye ve dünyadaki en önemli ve yaygın endüstrilerden biridir. Fakat bu endüstrinin oluşturduğu katı ve sıvı fazlardaki atıklar çevremiz için endişe oluşturmaktadır. Bu boya ya da pigmentler atık su akımına katılarak çevre için zararlı etkiler oluştururlar. Renk oluşumunu sağlayan komplike yapıdaki yüksek molekül ağırlıklı bileşikler biyolojik parçalanmaya karşı direnç gösterirler ve biyolojik sistem içerisinde uzaklaştırılmaları güçtür. Bu çalışmada tekstil atık sularına karışan, çevre için zararlı olan bu boyaların giderilmesi için ucuz, kullanışlı ve çevreyi korumayı amaçlayan bir adsorpsiyon prosesi önerildi. Düşük maliyetli bir malzeme olan ve yeni sentezlenen melamin-formaldehit-üre reçinesi atıksulardan boya giderimi için adsorban madde olarak kullanıldı. Sentezlenen maddenin adsorban özellikleri kimyasal yöntemlerle incelendi. Metilen mavisi model boya çözeltisi olarak hazırlanıp, optimum koşullar saptandı. Belirlenen optimum koşullarla deri sanayi atıksularının boya ve renkten arıtılıp çevreye uygun olarak deşarj edilmesi sağlandı.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, deri atıksuları , melamin, formaldehit, üre

SUMMARY

Many industries such as textile, food, cosmetics and leather colorify their products with pigments or dyes. Today, leather industry is one of the most important and widespread industries of both Turkey and world. But liquid and solid wastes produced by this industry is a consideration subject. These dyes and pigments join into the wastes and generate risks for the environment. These complicated compounds with a high molecular weight resist against biological degradation. In order to remove the hazardous dyes from textile waste waters a low costed, practical adsorption process is advised. In this study, a new melamine formaldehyde-urea resin was synthesized as an adsorbent material to remove chromium and dyes from leather tanning waste waters. Methylene blue was used as a model for textile dyes. The concentration of dyes and chromium were determined in order to adjust the optimum conditions. With these optimum conditions, waste waters of leather industry were successfully purified.

Keywords: Adsorption, leather waste waters, melamine, formaldehyde, urea

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Artan çevre kirliliğine ve azalan su kaynaklarına çözüm bulabilmek amacıyla endüstriyel atık sularının arıtılma zorunluluğu doğmuştur. Kentler içinde veya yakın çevrelerinde kurulmuş olan özellikle kimya, gıda, tekstil, kâğıt, deri endüstrisi gibi çeşitli fabrikalarda oluşan atık sular; kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında deniz, göl, akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynaklar haline gelmiştir. Bu atık suların boşaltıldıkları alıcı ortamlarda meydana getirdikleri kirlenme, ekolojik dengeyi bozmakta ve bu ortamların başka amaçlarla kullanılmasını engellemektedir.

Gerek üretilen maddelerin, gerekse de kullanılan hammaddelerin çeşitliliği ve üretim sırasında uygulanan işlemler nedeniyle çok farklı niteliklerde atık sular üretebilen tekstil endüstrisi, atık su miktar ve arıtma gerekliliği bakımından yer aldığı bölgelerde önemli çevre problemlerine yol açmakla beraber ülkemizin en gelişmiş sektörlerinden birini oluşturmaktadır. Ülkemizde bu endüstrinin hızla gelişmesi ile beraberinde getirdiği artan su kirliliğine engel olmak için işletmelerden çıkan atık suların deşarj edilmeden önce arıtma işlemine tabi tutulması, arıtma sonrası ise BOİ, KOİ, toplam askıda kalan katı madde, amonyum azotu, serbest klor, toplam klor, sülfür, sülfid, yağ ve gres, fenol ve pH gibi kirletici parametrelerin deşarj standartlarını sağlaması gerekmektedir. Boyalı atık sularda önemli bir kirletici parametre olan renk için standartlarda bir limit söz konusu değildir. Fakat renk gerek estetik gerekse ekolojik denge açısından ciddi problemler yaratmaktadır. Koyu renkli sular güneş ışınların geçişini engelleyerek, fotosentez olayını yavaşlatıp sudaki çözünmüş oksijen miktarını da düşürdüğünden atık suların renkli olarak deşarjı istenmez.

Bunların yanında deri tabaklama endüstrisinde birçok kimyasal ve mekanik operasyonlarla işlenmemiş deri işlenmiş deriye dönüştürülür. Krom tuzları (krom sülfat) bugün en çok kullanılan tabaklama malzemesidir. Krom tuzlarıyla tabaklanan

hayvan derilerinin mekanik ve hidrotermal direnci fazladır ve boyaya karşı uyum gösterirler. Ayrıca krom tuzlarının derinin gözeneklerine yayılma oranı daha fazladır. Fakat krom deri endüstrisinde gösterdiği faydaların yanında düşük konsantrasyonlarda bile oldukça toksik etkilere sahiptir. Bu ağır metalin atık akımına karışması doğal çevreye oldukça fazla zarar verir. Ağır metaller doğal ortamda yok edilemedikleri için bazı teknolojik yollarla geri kazanılmaları ya da uzaklaştırılmaları gereklidir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı deri atık sularından boyarmaddelerin ve kromatın aynı anda uzaklaştırılmasını sağlayacak yeni bir adsorban (melamin-formaldehit-üre reçinesi) sentezlemek, böylece çevrenin ve doğal su kaynaklarının korunmasına basit, kolay uygulanabilir ve işlem basamaklarını azaltacak bir yöntemle katkıda bulunmaktır.

Deri endüstrisinde birçok kimyasal ve mekanik operasyonlarla işlenmemiş deri işlenmiş deriye dönüştürülür. Krom tuzları (krom sülfat) bugün en çok kullanılan tabaklama malzemesidir. Krom tuzları derinin mekanik ve hidrotermal direncini artırır ve boyaya karşı uyum göstermesini sağlar. Fakat krom deri endüstrisinde gösterdiği faydaların yanında düşük konsantrasyonlarda bile oldukça toksik etkilere sahiptir ve doğal çevreye zarar verir. Ağır metaller doğal ortamda yok edilemedikleri için bazı teknolojik yollarla geri kazanılmaları ya da uzaklaştırılmaları gereklidir.

Bu çalışmada ilk olarak adsorban olarak melamin-formaldehit-üre reçinesi sentezlendi ve reçinenin adsorpsiyon özellikleri metilen mavisi kullanılarak tespit edildi. Yapılan denemelerle melamin-formaldehit-üre reçinesinin metilen mavisi ve krom çözeltilerini adsorbladığı saptandı.

Bu projede boya ve krom için optimum koşullar belirlendikten sonra deri endüstrisinden sağlanan gerçek örneklerle çalışılarak bulunan sonuçlar literatürdeki değerlerle ve diğer yöntemlerle karşılaştırıldı. Bu çalışmalar için sırasıyla aşağıdaki işlemler yapıldı;

- 1- Kapsamlı bir literatür araştırması
- 2- Uygun deney tasarımı yapmak;
- 3- Adsorpsiyon koşullarının saptanması (adsorpsiyon izotermi, kapasite v.s.)
- 3- Krom ve boya çözeltilerinin analizi

- 4- Geliştiren yöntemin gerçek örneklere uygulanması
- 5- Geliştirilen yöntemin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

2. DERİ İŞLEME ENDÜSTRİSİ

2.1. Deri Endüstrisi Genel Tanımı

Deri işleme endüstrisi her çeşit ham ve yarı işlenmiş hayvan derilerinin (büyükbaş, küçükbaş vb.) vidala, yarma, yarma süet, kürk, napa, küçükbaş vidala güderi, kösele vb. işenmiş deri çeşitlerine veya bunların üretimindeki ara ürünlere karşı gelen yarı işlenmiş deriye dönüştüren kuruluşları kapsar.

Deri işleme sanatının Anadolu'da tarihten önceye uzanan bir geçmişi vardır. Cumhuriyet döneminde deri işleme endüstrisinde hızlı bir değişim gözlemlenmiştir ve geleneksel tekniklerin kullanıldığı tesislerden motor gücünden yararlanan tesislere geçiş olmuştur. Son yirmi senede Türkiye'de deri işleme endüstrisinde büyük kapasiteli modern tesislerin sayısı oldukça artmıştır ve hızla gelişmeye devam etmektedir.

2.2. Deri Endüstrisinde Yer Alan Proses ve İşlemler

Hayvan derileri iç ve dış (epidermal ve dermal) katmanlardan oluşur. Kullanılabilir olan iç katmandır ve esas yapısı "kolajen" adlı proteindir. Deri işleme ve proses ve işlemleri dört ana grupta toplanabilir. Bunlar; kireçlik proses ve işlemleri, sepilme, ikinci sepi-boyama yağlama ve son işlemlerdir.

Kanatlara ayırma ve budama: Tesise tuzlu, kuru veya yaş olarak gelen büyükbaş derilerin önce baş derileri ve kenarlardaki işe yaramaz kısımlar budanarak ayrılır, sonra kolay işlenmesi için deri belkemiği boyunca kesilerek iki kanada ayrılır.

Islatma ve Yıkama: Deriler havuz, pervane veya dolaplarda 8-20 saat su içinde tutularak kurutma sırasında kaybettikleri nemi yeniden kazanmaları sağlanır. Deriler su ile yumuşar ve temizlenir.

Kavaleta (Leş Alma): Kavaleta, derilerin iç yüzündeki fazlalık yağ ve etin elde kavaleta bıçakları ile ya da döner spiral bıçakların bulunduğu kavaleta makinelerinde giderilmesi işlemine denir. **Kireçleme-Kıl Giderme:** Derinin

üzerindeki kılların giderilmesi için kılı ve kıl köklerini tahrip eden, üst deriyi gevşeten ve çözünür deri proteinlerini gideren, kalsiyum hidroksit(kireç), sodyum sülfür (zırnık), sodyum sülfhidrat gibi kimyasal maddeler kullanılır.İslatılmış deri ağırlığına göre %3-5 zırnık, %5 veya daha fazla sönmüş kireç kullanılarak 12-36 saatkireçlik uygulanır. Emülgatör ve antiseptiklerin de kullanıldığı bu proseste derideki yağlar da büyük ölçüde giderilir.

Kireç Giderme: Kıl gidermede kullanılan alkali kimyasal maddelerin sepilemeden önce deriden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla amonyum sülfat, amonyum klorür gibi tuzlar kullanılır. Bunlar kalıntı kireci çözünür tuza çevirerek yıkama ile giderilebilir hale getirerek derinin sama proesi için uygun pH'a gelmesini sağlayarak derideki alkali şişmeyi azaltır.

Sama: Bu proseste, tripsin gibi proteolitik enzimler kullanılır. Bu doğal katalizörler amino asit zincirlerini birbirine bağlayan peptid bağlarını hidrolize uğratarak kolajen protein elyafının ayrılmasını kolaylaştırır. Sama prosesi ile kıl kökleri ve pigmentler gibi istenmeyen kalıntıların birçoğu da giderilir. Modern işletmelerde kireç giderme ve sama proesesi tek adımda gerçekleştirilebilir. Bu proses sonunda derinin kayganlığı, pürüzsüzlüğü ve gözekliliği arttırılmış, kırıışıkları giderilmiş olur.

Piklaj: Piklaj asidik bir ortam yaratarak deriyi sepiye hazırlar. Piklaj ile kromun deri üzerinde çökmesi önlenmiş olur. Piklajda genellikle sülfürik asit ve sülfürik asidin deriyi aşırı şişirmesini önlemek için sodyum klorür kullanılır.

Sepileme: Sepileme addeleri derideki ham kolajen elyafını ayırışmaya, çürümeye uğramayan kararlı boyut stabilitesi, sürtünmeye, aşınmaya direnci, kimyasal direnci, ısı direnci, esnekliği, ıslanıp kurumaya dayanıklılığı gibi mekanik özellikleri de iyileşir. Kullanılan başlıca sepileme maddeleri krom(III) tuzları, bitkisel tanenler ve sentetik sepileyicilerdir.

Sıkma Yarma ve Traşlama: Krom sepisinden çıkan deri önce merdaneler arasından geçirilerek sıkılır ve fazla nemi alınır. Daha sonra üniform bir kalınlığa getirmek üzere yarma makinesına verilir son olarak yarma bıçağının almadığı etli kısımlar traşlama işlemi ile giderilir.

Ağartma: Köseleme yapımında, tanen sepisinden çıkan deriler sodyum bikarbonat ve sülfürik asitle bir ağartma prosesinden geçirilebilir.

Nötralizasyon: Kromla sepilenen derilerdeki asiditeyi kontrol etmek amacıyla deriler sodyum bikarbonat, sodyum formiat, tiyosülfat ve polisülfatlar gibi maddelerle işlem görürler.

İkinci Sepi (Retanaj): İşlenmiş deri özelliklerine bağlı olarak derilere ek sepilme işlemleri uygulanır.

Boyama: Bu işlemde dolaba çeşitli boya çözeltileri doldurularak deriler boyanır. Kullanılan boyalar genellikle asidik ve direkt boyalardır.

Yağlama: Yağlama işlemi sülfatlanmış, süflitenmiş veya oksitlenmiş bitkisel veya hayvansal yağ çözelti veya emülsiyonları ve diğer maddelerle gerçekleştirilir. Sözü edilen maddeler derinin kaybettiği doğal yağların yerine geçerek deriye yumuşaklık, esneklik ve yırtılmaya karşı dayanıklılık verir.

Son İşlemler: Yağlama ve yıkama sonrasında deri normal olarak atıksu oluşumuna yol açmayan bir dizi işleme tabi tutularak ürün işlenmiş deri durumuna getirilir. Bu işlenen derinin cinsine ve bitmiş ürün istenen özelliklerine göre değişmekle birlikte genellikle kurutma, tavlama, iskefe, gergef, budama, finisaj işlemlerine yer verilir.

2.3. Deri Endüstrisinde Altkategorizasyon

Deri işleme endüstrisi altkategorizasyonunda hammaddenin cinsi ve durumu, uygulanan kıl giderme yöntemi ve işlemenin hangi ölçüde gerçekleştirildiği göz önünde tutulmuştur. Bu esaslara göre deri işleme endüstrisi büyükbaş hayvan derilerinin işlenmesinde altı, küçükbaş hayvan derilerinin işlenmesinde üç olmak üzere toplam dokuz altkategoriyeye ayrılmıştır.

Büyükbaş hayvan derileri ağır ve kılları kısa olan deriler bu gruptadır. Sığır, manda, deve, at, geyik vb. derilerle yarma deriler bu gruptadır.

Küçükbaş hayvan derileri hafif ve kılları uzun olan deriler bu gruptadır. Koyun, keçi derileri vb.

2.3.1 Büyükbaş Hayvan Derilerinin İşlenmesi

- Eriterek kıl giderme- kromla sepilme- ikinci sepi- son işlemler

Kılların atıksulara karıştırıldığı her türlü kireçleme-kıl sökme uygulaması bu altkategori kapsamındadır.

- Geri kazanarak kıl giderme- kromla sepileme- ikinci sepi- son işlemler
- Kıl giderme- krom dışı maddelerle sepileme- ikinci sepi- son işlemler

Ham büyükbaş hayvan derilerinin geri kazanarak veya eriterek kıl giderme, bitkisel tanenler, alum, sentetik sepileyiciler, yağlar gibi krom dışı maddelerle sepileme, ikinci sepi ve son işlemlere yer verilmek suretiyle işlenmiş deriye dönüştürülmesini kapsar.

- İkinci sepi- son işlemler

Daha önceden kılı giderilmiş ve sepilenmiş büyükbaş hayvan derilerinin ikinci sepi ve son işlemlerle işlenmiş deriye dönüştürülmesini sağlar.

- Kıl giderme- kromla sepileme

Ham büyükbaş hayvan derilerinin geri kazanarak veya eritilerek kıl giderme, kromla sepileme proseslerine yer verilerek yarı işlenmiş deriye dönüştürülmesini kapsar. İkinci sepi ve son işlemler uygulanmaz. Yarı işlenmiş deriler dördüncü altkategoriyeye tesislerde işlenmiş deriye dönüştürülür.

- Pikle büyükbaş derilerin işlenmesi

Tesise pikle edilmiş olarak gelen büyükbaş hayvan derilerinin krom veya krom dışı maddelerle sepileme, ikinci sepi ve son işlemlere yer vererek işlenmiş deriye dönüştürülmesini kapsar.

2.3.2. Küçükbaş Hayvan Derilerinin İşlenmesi

- Pikle küçükbaş derilerinin işlenmesi

Tesise pikle edilmiş olarak gelen küçükbaş hayvan derilerinin krom veya krom dışı maddelerle sepileme, ikinci sepi ve son işlemlere yer vererek işlenmiş deriye dönüştürülmesini kapsar.

- Kürk yapımı

Ham küçükbaş hayvan derilerinin yapağısı üzerinde bırakılarak ve krom veya krom dışı maddelerle sepileme, ikinci sepi ve son işlemlere yer vererek işlenmiş deriye dönüştürülmesini kapsar.

- Yapağı yolma- sepileme- ikinci sepi- son işlemler

Ham küçükbaş hayvan derilerinin badana, yapağı, yolma, krom ve krom dışı maddelerle sepileme, ikinci sepi ve sonişlemlere yer vererek işlenmiş deriye dönüştürölmesini kapsar.

3. DERİ ATIKSULARI

3.1. Atıksu Karakterizasyonu

Deri endüstrisi üretiminde önemli ölçüde su kullanılmaktadır. Tesiste su ham derilerin ıslanması ve yıkanması, kimyasal maddelerin derilerle temasını sağlayacak bir ortam oluşturmak, boyama-yağlama kademelerinde kullanılan kimyasal maddelerin taşınması, uygulanan proseslerin sonucu istenmeyen kalıntıların deriden uzaklaştırılması, üretim alanlarının ve donanımın temizliği amacı ile kullanılmaktadır.

Deri endüstrisinde üretim prosesi kesikli ve genellikle dolaplarda gerçekleştirilen proseslerdir. Deri endüstrisinde su kullanımı uygulanan prosese bağlı olmakla beraber, oluşan atıksu miktarının kullanılan su miktarına eşit olduğu kabul edilir.

Su kullanımı ve atıksu oluşumu bakımından önemli prosesler aşağıda verildiği gibidir.

- Islatma ve yıkama
- Kireçleme- kıl sökme
- Kireç giderme- sama- piklaj
- Yağ giderme
- Sepileme
- Son işlemler
- Toksik Gidericiler: Deri işlemede kullanılan kimyasal maddelerin bir çoğu toksik bileşen içerir ve birçok toksik madde çözücü veya boya taşıyıcısı olarak kullanılır. En çok kullanılan toksik kirlenici kromdur.

3.2 Atıksu Özellikleri

Deri atıksularında çözülmüş ve askıda organik madde, yağ, tuz, krom tuzları gibi inorganik maddeler, sülfür ve azot türleri bulunabilir. Ayrıca atıksu biyolojik kirlenmeye de neden olabilir. Bu kirlenmenin en büyük nedeni antraks bakterileridir. Atıksulardaki en önemli kirlenici parametreler organik maddeler (KOİ, BOİ₅),

toplam askı maddeleri (AKM), yağ ve gres, pH, azot türleri (TKN, NH₃-N), sülfür ve kromdur. Kullanılan kimyasal maddelerden gelen başlıca kirleticiler krom, sülfür ve pHdır. Diğer kirleticiler hammadde yapısından ve kimyasal maddelerden kaynaklanır.

Tablo 3.1: Deri Endüstrisi Altkategorilerinin Ortalama Su kullanımı ve Kirletici konsantrasyonları

Altkategori Parametre	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K8
Atıksu (m ³ / ton hamderi)	38	46	33	14,1	22,5	27,5	116
BOİ5 (mg/L)	1620	983	1180	776	2460	1000	349
AKM (mg/L)	2410	1930	1680	818	3870	632	388
KOI (mg/L)	4640	2610	5120	3120	6400	1700	914
TKN (mg/L)	328	137	202	212	460	168	53
NH ₃ -N (mg/L)	104	90	90	109	120	36	13

3.3. Standartlar

Deri Endüstrisinde atıksuların altkategorizasyon yapılmadan tek bir deşarj standart tablosu tanımlanmıştır. Su kirliliği kontrol yönetmeliğinde (1988) ön arıtma standartları ve alıcı ortam standartları olarak verilen değerler ile İSKİ Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliğine ve ön arıtma standartları Tablo 3.2’ de verilmiştir.

Tablo 3.2: Deri Endüstrisi ile ilgili Türkiye’de geçerli standartlar

Parametre	A	B	C
pH	6,5-10	6-10	6-9
BOİ5 (mg/ L)	-	250	100
KOI(mg/ L)	4000	800	200
Sülfür(mg/ L)	2	2	1
Krom (VI) (mg/ L)	-	-	0,1
ToplamKrom (mg/L)	5	5	0,3
Klorür(mg/ L)	10000	-	-
Toplam Azot(mg/ L)	-	40	-
Yağ ve Gres(mg/ L)	250	100	20
Sülfat(mg/ L)	1000	1000	-

A: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (1988)

B: İSKİ Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği

C: Deri Endüstrisi için alıcı ortam deşarj standartları Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (1988)

4. DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA RENK PROBLEMİ

4.1. Atıksularda Renk Problemi

Renksiz atıkların deşarjı gittikçe artan renk standartlarıyla önem kazanmaktadır. Fakat komplike yapıdaki renk verici maddeleri içeren atıkların renksizleştirilmesi zorlaşmıştır. Tek başına bir proses renk giderimi için yeterli olmamakta, birkaç prosesin birleşimi kullanılmaktadır. (Kimyasal- kimyasal, kimyasal- biyolojik, kimyasal- fiziksel) Renksizleştirme prosesi sırasında ortaya çıkan yan ürünler de bazen ana bileşiklerden daha zararlı ve toksik özellikte olabilir.

Tekstil ve deri endüstrisinde, renk bitirilmiş ürüne uygulanan boya ve printleme işlemi sonucu elde edilir. Atık sularda çoğunlukla fiske edilememiş boya bulunur. EPA toksik tahliy çizelgesine göre yaklaşık yıllık olarak dört farklı türden 2200 kg zararlı boya atılmıştır. Organik içeriklerinin dışında boyaların 0,1 den düşük BOD/COD oranları vardır. Bu da biyolojik olarak zor bozduklarını gösterir.

Deri endüstrisinde kullanılan boyalar asit, baz, dispers, mordan, reaktif, direkt, sülfür, azoik, tekne boyaları olarak sınıflandırılır. Asidik boyalar suda çözünen anyonik boyalardır. Nitro, karboksil, sülfonik asit fonksiyonel gruplarıyla süstitüe edilmiş farklı kromofor grupları bulundurlar. Sülfonk grup eklenmesiyle suda çözünmeyen boyalar çözünür hale getirilebilir. Temel boyalar ise katyonik tiptedir. Amino grubu bulunduran kromoforlar taşırlar. Direkt boyalar ise azo-boyaların yüksek çözünürlükteki sülfonik asit tuzlarından oluşurlar. Reaktif boyalar direkt boyalara benzerlik gösterirler, yüksek çözünürlükte anyonik boyalardır, kovalent bağla tekstil fiberlerine bağlanırlar. Dispers boyalar ise genelde suda çözünmeyen non iyonik boyalardır. Hidrofobik fiberlere sulu dispersiyonla uygulandıkları için bu ismi alırlar. Bu polisilik boyaların hidrofobik özellikleri ve çözelti pH ları çevre ile ilgili durumlarını, boyama proseslerini ve yan uygulama proseslerini belirler.

Boya ve renk sektörü tarafından hazırlanan “Colour Index” renk sınıflandırılması için kullanılır. Bir boyanın kimyasal yapısı biliniyorsa beş basamaklı CI numarası verilir. İlk kelime boyanın sınıfını, ikincisi ise boyanın derecesini belirler [1].

4.2. Atıksulardan Renk Giderimi

Renkli atıkların deşarji renk standartlarının artmasıyla önem kazanmıştır. Fakat rengi sağlayan komplike yapıdaki bileşikler renksizleşmeyi zorlaştırmıştır. Tek başına bir proses renk gidermek için yeterli olmamaktadır. Bu proseslerin kombinasyonu (kimyasal-kimyasal, kimyasal-biyolojik, kimyasal-fiziksel) genelde atıkların renksizleştirilmesinde kullanılır. Tekstil tabaklama endüstrisinde renk, bitirilmiş ürüne boya ve printleme işleminin uygulanması sırasında elde edilir. Boyutlandırma, tarama, ağartma, duruma ve bitirme işlemleri sonucu elde edilen effluent, renk oluşumunu sağlayan sabitlenmemiş boya içerir.

Atıksularda renk ve rengin yoğunluğu görsel şekilde nitel olarak belirlenebilir. Ancak nicel olarak belirlenmesi ince kağıt kromatografisi, yüksek performanslı likid kromatografi (HPLC) gibi kromatografik yöntemlerle sağlanabilir [1]. Fogg ve çalışma arkadaşları yapmış oldukları çalışmada reaktif boyaların ve türevlerinin eser miktardaki konsantrasyonlarını potansiyel elektrokimyasal detektör ve HPLC ya da katodik sıyırma voltametre cihazı ile nicel olarak ölçmüştür [2].

Literatürdeki araştırmalar sonucunda bir rengin belirli bir dalga boyundaki pik absorbansının görünür bölge spektroskopisi ile belirlenmesinin daha kolay olduğu görülmüştür. Atık sulardaki renk belirlenmesinde beş standard metod bulunmaktadır [3].

- 1) Görsel Kıyaslama
- 2) Spektrofotometrik Yöntem
- 3) Tristimulus
- 4) ADMI Tristimulus Yöntemi
- 5) Alternatif ADMI Yöntemi

Görsel yöntem standard bir renk çözeltisi ile numune kıyaslamaya dayanır. Ancak bu yöntem atıksularda renk yoğunluğunun belirlenmesinde uygun değildir. Spektrofotometrik yöntemle renk karakteri belirlenir (dalgaboyu, parlaklık derecesi, saflık derecesi gibi). Trismulus filtre metodu, üç tane trismulus ışık filtresiyle renk bilgisi elde etmeye dayanır. ADMI trismulus yöntemi trismulus yönteminin gelişmişidir ve ADMI renk indexi hesaplanır. Alteratif ADMI trismulus yönteminde 400-700 nm arasında absorbans ölçümü yapılır [4].

Literatürde atıksulardan boya giderimi ile ilgili olarak bazı çalışmalar yapılmıştır. Atıksulardan boya uzaklaştırılması için uygulanan yöntemler;

1) Fiziksel Prosesler: Buckley ve arkadaşları membran prosesleriyle boya moleküllerini uzaklaştırdığını göstermişlerdir. İhtiyaca ve uygulama alanına göre bir membran ünitesi (nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz) tasarlanmıştır [5]. Bir laboratuvar çalışmasında Wu et. Al. Poliamid nanofiltrasyon membranı kullanarak farklı boyaları uzaklaştırmıştır [6].

2) Elektrokimyasal Prosesler: Elektrokimyasal Metodlar enerji değirmenleri [7, 8], tekstil [9], tabaklama [10] ve boya atıksuları [11-13] gibi birçok endüstriyel atıksu uygulamalarında kullanılmıştır. Elektrokimyasal metotta amaç, elektrotlarda elektrik akımı oluşturarak kimyasal reaksiyon gerçekleşmesini sağlamaktır.

3) Kimyasal Prosesler: Koagülasyon, Klorinasyon, Adsorpsiyon, İleri oksidasyon prosesleri kimyasal prosesler kapsamındadır.

Koagülasyon, flokülasyon, çöktürme prosesleri genelde tekstil atıksularının arıtılmasında kullanılabilirler. Ancak yapılan çalışmada Azo aktif sarı boyanın %50 sinin atık sudan uzaklaştırılabildiği gözlemlenmiştir [14]. Koagülasyon Proseslerinde suda çözünen boyaları uzaklaştırmak zordur ve bu proses sonucu çamur oluşumu oldukça fazladır.

Klorinasyon, kullanılan kimyasallar nedeniyle tekstil, tabaklama ve boya endüstrisinde kullanılabilen bir yöntemdir. Kimyasalların kullanımı boya tiplerine, pH larına ve kimyasal dozajına göre farklılık gösterir. Örneğin temel boyaların uzaklaştırılması için düşük pH gereklidir [15].

Adsorpsiyon prosesinde genelde aktif karbon adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle kullanılır. Ancak aktif karbon rejenerasyonu oldukça pahalıdır ve büyük boya molekülleri desorpsiyonu zorlaştırır [16]. Ayrıca boya molekülleri ile adsorbanın kimyasal bağ oluşturması yine bir dezavantaj oluşturur [17]. Genelde asidik boyalar tersinir proseslerle; bazı boyalar iyon değişirme prosesleriyle absorbe edilebilirler.

İleri Oksidasyon Prosesi, oldukça reaktif radikal türlerinin oluşumuna (.OH) ve boya molekülleriyle reaksiyone girmesine dayanır.

4) Biyolojik Prosesler: Çok az sayıda mikroorganizma boyaları CO₂ ve H₂O ya kadar parçalayabilir. Birkaç bakteri türü boya atıklarını aerobik olarak sabitlenmiş film sistemlerinde ya da aktif çamurla renksizleştirir [18]. Knappve arkadaşları mantar türleriyle yaptıkları çalışmada farklı boyaları bir ölçüde renksizleştirebildiklerini yayınlamışlardır [19].

5. ADSORPSİYON

5.1. Adsorpsiyon Tanımı

Bir solidin ya da bir likidin sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişimi olayına adsorpsiyon denir. Konsantrasyon artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilir.

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon olayı ve absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında absorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılır. Adsorpsiyonda ise sınır yüzeyinde bir birikme olur.

Adsorplayıcıda adsorplanan madde miktarı, adsorplanan maddenin derişiminin fonksiyonu olarak saptanır. Denge durumunda çözeltide kalan maddenin derişimine karşı çizilen birim adsorplayıcı kütlelerinde çözünen adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir.

Tek tabaka adsorpsiyonu için en basit teorik model “Langmuir” modelidir ve aşağıdaki varsayımları içerir;

- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesini gösterir, yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcuttur. Bu yüzden birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına bir etkisi yoktur.
- Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmayla oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Bu varsayımlarla yapılan modelin matematiksel eşitliği;

$$q_{denge} = \frac{Q^0 \cdot b \cdot C_{denge}}{1 + b \cdot C_{denge}} \quad (5.1)$$

$$q_{denge} = \frac{C_0 - C_{denge}}{m} \quad (5.2)$$

Bu eşitliklerde;

q_{denge} : Dengede adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/ g adsorplayıcı)

C_{denge} : Dengede çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/ L)

C_0 : Başlangıçtaki çözünen derişimi (g/L)

m : Adsorplayıcının çözültideki derişimi (g/ L)

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit

Q^0 : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/ g) dir.

Langmuir Denklemi;

$$\frac{C_{denge}}{q_{denge}} = \frac{1}{b \cdot Q^0} + \frac{C_{denge}}{Q^0} \quad (5.3)$$

Şeklinde yazılarak doğrusal bir adsorpsiyon bağıntısı elde edilir.

Freundlich modeli (1906) ise Langmuir modelinde bulunan b 'nin q 'nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder.

$$q_{denge} = K_f \cdot C_{denge}^{1/n} \quad (5.4)$$

Bu eşitlikte K_f ve n sabitleri sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlıdır. n 'in değeri 1'den büyük olmalıdır.

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli, eğimi $1/n$ ve kayması K_f olan bir doğru denklemi ile ifade edilir.

$$\ln q_{denge} = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_{denge} \quad (5.5)$$

5.2. Atıksu Arıtımında Adsorpsiyonun Yeri

Yeryüzündeki su kaynakları kısıtlı olduğundan, suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle kullanılmış suların tekrar kullanımı söz konusu olmaktadır. Su arıtımının temel amacı, insanların kullanması için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan temiz su elde etmektir. Eğer atık suların verildikleri kaynaklardan, daha sonra endüstriyel ve içme suları sağlanıyor ise son derece dikkatli ve hassas olmak gereklidir. Başta ilaç ve gıda sanayileri olmak üzere tüm sanayi suları ve özellikle de içme suları berrak, kokusuz, lezzetli olmalı ve sağlığa zarar verecek organizmalardan, metal iyonlarından arındırılmış olmalıdır.

Suya istenilen özellikleri verebilmek amacıyla, atık suları en ileri yöntemlerle arıtılarak doğaya verilmesi gerekmektedir. Atık suları, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmaya tabi tutulurlar. Bu işlemlerden bir veya hepsi birden uygulanabilir.

Atıksular, arıtma teknolojisi açısından;

1. Ön arıtma
2. Birincil arıtma
3. İkincil arıtma
4. İleri arıtma

aşamalarından geçirilmelidir.

Ön arıtım, birincil ve ikincil arıtma aşamalarından geçmiş, ancak yine de istenen özelliklere sahip olmayan suların arıtımında tersiyer arıtma ünitelerine gerek duyulur. Bu aşama da karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, azot, fosfat giderilmesi, dezenfeksiyon işlemleri ve membran prosesleri kullanılır.

Endüstriyel atıkların pek çoğu bugün için bilinen ve uygulanan biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilemeyecek kadar düşük konsantrasyonlarda organik madde içermektedirler. Suda erimiş, görünmeyen ve değişik kökenli organik veya inorganik atık maddelerin giderilmesi için en uygun yöntemlerden bir tanesi bu maddeleri aktif katı yüzeylerinde adsorpsiyonudur.

Su ve atık suda, erimiş halde bulunan ve biyolojik çürüme olasılığı az olan çeşitli kokulu, doğal veya yapay organik hidrokarbonlu maddeler, adsorban ve adsorplanan arasındaki elektrostatik ve yüzey aktif güçlerin sayesinde adsorbanın ara yüzeyinde birikmektedir.

Adsorbant madde olarak en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Toz veya granül halinde, kesikli veya sürekli-dinamik sistemlerde aktif karbon yüze tutunma açısından en yüksek arıtma performansı sağlamaktadır.

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında; çözülmüş halde, tat ve kokuya neden sebep veren klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve son zamanlarda, atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır.

Adsorpsiyonun pratik uygulama alanları; içme suyu arıtımı(tat ve koku giderimi için), sanayi ve evsel atık su arıtımı, deterjan, gıda,meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbon atık sular olarak verilebilir. Adsorpsiyon içme suyu arıtımında, kimyasal pıhtılaştırma-yumaklaştırma ve yüzdürme-çökeltme arıtma üniteleri ardından, aynı zamanda atı su arıtımında ise, biyolojik arıtmadan sonra uygulanmaktadır.

6. BOYALAR

6.1. Boyaların Sınıflandırılması

Boya bir yüzeye dispersiyon ya da çözelti halinde uygulanarak renkli görünüm veren maddedir. Uygulandığı yüzey tekstil elyaf, deri, kürk, kağıt ya da plastik madde olabilir. Boyalar suda çözünen ve suda çözünmeyen olmak üzere ikiye ayrılır.

6.1.1. Suda Çözünen Boyalar

Suda çözünürlük özelliği boyada sülfonik asit grubunun bulunmasıyla oluşur. Suda çözünmeyen boyaların bazıları sülfonlanarak suda çözünür hale getirilir.

6.1.2. Suda Çözünmeyen Boyalar

Suda çözünmeyen boyalar farklı yollarla tekstil materyallerine uygulanabilir. Bu boyalar aşağıda verildiği gibi sınıflandırılır.

Yüzeyde Çözünen Boyalar: Dispers boyaları içerir.

Geçici Çözünen Boyalar: Bu boyalar kimyasal modifikasyonla suda çözünür duruma getirilir.

Pigmentler: Pigmentler tekstil elyafına ve diğer yüzeylere karşı affinite göstermedikleri için boyadan farklıdır. Pigmentler yağlı süspansiyonları halinde yüzeye uygulanırlar ve çözünür değildirler.

Oxazin Boyalar: Oxazin kromofor özelliğindedirler. Azin oldukları için tiyazinlere benzer özellikler taşırlar.

Tiyazin Boyalar: Oxazin Boyaların analogudur. Heterosiklik halkada oksijen yerine kükürt taşırlar.

6.2. Boyalar ve Boyarmaddeler Arasındaki Farklar

Boyalar bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Kristal ve partikül yapılarını bir ölçüde korurlar. Anorganik ya da organik yapıda olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde bir değişime neden olmazlar ve kazınarak uygulandıkları yüzeyden uzaklaşabilirler.

Ancak boyarmaddeler sulu çözelti ya da dispersiyon halinde uygulanırlar. Kristal yapılarını geçici olarak bozarlar. Organik bileşiklerdir. Uygulandıkları materyalin kimyasını büyük ölçüde dğiştirirler. Yıkama, sürtme ya da silme gibi işlemlerle uygulandıkları yüzeyden uzaklaştırılmazlar.

6.3. Metilen Mavisi

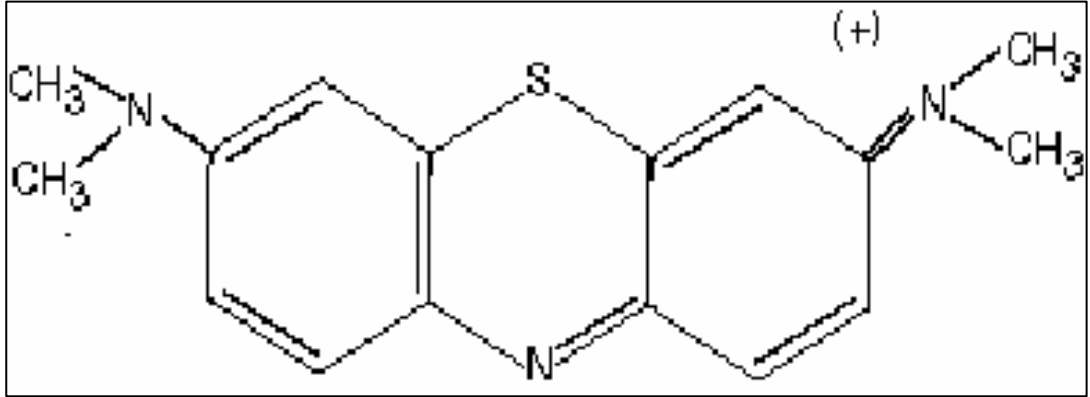
Bazik bir boya olan metilen mavisi tetra metil tiyonin olarak da bilinir. Metilen mavisinin klorür formu da farklı alanlarda kullanılabilir. Kolayca yükseltgenebilen bir boyadır. Yükseltgenmiş rengi mavi; indirgenmiş rengi beyazdır ve Lekometilen mavisi adını alır.

Nükleer boya olarak bakteriyoloji alanında kullanılan türü daha az çözünür ve izole edilmesi daha kolaydır. Ancak nükleer türünün yapısında çinko bulunduğu için tıbbi olarak toksik kabul edilir.

Redoks indikatörü olarak metilen mavisi okside edilerek renksiz halden maviye dönüşür. Glukoz gibi indirgen bir madde ile ise tekrar maviden renksiz haline indirgenebilir. Metilen mavisi özellikleri Tablo 6.1'de, molekül yapısı ise Şekil 6.1'de gösterilmektedir.

Tablo 6.1: Metilen Mavisi Özellikleri

Kullanılan Adı	Metilen Mavisi
Bilinen Diğer İsmi	Swiss Blue
C.I. Numarası	52015
C.I. Adı	Bazik Mavi 9, Solvent Mavi 8
Sınıf	Tiyazin
İyonizasyon	Bazik
Empirik Formülü	$C_{16}H_{18}ClN_3S$



Şekil 6.1: Metilen Mavisi Moleküler Yapısı

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Absorpsiyon ölçümleri için UV/Vis PG T80+ spektrofotometre ve ışık yolu 1cm olan kuvars küvet kullanıldı. IR çekimleri için Perkin Elmer marka spectrum one model IR kullanıldı. Bütün çalkalama işlemleri Edmind Bühler 7400 Tübingen Model çalkalayıcı tarafından yapıldı. Çalışmaların uygun pH da yapılması için 766 Knick model pH metre kullanıldı. Krom ölçümleri için Unicam marka FAAS cihazı ve Unicam model krom lambası kullanıldı. Örnek alma işlemleri için 5 -50 µL arası değişebilen Biohit Proline Marka mikro pipet ile 200 µL, 500 µL, 1000 µL'ler için sabit hacimli Eppendorf Marka mikro pipetler kullanıldı.

7.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Melamin ($C_3H_6N_6$) : (1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine) $M_A = 126,12$ g/mol

Formaldehit (CH_2O): (Methanal) T Baker, %38 ağırlık/hacim, $M_A = 30,03$ g/mol

Üre ($(NH_2)_2CO$): (Diaminomethanal) $M_A = 60,07$ g/mol

Metilenmavisi($C_{16}H_{18}N_3ClS_3H_2O$):(3,7-bis(Dimethylamino)-phenazathioniumchloride,

Tetramethylthionine chloride) Merck, CI:52015 $M_A = 373,86$ g/mol

Sodyum hidroksit (NaOH): (Sodium hydroxide) Merck; $M_A = 40$ g/mol

Hidroklorikasit(HCl):(Hydrogenchloride, chlorane) Riedel de Haen, %37 ağırlık/hacim, $M_A = 36,46$ g/mol

Hidrojen peroksit (H_2O_2): (Dihidrojen dioksit) Riedel de Haen, %30 ağırlık/hacim, $M_A = 34,01$ g/mol

7.3 Kullanılan Ana Çözeltilerin Hazırlanması

7.3.1. 1M NaOH Çözeltisi Hazırlanması

40g katı NaOH ($M_A = 40 \text{ g/mol}$) 1 L'lik balon jodede distile su ile tamamlandı.

7.3.2. 1M HCl Çözeltisi Hazırlanması

Yoğunluğu $1,19 \text{ g/cm}^3$ olan %37 lik HCl çözeltisinden 83mL alınarak 1L'lik balon jodede distile su ile tamamlandı.

7.3.3. Metilen Mavisi Çözeltisinin Hazırlanması

$5,35 \cdot 10^{-5} \text{M}$ metilen mavisi çözeltisi hazırlamak için 1 litre'lik balonjojeye 20 mg katı metilen mavisi ($373,86 \text{ g/mol}$) ilave edildi. Sürekli çalkalayarak ve yavaş yavaş distile su ilave edilerek çözünmesi sağlandı ve bir litreye tamamlandı. Hazırlanan çözeltinin maksimum absorbans verdiği dalgaboyu olan 665 nm 'de okunan absorbans değerinin sabitlenmesi için 3 gün bekletildi.

7.3.4. Kullanılan Reçinelerin Hazırlanması

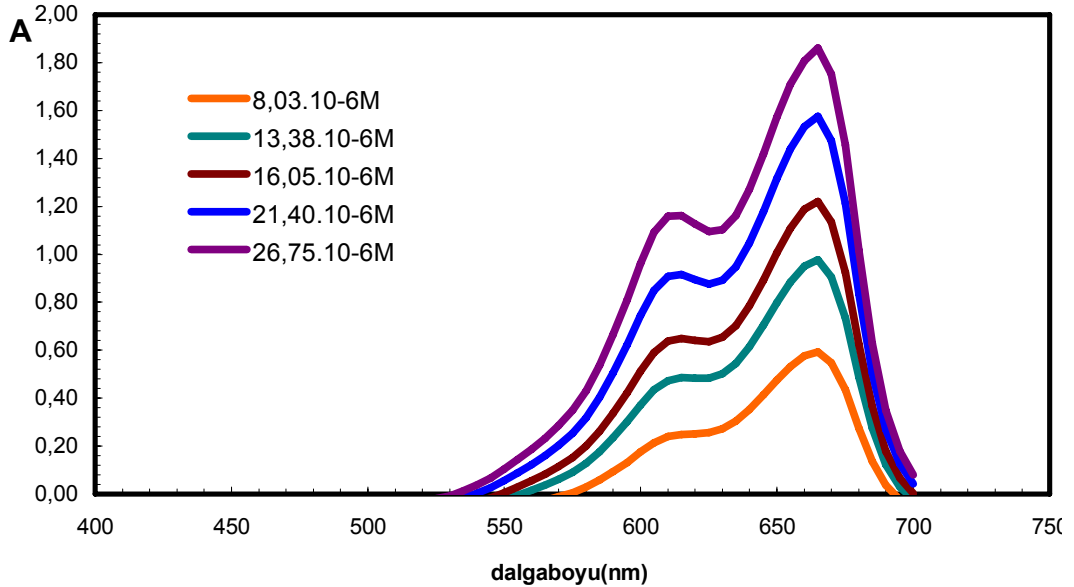
Atıksulardan boya giderimini adsorpsiyon yöntemi ile sağlamak için melamin formaldehit üre reçinesi sentezlendi. Melamin, üre ve formaldehit 1:1:3 mol oranında (12 g melamin, 6 g üre, 28 mL formaldehit) reaksiyon kabına konduktan sonra geri soğutucu altında $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'e kadar manyetik karıştırıcı yardımı ile homojen hale getirilerek ısıtıldı. Şeffaflaşan karışıma ısıtma işlemi devam ederken %10'luk NaOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Ortam bazikleşince beyaz renkli reçine oluştu. Sentezlenen reçineler reaksiyon bitiminde reaksiyon kabından alınarak önce asit, sonra baz ve son olarak distile su ile nötral yıkama suyu elde edilene kadar yıkandı. Daha sonra kurutulan ve öğütülen reçine elenerek istenen tanecik boyutuna getirildi ve deneylerde kullanıldı.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. Metilen Mavisinin Spektrofotometrik Tayini

8.1.1. Metilen Mavisinin Absorpsiyon Spektrumu

Metilen Mavisi sulu çözeltisinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu saptamak amacıyla, $5,35 \cdot 10^{-5} \text{M}$ stok çözeltisinden uygun seyreltmeler yapılarak hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları 400-800 nm dalga boyu aralığında çizildi. Bu amaçla 20 mL lik deney tüplerine $5,35 \cdot 10^{-5} \text{M}$ stok boya çözeltisinden sırasıyla 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8; 8,5; 9; 9,5; 10 mL konuldu. Her tüp distile su ile 10 mL' e tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin spektrumu referans suya karşı alındı. Bu spektrumlarda, 610 nm de bir omuz ve 665 nm de bir pik görüldü. Şekil 8.1.'de görüldüğü gibi farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin maksimum dalga boyu kaymamaktadır.



Şekil 8.1: Farklı Konsantrasyonlardaki Metilen Mavisinin Çözeltilerinin Spektrumu

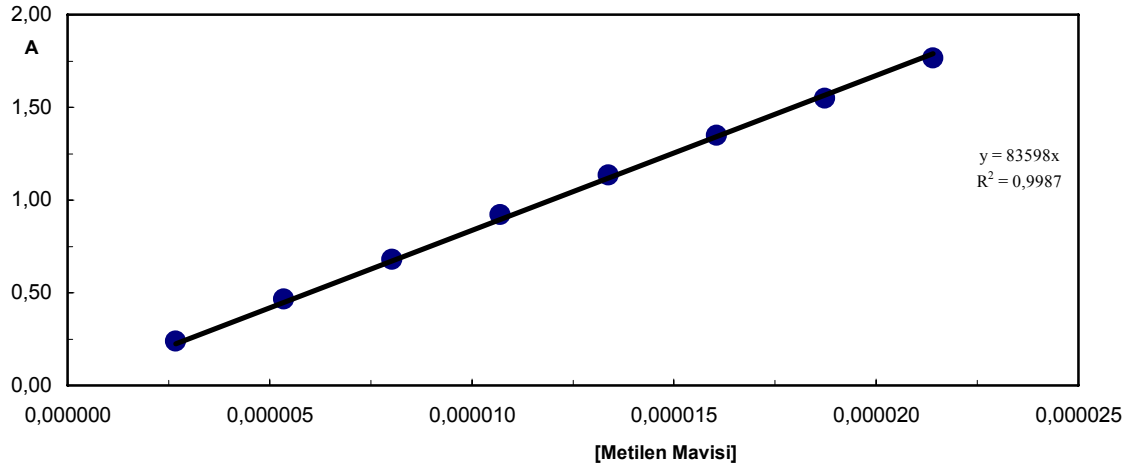
8.1.2. Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi

Bu amaçla 20 mL lik deney tüplerine $5,35 \cdot 10^{-5} \text{M}$ stok boya çözeltisinden sırasıyla 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8; 8,5; 9; 9,5; 10 mL konuldu. Her tüp distile su ile 10 mL' e tamamlandı. Referans olarak distile su kullanıldı. Metilen mavisi çözeltisinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalgaboyu olarak belirlenen 665 nm sabit dalgaboyunda hazırlanan çözeltilerin absorbansları okundu. (Tablo 8.1.) Boya konsantrasyonları ve absorbans değerleri arasında kalibrasyon grafiğı çizildi. Şekilde görüldüğü gibi elde edilen eğri bir doğru olup, denklemi aşağıda verilmiştir. Kalibrasyon doğrusunun eğiminden molar absorpsiyon katsayısı $83598 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($R^2=0,9987$) olarak bulunmuştur.

$$A_{665\text{nm}} = 83598 C_{\text{boya}} \quad (R^2=0,9987) \quad (8.1)$$

Tablo 8.1: Metilen Mavisi'nin farklı konsantrasyondaki çözeltilerinin 665 nm de A değerleri

Metilen Mavisi konsantrasyonu mol/L	Absorbans ($\lambda=665 \text{ nm}$)
0,00000268	0,239
0,00000535	0,465
0,00000803	0,681
0,00001070	0,922
0,00001338	1,134
0,00001605	1,349
0,00001873	1,550
0,00002140	1,764



Şekil 8.2: Metilen Mavis Kalibrasyon grafiği

Ancak Tablo 8.2.' de görüldüğü gibi literatür araştırmasında metilen mavis için farklı molar absorpsiyon katsayıları verildiği tespit edilmiştir.

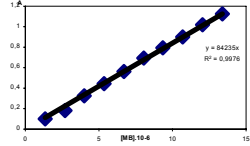
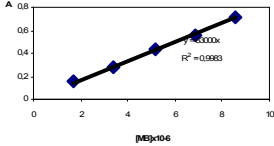
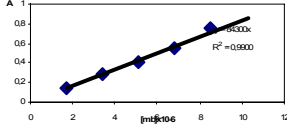
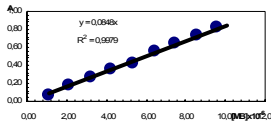
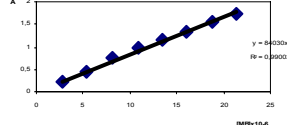
Tablo 8.2: Metilen mavisinin spektrofotometrik tayini için literatürde rastlanan molar absorpsiyon katsayıları

Dalgaboyu	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	Referans
665 nm	84000	[20]
666 nm	74014	[21]
664 nm	74028	[21]
665 nm	82000	[22]

Bu nedenle çalışmamızda kalibrasyon grafiği için yapılan deneme farklı konsantrasyon aralıklarında tekrarlanmış ve elde edilen değerler Tablo 8.3.'de gösterilmiştir. Bu deneylerden elde edilen değerlerin ortalaması $83994 M^{-1}cm^{-1}$ molar absorpsiyon katsayısı olarak alınmış ve deneylerde metilen mavisinin spektrofotometrik tayini için bu değer kullanılmıştır.

Bu değer adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere $0,2246L.mg^{-1}cm^{-1}$ 'e dönüştürülmüştür.

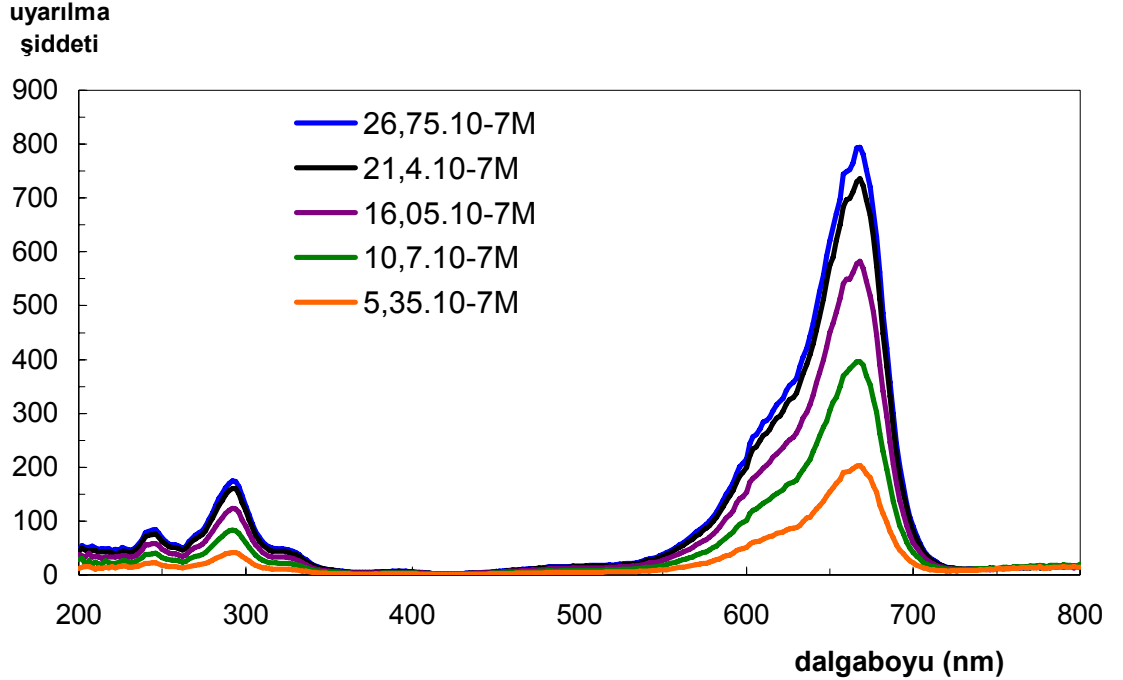
Tablo 8.3: Metilen Mavisi molar absorpsiyon katsayısının tespiti

Çözelti Derişimi aralığı (M)	ϵ ($\lambda=665$ nm)	R^2	Grafik
$1,34 \times 10^{-6}$ - $1,34 \cdot 10^{-5}$	84235	0,9977	
$3,42 \times 10^{-7}$ - $1,7 \times 10^{-6}$	83000	0,9983	
$1,71 \times 10^{-6}$ - $1,03 \times 10^{-5}$	84300	0,9953	
$1,07 \times 10^{-6}$ - $9,63 \times 10^{-6}$	84800	0,9979	
$2,68 \times 10^{-6}$ - $2,14 \times 10^{-5}$	84030	0,9902	
Ortalama $\epsilon = 83994$ M cm^{-1}			

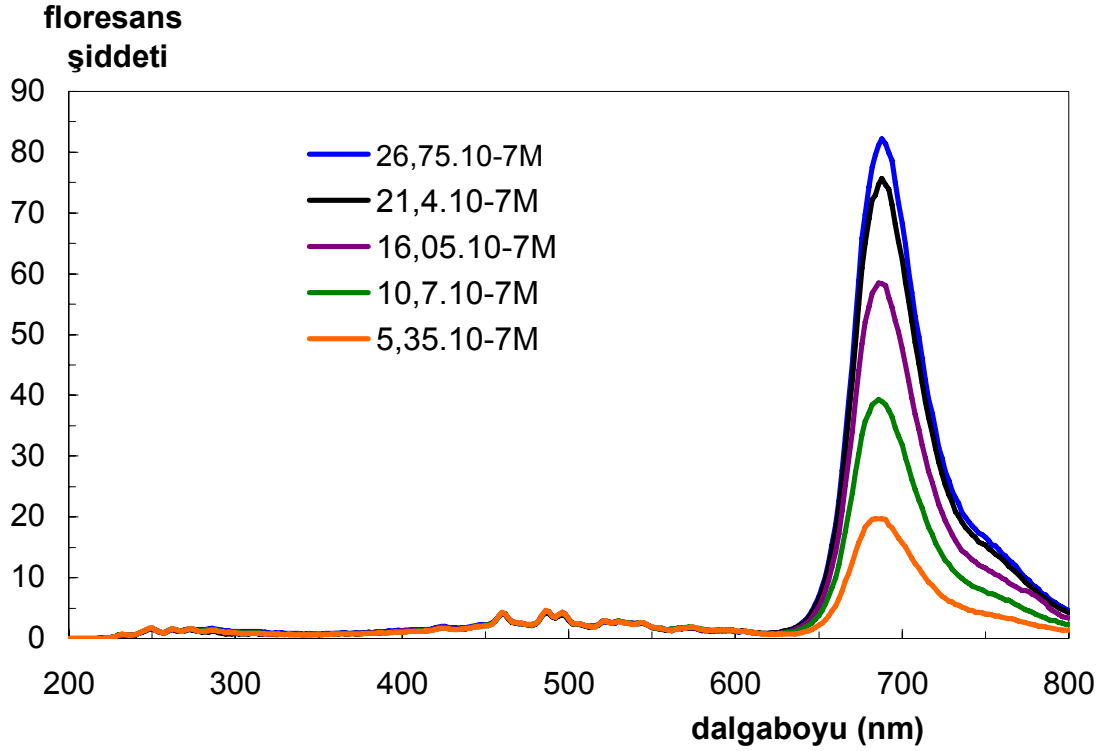
8.2. Metilen Mavisinin Florometrik Tayini

8.2.1. Metilen Mavisinin Emisyon ve Uyarılma Spektrumları

Yapılan literatür taramasında metilen mavisinin sulu çözeltilerdeki tayini için sadece spektrofotometrik yöntem kullanıldığı görülmüştür. Metilen mavisinin daha seyreltik çözeltilerinin analizi için alt tayin sınırı daha düşük yöntemler geliştirmek amacıyla deneyler yapılmış ve florometrik yöntemle alt tayin sınırının düşürülebileceği görülmüştür. Bunun için öncelikle maksimum emisyon veren dalgaboyu belirlendi. Metilen mavisinin $5,35 \cdot 10^{-7}$ - $26,75 \cdot 10^{-7}$ M konsantrasyon aralığında hazırlanmış sulu çözeltilerinin 200-800 nm dalgaboyları arasında uyarılma ve emisyon spektrumları üst üste alındı (Şekil 8.3, Şekil 8.4) e uyarılma dalgaboyu 668 nm, emisyon dalgaboyu 689 nm olarak belirlendi. Şekilden de görüldüğü gibi maksimum emisyonun yapıldığı dalga boyu konsantrasyonla değişmemektedir.



Şekil 8.3: Metilen Mavisinin Çözeltilerinin uyarılma spektrumu



Şekil 8.4: Metilen Mavisini Çözeltilerinin floresans spektrumu

8.2.2. Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması

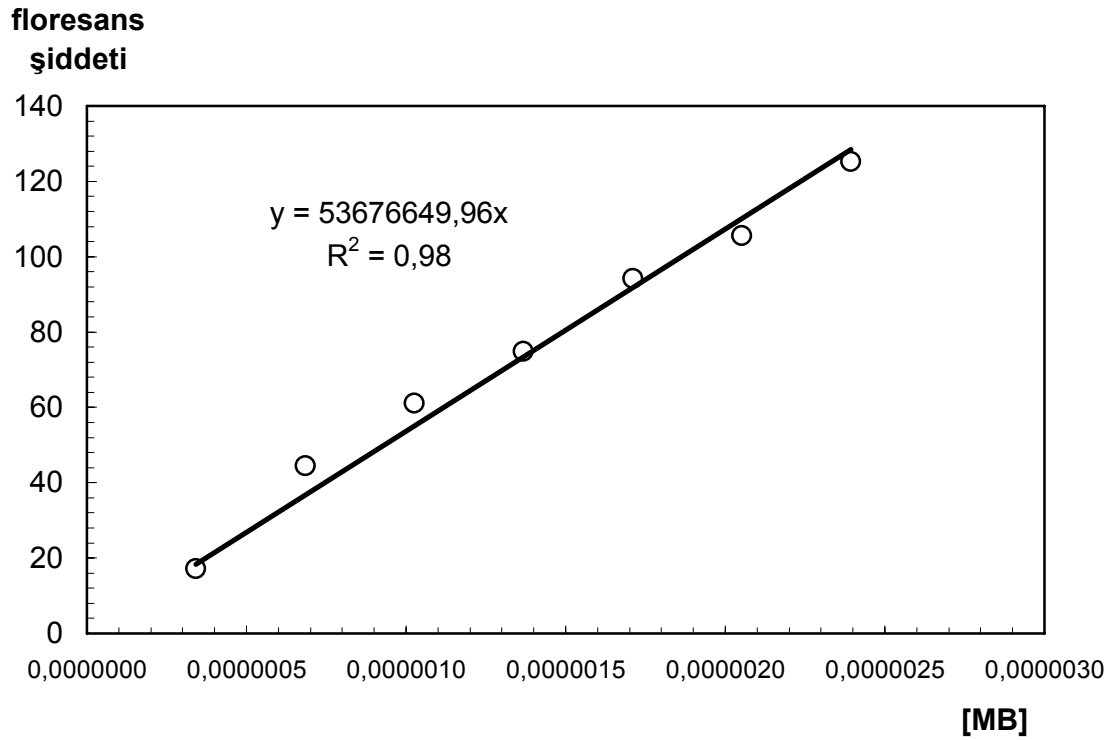
Sulu çözeltilerde metilen mavisinin florometrik tayini için kalibrasyon grafiği çizildi. Bunun için $5,35 \cdot 10^{-5}$ M olacak şekilde hazırlanan stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak $3,420 \cdot 10^{-7}$ - $2,736 \cdot 10^{-8}$ M konsantrasyon aralığında bir seri çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler 668 nm de uyarılıp, 689 nm dalgaboyunda emisyon şiddetleri ölçüldü (Tablo 8.4.). Elde edilen emisyon değerleri ve konsantrasyon arasında grafik çizildi. (Şekil 8.5.) Şekilde görüldüğü gibi elde edilen eğri bir doğru olup, denklemi aşağıda verilmiştir. Kalibrasyon doğrusunun eğiminden molar ekstinksiyon katsayısı $5,4 \cdot 10^7$ M⁻¹ olarak bulunmuştur.

$$y = 5,37 \cdot 10^7 C \quad R^2 = 0,98 \quad (8.2)$$

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere ekstinksiyon katsayısı $143,64 \text{ mgL}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e denk gelir.

Tablo 8.4: Metilen Mavisi Çözeltisinin emisyon değerleri (Ex=668 nm)

Çözelti Derişimi (M)	Floresans Şiddeti
$0,342 \cdot 10^{-6}$	17,218
$0,684 \cdot 10^{-6}$	44,510
$1,026 \cdot 10^{-6}$	61,084
$1,368 \cdot 10^{-6}$	74,837
$1,710 \cdot 10^{-6}$	94,240
$2,052 \cdot 10^{-6}$	104,259
$2,394 \cdot 10^{-6}$	116,259
$2,736 \cdot 10^{-5}$	126,146



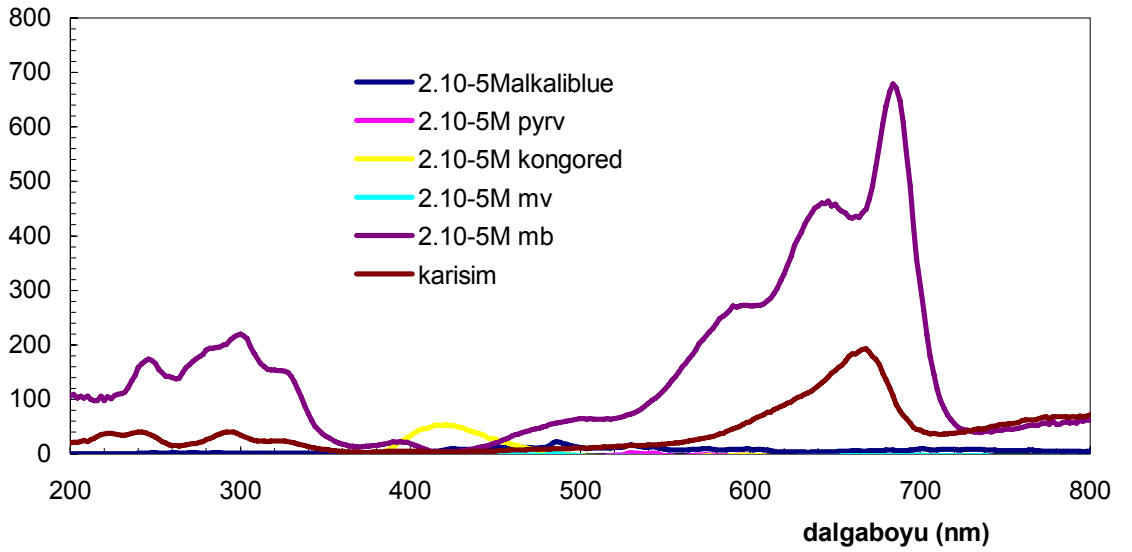
Şekil 8.5: Metilen Mavisi Çözeltisi Kalibrasyon Grafiği

8.2.3. Farklı Boya Karışımları İçinde Metilen Mavisi Çözeltisi Tayini

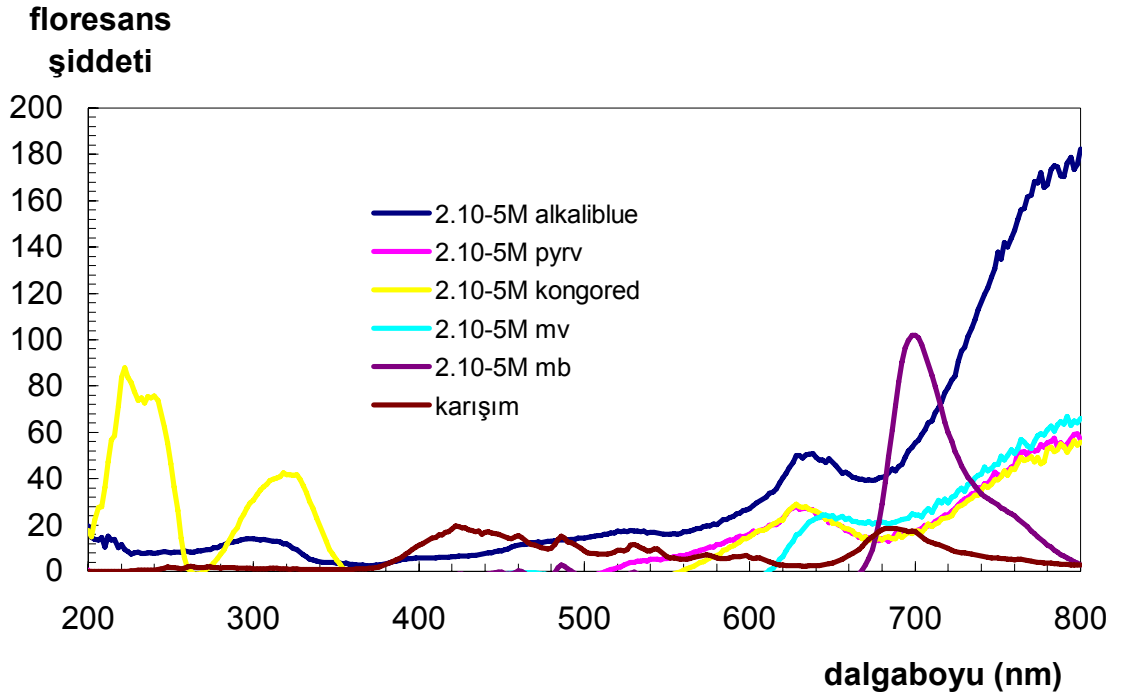
Metilen Mavisi çözeltisinin floresans özelliğe sahip bir boyarmadde olduğu yapılan deneylerle gözlemlendi. Bu özelliği nedeniyle metilen mavisi çözeltisini diğer boyarmaddelerle oluşturulmuş bir karışım içinde tayin etmek amaçlandı.

Congored ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$), Pyrocatechol violet ($C_{19}H_{11}SO_7$), Metil violet ($C_{24}H_{28}N_3Cl$), Alkali blue ($C_{37}H_{30}N_3O_4S$) ve Metilen mavisinin $1 \times 10^{-3}M$ konsantrasyonunda çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin ayrı ayrı alınan spektrumları, karışımın spektrumu ile karşılaştırılarak metilen mavisi çözeltisinin karışım içinde tayin edilmesi sağlandı. Şekil (8.6.,8.7.) Karışımında kullanılan boya çözeltilerinin konsantrasyonları birbirine eşit ve $2 \times 10^{-5}M$ dır.

uyarıma
şiddeti



Şekil 8.6: Boyaların ve boya karışımının uyarılma spektrumları



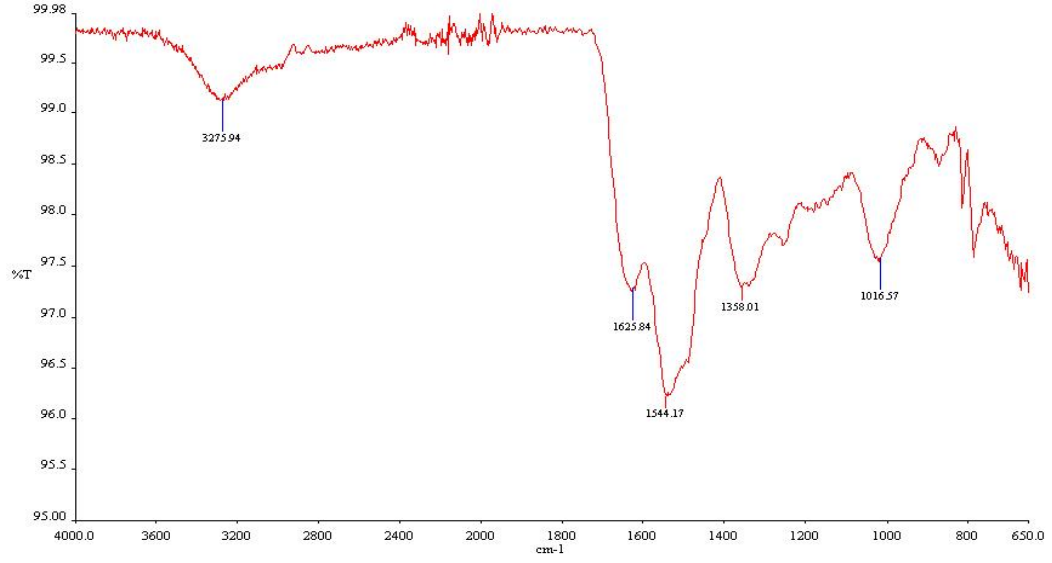
şekil 8.7: Boyaların ve boya karışımının emisyon spektrumları

şekil 8.6. ve 8.7. 'de görüldüğü gibi metilen mavisi çözeltilisinin ve karışımın uyarılma ve emisyon spektrumları karşılaştırıldığında metilen mavisi uyarılma dalgalıbyununun 668 nm'den, emisyon dalgalıbyununun ise 690 nm'den kaymadığı ancak uyarılma ve emisyon şiddetinde diğer boylarla olan etkileşim nedeniyle bir azalma olduğu gözlemlendi. Bu da metilen mavisi çözeltilisinin karışım içinde nitel olarak tayin edilebileceğini florometrik olarak gösterdi.

8.3. Metilen Mavisinin Melamin-Üre Reçinesi Üzerinde Adsorpsiyonunun incelenmesi

8.3.1. Kullanılan Reçinelerin Sentezlenmesi

Atık sulardan boya giderimini adsorpsiyon yöntemi ile sağlamak üzere Bölüm 7.3.4.' de anlatıldığı gibi hazırlanan melamin-üre-formaldehit reçinesi adsorban olarak kullanıldı. Sentezlenen reçine sırasıyla asit, baz ve distile su ile yıkanarak formaldehit fazlası uzaklaştırıldı. Daha sonra kurutulan ve öğütülen reçine elenerek istenen tanecik boyutuna getirildi. Etüvde kurutulan reçinelerin IR spektrumları alındı (şekil 8.8.). IR spektrumunda 3275.94 nm'de NH grubuna, 1625.84 nm de C=O grubuna ve 1358.01 nm de CN titreşimlerine ait pikler görülmektedir. Değişik zamanlarda yapılan reçinelerin alınan IR spektrumları aynı pikleri göstermiştir



Şekil 8.8: Sentezlenen Melamin Formaldehit Üre Reçinesinin IR Görüntüsü

8.3.2. Reçine Kapasitesinin Çalkalama (Batch) Yöntemi ile İncelenmesi

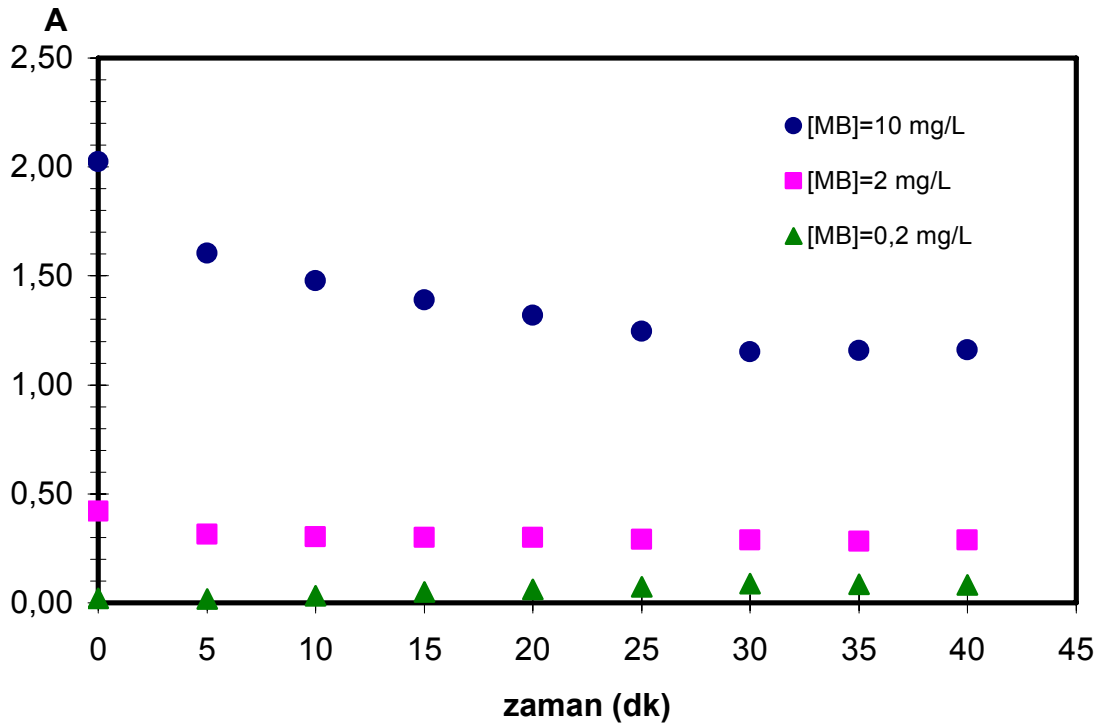
2-20 mg/L konsantrasyon aralığındaki boya çözeltileri hazırlanarak 665 nm’de absorpsiyon değerleri ölçüldü. 50 mL hacminde 10 ayrı erlene 16-18 mesh tanecik boyutunda olan melamin-üre reçinesinden 0.3’er g konduktan sonra üstlerine sırasıyla absorpsiyonları ölçülmüş olan 1,5-15 mg/L konsantrasyon aralığındaki boya çözeltilerinden 10 mL ilave edildi. Oda sıcaklığında 325 dk⁻¹ hızla 20 dakika çalkalandı. Çalkalama sonunda çözeltilerin absorpsiyon değerleri 665 nm’de tekrar ölçüldü. Başlangıç ve son ölçülen absorbans değerleri molar absorpsiyon katsayısına bölünerek metilen mavisi çözelti konsantrasyon değerleri elde edildi. Bu değerler Tablo 8.5’de verilmektedir.

Tablo 8.5: Metilen Mavisi Çözeltilisinin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Konsantrasyon Değerleri (0,3g reçine; çalkalama süresi 20 dak)

Başlangıç		Çözeltide Kalan		Adsorplanan
A ($\lambda=665$ nm)	C ₀ (mg/L)	A ($\lambda=665$ nm)	C _{denge} (mg/L)	C _{ads} (mg boya
0.333	1,478	0.109	0,484	0,994
0.700	3,107	0.373	1,656	1,451
1.032	4,581	0.504	2,237	2,344
1.405	6,236	0.757	3,360	2,876
1.730	7,679	0.92	4,083	3,596
1.990	8,833	1.178	5,229	3,604
2.185	9,698	1.371	6,085	3,613
2.541	11,28	1.724	7,652	3,628
2.784	12,36	1.967	8,731	3,629
2.937	13,04	2.119	9,405	3,635

8.3.3. Metilen Mavisinin Melamin Üre Reçinesi Üzerinde Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

0,2 mg/L, 2 mg/L, 10 mg/L konsantrasyonlarındaki metilen mavisi çözeltileri stok çözeltiden seyreltme ile hazırlandı. 0,2'şer g melamin-üre reçinesi üzerine metilen mavisi çözeltisi adsorpsiyonu 30 dakika boyunca takip edildi. Şekil 8.9.'de görüldüğü gibi reçine ile metilen mavisi temas süresi arttıkça absorbans azalmaktadır. Yani zamanla adsorpsiyon artmaktadır, reçine daha fazla miktarda boya adsorplamaktadır. Metilen mavisi çözeltilisinin daha düşük konsantrasyonlarında bu etki daha belirgin olduğu görüldü. Ancak 25 dakika sonunda ölçülen absorbans değeri sabitlendi bu da reçinenin adsorplayabileceği maksimum boya miktarını farklı konsantrasyonlardaki metilen mavisi çözeltileri için 25 dakika çalkalama süresi sonunda adsorplandığını gösterdi.



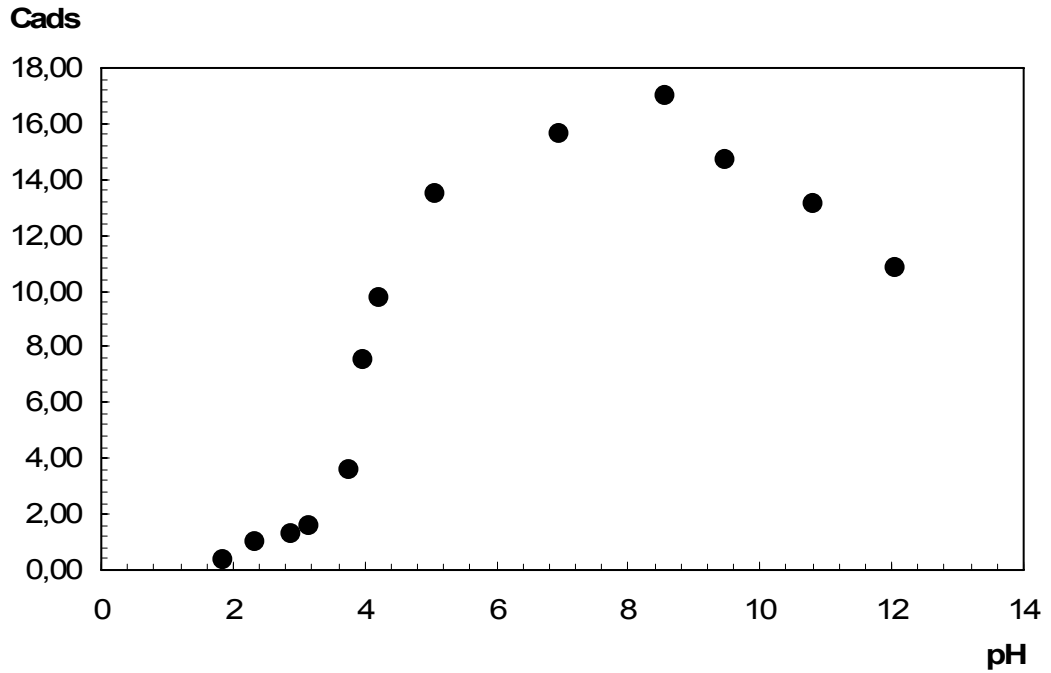
Şekil 8.9: Metilen Mavisi Çözeltisinin Reçine Üzerindeki Adsorpsiyonun Zamanla İncelenmesi

8.3.4. pH Etkisinin Çalkalama Yöntemi ile İncelenmesi

20 mg/L konsantrasyonundaki metilen mavisi stok çözeltisinden uygun seyreltmelerle pH ları 0-14 aralığında değişen 13 farklı metilen mavisi çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan boya çözeltileri iki bölüme ayrıldı. İlk bölüm absorpsiyonu direkt ölçülürken, diğer bölüm çözeltiler 50 mL erlenmeye 16-18 mesh tanecik büyüklüğünde 0,2 g melamin üre reçinesi ile oda sıcaklığında 325 dk^{-1} hızla 20 dakika çalkalandı. Çalkalama sonucu çözeltilerin absorpsiyonu 665 nm de tekrar ölçüldü. Başlangıç ve çalkalama sonrası ölçülen absorpsiyon farkından 0,2g reçinenin adsorplayabildiği boya miktarı ve 1g reçinenin adsorplayabileceği boya miktarı hesaplandı (Tablo 8.6.). Farklı pH lara karşılık adsorplanan boya miktarları arasında grafik çizildi (Şekil 8.10.).

Tablo 8.6: Metilen Mavisi Çözeltisi Adsorpsiyonu Üzerine pH Etkisi

Başlangıç		Çözeltide Kalan		Adsorplanan (mg boya/ g reçine)	% Adsorplanan	pH
A ($\lambda=665$ nm)	C (mg/L)	A ($\lambda=665$ nm)	C (mg/L)			
1,368	8,69	1,357	8,620	0,350	0,800	1,860
1,385	8,80	1,353	8,600	1,000	2,270	2,350
1,386	8,81	1,346	8,550	1,300	2,950	2,870
1,401	8,90	1,350	8,580	1,600	3,590	3,150
1,287	8,18	1,175	7,470	3,550	8,680	3,760
1,371	8,71	1,134	7,210	7,500	17,220	3,980
1,425	9,06	1,119	7,110	9,750	21,520	4,210
1,428	9,08	1,006	6,390	13,450	29,690	5,080
1,305	8,29	0,812	5,160	15,650	37,750	6,950
1,384	8,80	0,850	5,400	17,000	38,630	8,550
1,320	8,39	0,857	5,450	14,700	35,040	9,480
1,289	8,19	0,875	5,560	13,150	32,110	10,820
1,273	8,09	0,932	5,920	10,850	26,820	12,050



Şekil 8.10: Metilen Mavisi Çözeltisinin 1g Melamin Formaldehit Üre reçinesinde adsorpsiyonun pH la değişimi

8.3.5. Tane Boyutu Etkisinin Çalkalama Yöntemi ile İncelenmesi

50 mL'lik 4 farklı erlene 16 ile 70 mesh arasında değişen dört farklı partikül büyüklüğünde 0,2g melamin-üre reçinesi konulduktan sonra üzerlerine 2 mg/L lik stok metilen mavisi çözeltisinden 10 mL ilave edildi. Çalkalama işlemi 325dk^{-1} hızla 20 dakika boyunca uygulandı. Çalkalama sonunda boya çözeltilerinin absorbans değerleri, metilen mavisi çözeltisi için maksimum absorbans verdiği dalgaboyu olan 665 nm de okundu. Tablo 8.7'deki değerlerin gösterdiği üzere tanecik boyutunun azalmasıyla absorbans azalmakta, dolayısıyla reçinenin adsorpladığı boya miktarı artmaktadır.

Tablo 8.7: Melamin Formaldehit Üre Reçinesi Tanecik Boyutunun Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Tanecik Boyutu (mesh)	A ($\lambda=665\text{ nm}$)	% Adsorpsiyon
16-18	0.113	67.15
18-30	0.065	81.10
30-35	0.052	84.88
35-70	0.041	88.08

8.3.6. Adsorpsiyon İzotermi

8.3.6.1. Langmuir İzotermi

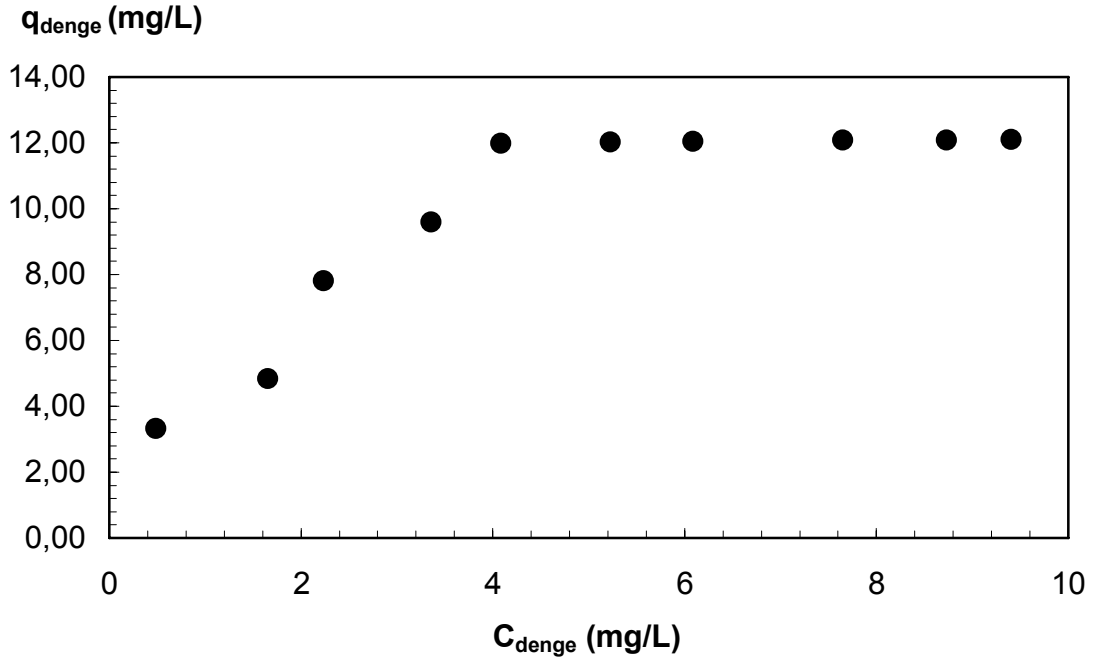
Adsorpsiyon proseslerinin tasarımında ve analizinde adsorpsiyon dengesini anlamak oldukça önemlidir. Adsorpsiyon eğrilerini oluşturmak amacıyla 20 mg/L olarak hazırlanan stok metilen mavisi çözeltisinden uygun seyreltmelerle 1,5-15 mg/L aralığında değişen 10 farklı konsantrasyonda boya çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan boya çözeltilerinin absorbansları metilen mavisinin maksimum absorbans verdiği dalgaboyu olan 665 nm de ölçüldü ve molar adsorpsiyon katsayısına absorbans değerleri bölünerek konsantrasyon değerleri hesaplandı.(Tablo 8.8.) 50 mL hacminde 10 ayrı erlene 16-18 mesh tanecik boyutunda olan melamin üre reçinesinden 0,3g konduktan sonra üstlerine sırasıyla hazırlanan boya

çözeltilerinden 10 mL ilave edildi. Oda sıcaklığında 325 dk⁻¹ hızla 20 dakika çalkalandı. Başlangıç ve çalkalama sonrası ölçülen absorbanslar arasındaki farktan önce 0,3g reçinede tutulan metilen mavisi çözeltisi miktarı daha sonra 1g reçinenin adsorplayabileceği metilen mavisi çözeltisi miktarı hesaplandı.(Tablo 8.8)

Tablo 8.8: Çalkalama yöntemine göre 1g reçinede adsorplanan metilen mavisi miktarının boya konsantrasyonu ile değişimi

Başlangıç		Çözeltide Kalan		Adsorplanan mg/L boya / g reçine(q denge)
A (λ=665 nm)	C ₀ (mg/L)	A (λ=665 nm)	C _{denge} (mg/L)	
0.333	1,478	0.109	0,484	3,313
0.700	3,107	0.373	1,656	4,837
1.032	4,581	0.504	2,237	7,813
1.405	6,236	0.757	3,360	9,587
1.730	7,679	0.920	4,083	11,987
1.990	8,833	1.178	5,229	12,013
2.185	9,698	1.371	6,085	12,043
2.541	11,278	1.724	7,652	12,086
2.784	12,357	1.967	8,731	12,087
2.937	13,036	2.119	9,405	12,103

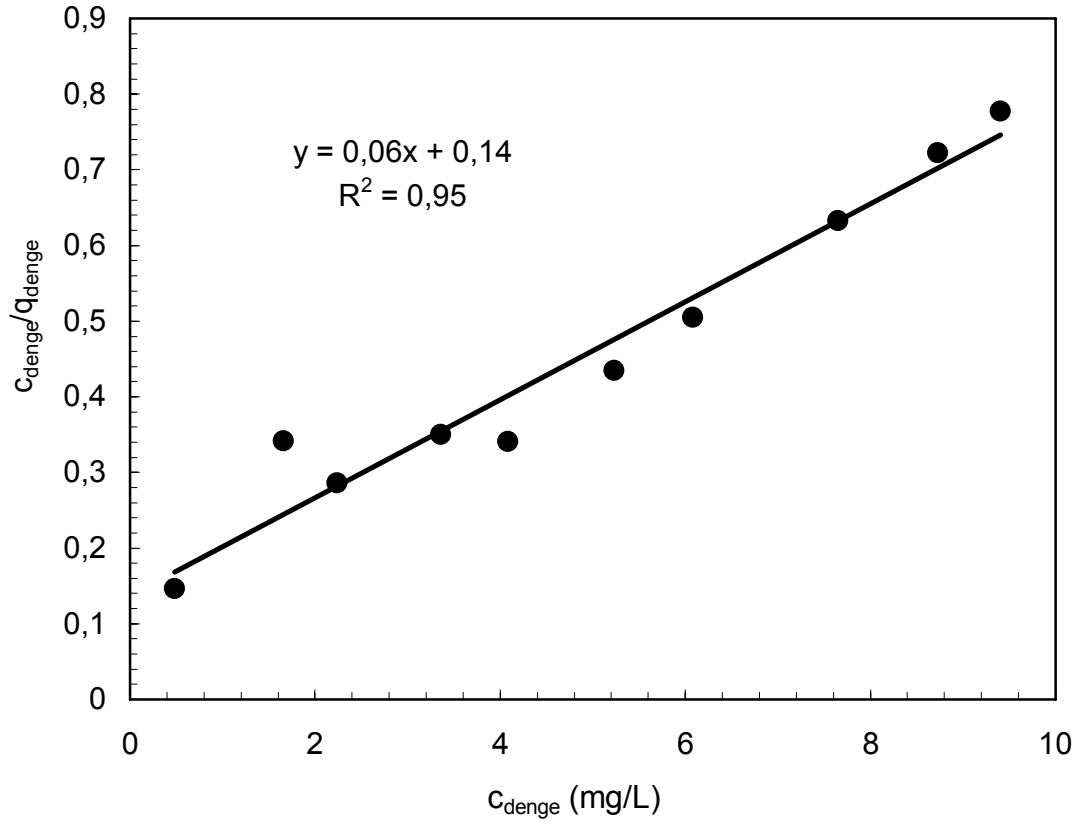
Adsorplanan metilen mavisi miktarının konsantrasyonla değişimini gösteren Tablo 8.8. yardımıyla c_{denge} ve q_{denge} değerleri bulundu. Bu değerler adsorpsiyon denge eğrisini çizmek için kullanıldı (Şekil 8.11.).



Şekil 8.11: Metilen Mavisi Çözeltisinin Melamin Formaldehit Üre reçinesi üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen adsorpsiyon denge eğrisi

Eğride görüldüğü gibi adsorban belirli bir adsorbat konsantrasyonundan sonra dengeye ulaştığından Langmuir İzotermi denenmelidir.

Deneysel olarak bulunan c_{denge} ve q_{denge} değerleri ile Doğrusallaştırılmış Langmuir İzotermi oluşturuldu (Şekil 8.12) ve c_{denge}/q_{denge} değerleri c_{denge} ' nin fonksiyonu olarak hesaplandı.



Şekil 8.12: Doğrusallaştırılmış Langmuir İzotermi

Şekil 8.12.'de verilen doğru denkleminde $R^2=0.95$ olarak hesaplandı. Bu durumda Langmuir Modeli sabitlerinin kullanılması ile deneysel C_{denge} değerlerinden hesaplanan q_{denge} değerleri ile deneysel olarak bulunan q_{denge} değerleri %95 oranında paralellik gösterdiği bulundu. Başka bir anlamda uygulanan adsorpsiyon şartları altında elde edilen adsorpsiyon izotermine Langmuir İzoterm Modeli ile ifade edilebileceği sonucuna ulaşıldı.

Burada 0.95 korelasyonla

$$\frac{C_{denge}}{q_{denge}} = 0.06C_{denge} + 0.14 \text{ doğru denklemi bulundu.} \quad (8.3)$$

Eğimin Tersini

$$Q_{max} = 1/0.06 = 16,66 \text{ mg/g reçine} \quad (8.4)$$

Kayımın Tersini

$$x \text{ eğim (Adsorpsiyon Şiddet Faktörü)} = (1/0.14) \times 0.06 = 0.429 \text{ L/mg} \quad (8.5)$$

Adsorpsiyon Denklemi:

$$q_{\text{denge}} = 7.151 C_{\text{denge}} / (1 + 0.429 C_{\text{denge}}) \quad (8.6)$$

olarak hesaplandı

8.3.6.2. Freundlich İzotermi

Freundlich İzotermi oluşturmak amacıyla tablo 9.8. deki deneysel C_{denge} ve q_{denge} değerlerin logaritması alındı. (Tablo 8.9.)

Tablo 8.9: 1g melamin formaldehit üre reçinesinin adsorplayabildiği boya miktarının logaritmik değerleri

C_{denge} (mg/L)	q_{denge}	$\log C_{\text{denge}}$	$\log q_{\text{denge}}$
0,484	3,313	-0,315	0,529
1,656	4,837	0,219	0,685
2,237	7,813	0,349	0,893
3,360	9,587	0,526	0,982
4,083	11,99	0,610	1,079
5,229	12,01	0,718	1,080
6,085	12,04	0,784	1,081
7,652	12,09	0,883	1,082
8,731	12,09	0,941	1,082
9,405	12,10	0,973	1,083

Tablo 8.9.'dan elde edilen veriler kullanılarak $\log C_{\text{denge}}$ - $\log q_{\text{denge}}$ arasındaki grafik çizildi. Eğrinin eğilim çizgisinin denkleminde $R^2 = 0,90$ olarak bulundu.

Burada 0,90 korelasyonla ;

Doğru Denklemi:

$$\log q_{\text{denge}} = 0,47 \log c_{\text{denge}} + 0,69 \quad (8.7)$$

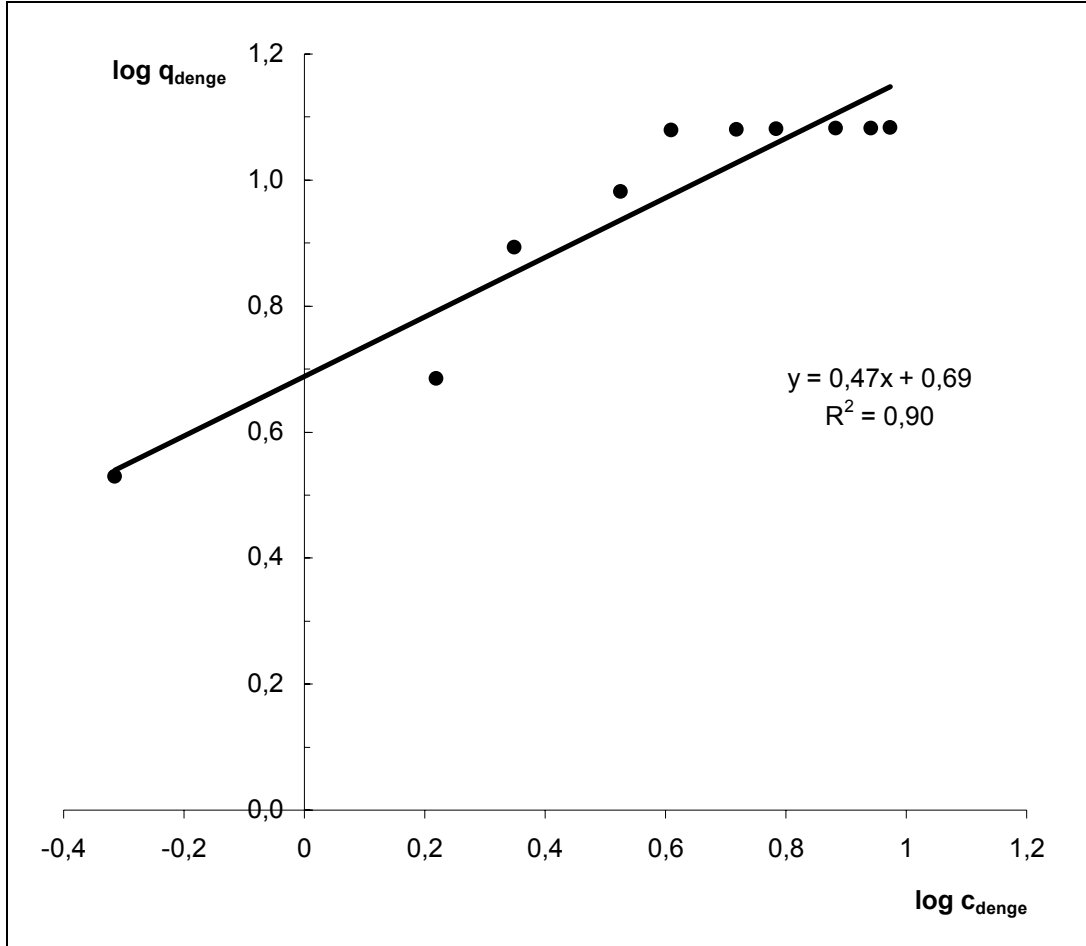
$$1/n = 0,47 ; n = 2,128$$

$$K = \text{Antilog}(\log K) = \text{Antilog}(\log K) = \text{Antilog}(0.69) = 4,898 \quad (8.8)$$

Freundlich İzotermine uygunluk gösterir.

İzoterm Denklemi;

$$q_{\text{denge}} = 4,898x c_{\text{denge}}^{0.47} \quad \text{olarak bulunur.} \quad (8.9)$$



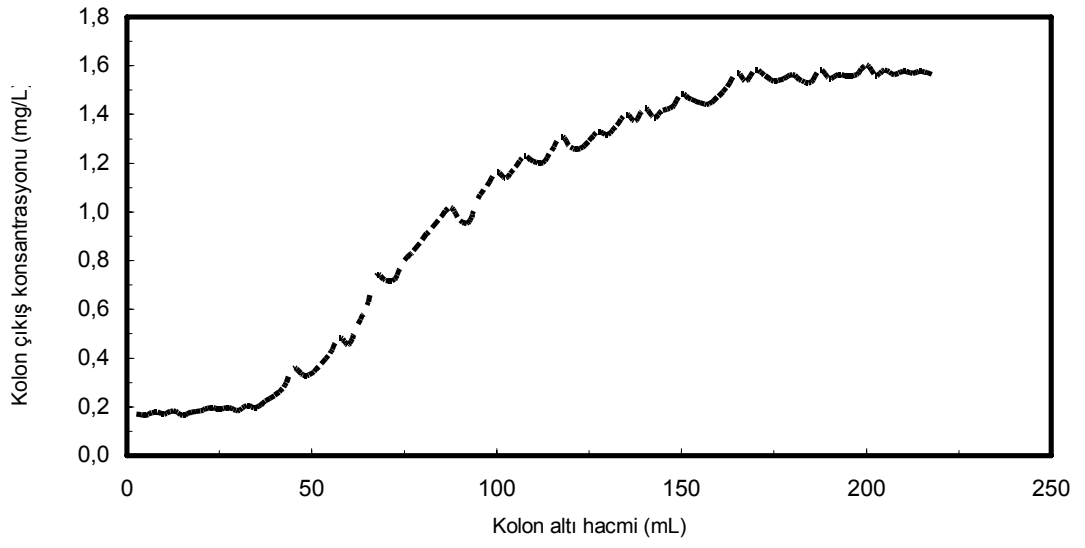
Şekil 8.13: Doğrusallaştırılmış Freundlich İzotermi

8.3.7. Melamin Formaldehit Üre Reçinesinin Kapasitesinin Kolon Yöntemi İle İncelenmesi

Kolon yöntemi ile reçine kapasitesinin belirlenmesinde 50cm'lik büret kolon olarak kullanıldı. Asitle yıkanmış cam pamuğu üzerine 16-18 mesh tanecik boyutundaki 1,5g melamin formaldehit üre reçinesi saf su yardımı ile kolona dolduruldu. Reçine doldurulduktan sonra kolon yüksekliği 3cm olarak belirlendi. Kolondaki saf su geri alındıktan sonra 2 mg/L lik metilen mavisi çözeltisi 1 mL/dak hızla kolondan geçirildi ve 2,5 mL lik fraksiyonlar halinde deney tüplerinde toplandı. Toplanan çözeltilerin absorpsiyonu maksimum dalga boyu olan 665 nm de ölçüldü.(Tablo 8.10.) Absorpsiyon katsayısı yardımıyla çözelti konsantrasyonları mg/L olarak hesaplandı. Kolon altı hacmi ve kolon çıkış konsantrasyonu arasında grafik çizildi.

Tablo 8.10: 665 nm de başlangıç absorbansı 0.331 olan metilen mavisi çözeltisinin 1 mL/dakika hızla kolondan geçirilirken toplanan fraksiyonlardaki absorban değerleri

Kolon altı hacmi (mL)	A ($\lambda=665$ nm)	Kolon altı hacmi (mL)	A ($\lambda=665$ nm)
5	0.026	110	0.19
10	0.027	115	0.197
15	0.026	120	0.199
20	0.029	125	0.203
25	0.03	130	0.207
30	0.029	135	0.220
35	0.031	140	0.224
40	0.039	145	0.223
45	0.056	150	0.233
50	0.053	155	0.228
55	0.066	160	0.232
60	0.072	165	0.247
65	0.097	170	0.249
70	0.113	175	0.242
75	0.126	180	0.246
80	0.139	185	0.241
85	0.154	190	0.243
90	0.152	195	0.245
95	0.166	200	0.252
100	0.183	205	0.249
105	0.186	210	0.248
	0.19	215	0.248



Şekil 8.14: Kolon yöntemi ile adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için konsantrasyon- Kolon altı Hacmi Grafiği

Tablo 8.11: Kolon Kapasitenin Şekil 8.14’ deki alanın hesaplanmasıyla bulunması

V (mL)	A ($\lambda=665$ nm)	C(mg/L)	2,5*(C1+C2)/2	V (mL)	A ($\lambda=665$ nm)	C(mg/L)	2,5*(C1+C2)/2
5,0	0,026	0,165	0,429	110,0	0,193	1,227	3,044
10,0	0,027	0,172	0,445	115,0	0,197	1,252	3,202
15,0	0,026	0,165	0,429	120,0	0,199	1,265	3,155
20,0	0,029	0,184	0,477	125,0	0,203	1,291	3,274
25,0	0,03	0,191	0,485	130,0	0,207	1,316	3,338
30,0	0,029	0,184	0,485	135,0	0,220	1,399	3,465
35,0	0,031	0,197	0,524	140,0	0,224	1,424	3,512
40,0	0,039	0,248	0,660	145,0	0,223	1,418	3,560
45,0	0,044	0,280	0,795	150,0	0,233	1,481	3,679
50,0	0,052	0,331	0,834	155	0,228	1,449	3,616
55,0	0,059	0,375	0,993	160	0,232	1,475	3,735
60,0	0,076	0,483	1,176	165	0,247	1,570	3,886
65,0	0,085	0,540	1,446	170,0	0,249	1,583	3,926
70,0	0,116	0,737	1,820	175,0	0,242	1,538	3,854
75,0	0,114	0,725	1,907	180,0	0,246	1,564	3,878
80,0	0,132	0,839	2,153	185,0	0,241	1,532	3,894
85,0	0,147	0,935	2,392	190,0	0,243	1,545	3,886
90,0	0,160	1,017	2,479	195,0	0,245	1,558	3,902
95,0	0,151	0,960	2,520	200,0	0,252	1,602	3,949
100,0	0,174	1,106	2,837	205,0	0,249	1,583	3,934
105,0	0,179	1,138	2,901	210,0	0,248	1,577	3,934

Eğri ile x eksenini arasında kalan alan :**218,030**

Tüm dikdörtgenin alanı: **340,150**

SONUÇ: 122,120Eğri ile y eksenini arasında kalan alan

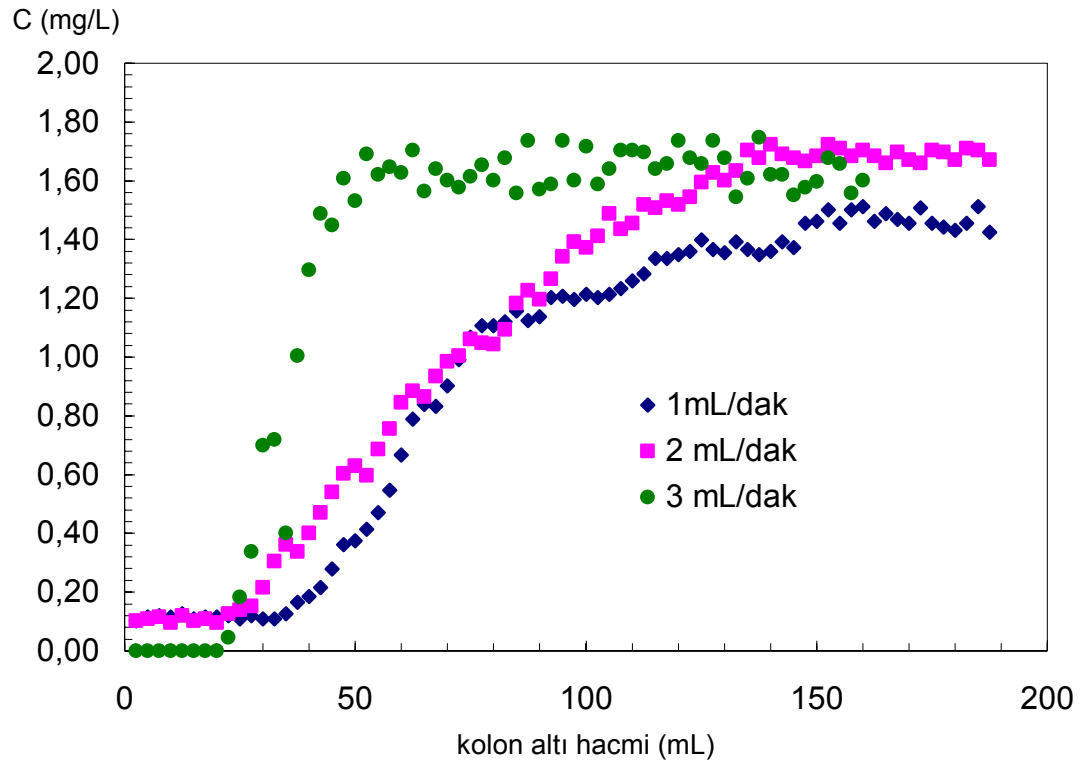
Reçine Kapasitesi: $122,120 / 1,5 = 81,410 \text{ mg/g}$

8.3.7.1. Kolon Akış Hızının Reçine Üzerinde Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

50 cm' lik bürete asitle yıkanmış bir parça cam pamuğu konulduktan sonra 16-18 mesh arası partikül büyüklüğünde olan melamin-formaldehit-üre reçinesinden 1,5g tartılarak 30 ml saf su ile birlikte kolona dolduruldu. Reçine, kolonda 3cm yüksekliğe denk geldi. Kolondaki 30 ml saf suyu geri alındıktan sonra 2 mg/L lik boya çözeltisi oda sıcaklığında 1 ml/dak, 2 mL/dak ve 3 mL/dak hızla kolondan geçirildi ve deney tüplerine 2,5 ml lik fraksiyonlar halinde toplandı. Deney tüplerindeki bu fraksiyonların absorpsiyonu maksimum dalga boyu olan 665 nm de ölçüldü. Tablo 8.12' de görüldüğü gibi absorpsiyon katsayısı yardımıyla çözeltilerin konsantrasyonu mg/L olarak hesaplandı. Kolon çıkış süresine karşı, absorbans ve kolon çıkış konsantrasyonu arasında grafikler çizildi. Elde edilen eğriler şekil 8.15.'de görülmektedir.

Tablo 8.12: Başlangıç absorbanı 0, 322 olan çözeltinin 1 mL/dak, 2 mL/dak ve 3 mL/dak hızla kolondan geçtikten sonraki absorban ve konsantrasyon değerleri

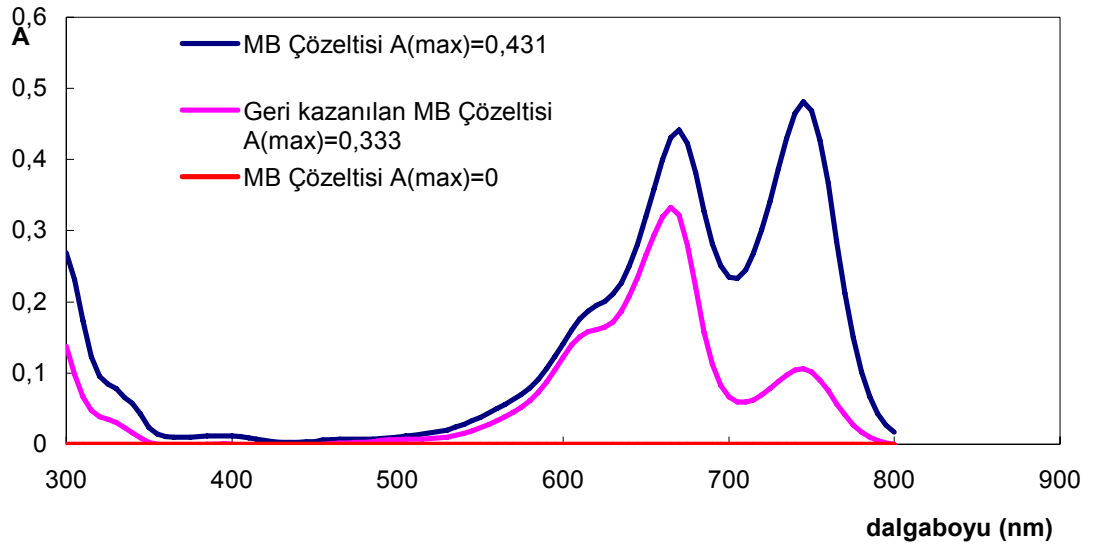
Zaman (dakika)	akış hızı: 1 mL/dak)		akış hızı: 2 mL/dak		akış hızı: 3 mL/dak	
	A	C mg/L	A	C mg/L	A	C mg/L
5,0	0,018	0,110	0,017	0,110	0,000	0,000
10,0	0,018	0,110	0,015	0,100	0,000	0,000
15,0	0,017	0,110	0,016	0,100	0,002	0,000
20,0	0,018	0,110	0,015	0,100	0,000	0,000
25,0	0,017	0,110	0,022	0,140	0,029	0,184
30,0	0,017	0,110	0,034	0,220	0,110	0,699
35,0	0,020	0,130	0,057	0,360	0,063	0,401
40,0	0,029	0,180	0,063	0,400	0,204	1,297
45,0	0,044	0,280	0,085	0,540	0,228	1,449
50,0	0,059	0,380	0,099	0,630	0,241	1,532
55,0	0,074	0,470	0,108	0,690	0,255	1,621
60,0	0,105	0,670	0,133	0,850	0,256	1,627
65,0	0,132	0,840	0,136	0,860	0,246	1,564
70,0	0,142	0,900	0,155	0,990	0,252	1,602
75,0	0,168	1,070	0,167	1,060	0,254	1,615
80,0	0,174	1,110	0,164	1,040	0,252	1,602
85,0	0,182	1,160	0,186	1,180	0,245	1,558
90,0	0,179	1,140	0,188	1,200	0,247	1,570
95,0	0,190	1,210	0,211	1,340	0,273	1,736
100,0	0,191	1,210	0,216	1,370	0,270	1,716
105,0	0,191	1,210	0,234	1,490	0,258	1,640
110,0	0,198	1,260	0,229	1,460	0,268	1,704
115,0	0,210	1,340	0,237	1,510	0,258	1,640
120,0	0,212	1,350	0,239	1,520	0,273	1,736
125,0	0,220	1,400	0,251	1,600	0,261	1,659
130,0	0,213	1,350	0,252	1,600	0,264	1,678
135,0	0,215	1,370	0,268	1,700	0,253	1,608
140,0	0,214	1,360	0,271	1,720	0,255	1,621
145,0	0,216	1,370	0,264	1,680	0,244	1,551
150,0	0,230	1,460	0,265	1,680	0,251	1,596
155,0	0,229	1,460	0,269	1,710	0,261	1,659
160,0	0,238	1,510	0,268	1,700	0,275	1,602
165,0	0,234	1,490	0,261	1,660	0,275	1,602
170,0	0,229	1,460	0,263	1,670	0,275	1,602
175,0	0,229	1,460	0,268	1,700	0,275	1,602
180,0	0,225	1,430	0,263	1,670	0,275	1,602
185,0	0,238	1,510	0,268	1,700	0,275	1,602



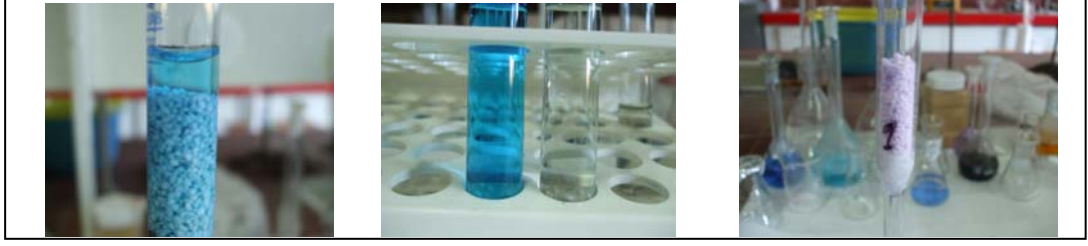
Şekil 8.15: Kolon Yöntemi ile Kapasite Tayini için Konsantrasyon-Zaman Grafiği

8.4. Metilen Mavisinin Melamin-Üre Reçinesi Üzerinde Geri Kazanımının İncelenmesi

Metilen Mavisi çözeltisinin geri kazanımını incelemek için 3 cm yüksekliğinde kolon hazırlandı. Absorbansı 665 nm’de 0,431 olan metilen mavisi çözeltisi kolondan 1 mL/dak hızla geçirildi. Kolon altından alınan çözeltinin absorbansı 0 olarak okundu. Aradaki farkın molar absorpsiyon katsayısı olan 0,2246’ya bölünmesiyle kolon tarafından adsorplanan madde konsantrasyonu 1,92 mg/L olarak hesaplandı. Adsorplanan metilen mavisini geri kazanımı için 10 mL 3M lık HCl çözeltisi kolondan geçirildi. Geri kazanılan metilen mavisi çözeltisi absorbansı 665 nm’de 0,333 olarak okundu. Bu değer yukarıda belirtilen molar absorpsiyon katsayısına bölünmesiyle geri kazanılan metilen mavisi konsantrasyonu 1,48 mg/L olarak hesaplandı. Aradaki farktan yararlanarak reçinenin geri kazanım yüzdesi %77 olarak belirlendi. Spektrumu alınan tüm çözeltilerin pH’ı aynı aralıktadır.



Şekil 8.16: Metilen Mavisi çözeltisi+ HCl geri kazanım spektrumu

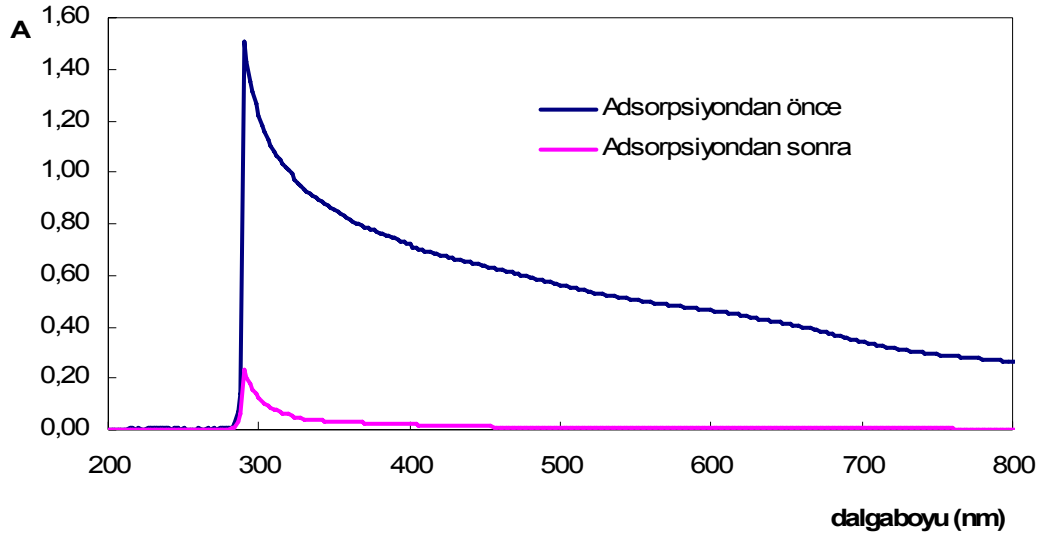


Şekil 8.17: Metilen Mavisi'nin kolonda tutulmuş ve geri kazanılmış durumu

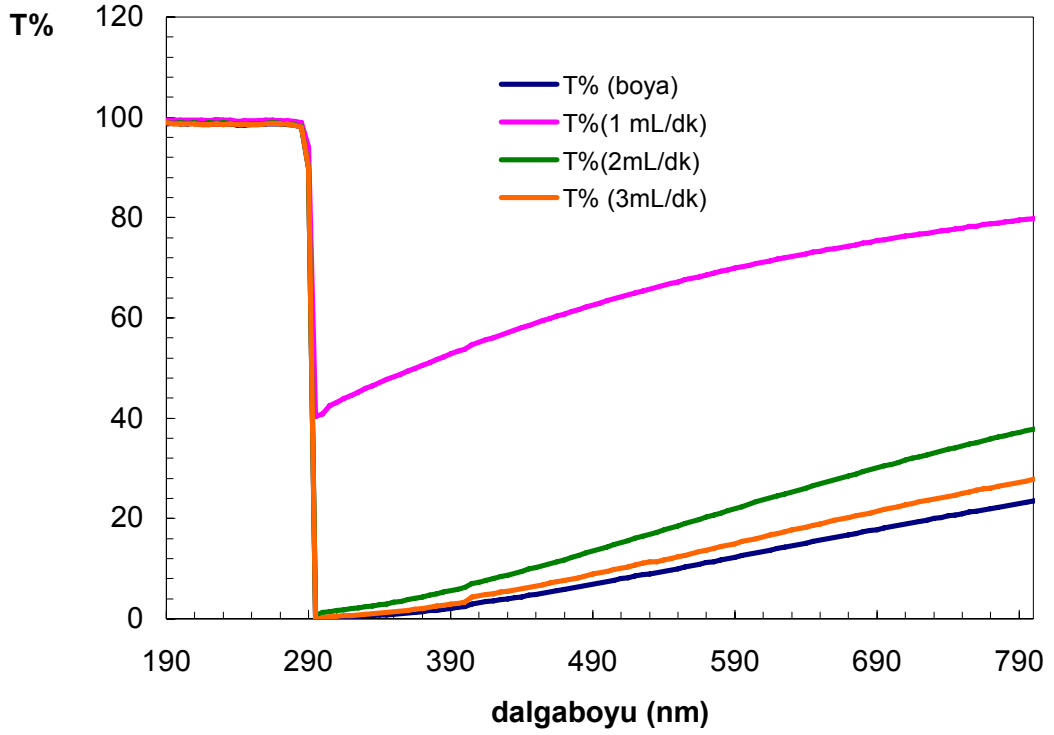
8.5. Sonuçların Gerçek Deri Atıksuyu Örneğinde Uygulanması

8.5.1. Gerçek Deri Atıksuyu Örneğinden Boya Giderilmesi

Deri atıksuyu örneğinden boya gidermek amacıyla iki farklı deri atıksuyu örneği kullanıldı. Fabrikadan alınan atıksu örneğini hiçbir işlem uygulanmadan 1,5g melamin formaldehit üre reçinesi ile doldurulmuş 3 cm yüksekliğindeki kolondan 0,5 mL/dak geçirildi. Kolondan geçirilmeden önce ve sonra deri atıksuyunun 200-800 nm arasında spektrumu alındı. (Şekil 8.18.) Kolondan geçtikten sonra atıksuyun 290 nm de ölçülen absorbans değerinde %84,7, 500 nm'de ölçülen absorbans değerinde % 98,5 azalış olduğu görüldü. Aynı örneğin kolondan farklı hızlarda geçirildikten sonra geçirgenlik spektrumları alındı (Şekil 8.19; Tablo 8.13) .



Şekil 8.18: Fabrikadan alınan deri atıksu numunesinin arıtılmadan önceki ve sonraki spektrumu



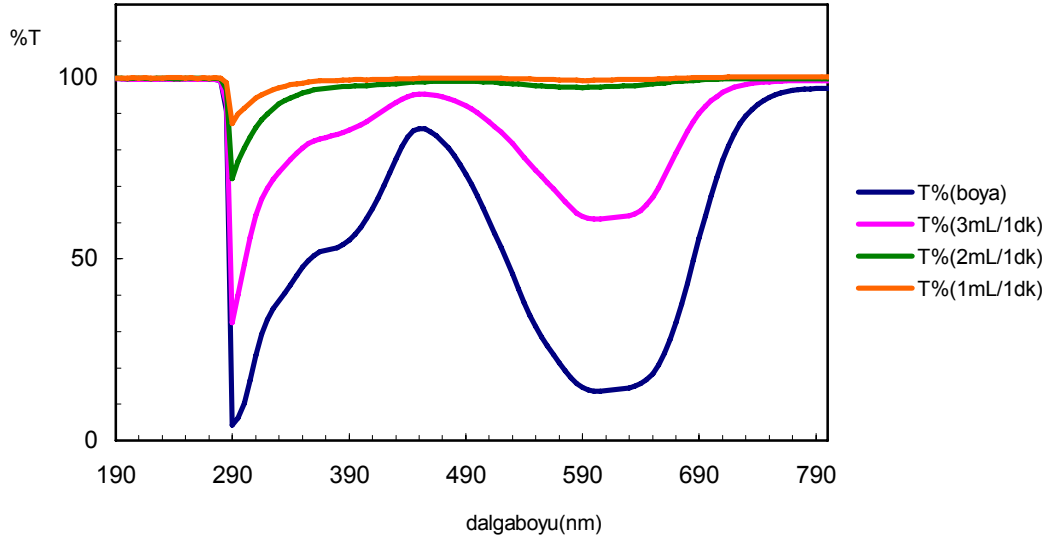
Şekil 8.19: Fabrikadan alınan deri atıksu numunesi geçirgenlik spektrumu

Tablo 8.13: Fabrikadan alınan deri atıksuyu örneğindeki geçirgenlik yüzdeleri

Adsorpsiyon Yöntemi		Arıtımdan önceki suyun %T		Arıtımdan sonraki suyun %T	
		290 nm	600 nm	290 nm	600 nm
1mL/dakika kolon	hızla	0,1	12,9	49,3	70,5
2mL/dakika kolon	hızla	0,1	12,9	0,3	22,8
3mL/dakika kolon	hızla	0,1	12,9	1,3	15,7

Diğer atıksu örneği laboratuvar koşulları altında fabrikadan alınan deri boyama reçetesine uygun olarak deri boyama sonucu elde edildi. Aynı şekilde hiçbir işlem uygulanmadan 1,5 g melamin formaldehit üre reçinesi ile doldurulmuş olan 3 cm

yüksekliğindeki kolondan geçirildi. Arıtılmadan önce ve sonraki boya atıksularının 190-900 nm arasında geçirgenlik spektrumları alındı (Şekil 8.20, tablo 8.14).



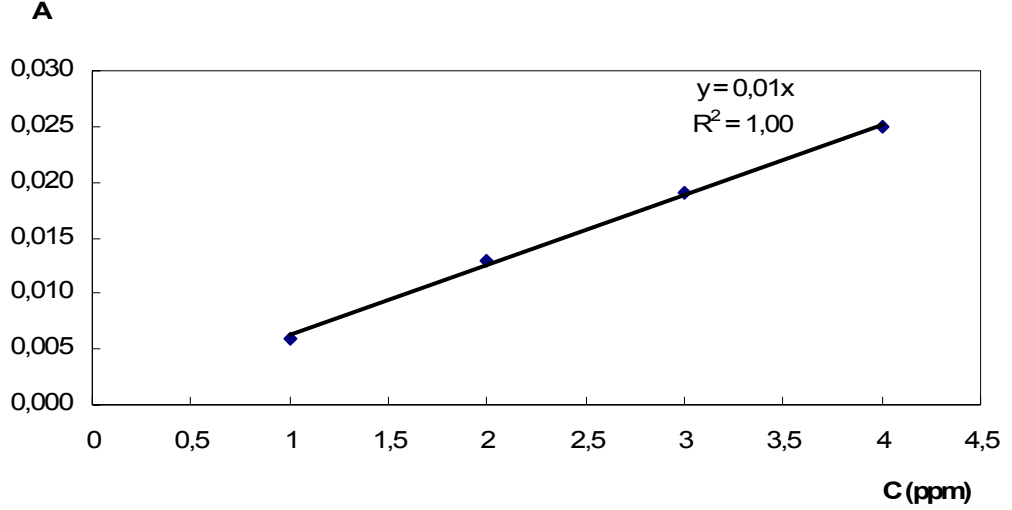
Şekil 8.20: Laboratuarda reçeteye uygun boyama sonucu elde edilen deri atıksu numunesinin arıtımdan önce ve sonraki geçirgenlik spektrumları

Tablo 8.14: Laboratuarda boyama sonucu elde edilen deri atıksuyu örneğindeki geçirgenlik yüzdeleri

Adsorpsiyon Yöntemi		Arıtımdan önceki suyun %T		Arıtımdan sonraki suyun %T	
		290 nm	600 nm	290 nm	600 nm
1mL/dakika kolon	hızla	4,3	13,6	87,3	99,2
2mL/dakika kolon	hızla	4,3	13,6	72	97,2
3mL/dakika kolon	hızla	4,3	13,6	32,4	60,9

8.5.2. Gerçek Deri Atıksuyu Örneğinden Krom Giderilmesi

Deri atıksularında Krom giderimi için krom ile çalışmada yardımcı olması nedeniyle kromun FAAS cihazı ile lineer kalibrasyon aralığı belirlendi. Çizilen kalibrasyon grafiğinde krom için absorpsiyon konsantrasyon ilişkisini belirlemede kullanılan denklem $y=0,01x$; regresyon katsayısı 1 olarak belirlendi.



Şekil 8.21: Krom için Kalibrasyon Grafiği

Deri fabrikası atık suyunda krom analizi için, alınan örnekten belli hacim seyreltilip asitlendirilerek deri üzerinde kromun tutulma pH'ı olan pH=2-3'e getirildi. FAAS cihazı ile ölçüm sonucu toplam krom miktarı Lambert-Beer eşitliği yardımıyla hesaplandı. Bu çözelti kolondan geçirilerek kolonaltından alınan çözültideki Cr(III) miktarı hesaplandı. Okunan absorban değerleri arasındaki fark kolon tarafından tutulan Cr(VI) miktarını verir.

Tablo 8.15: Deri atıksuyundan krom giderimi

	A	Konsantrasyon (ppm)
Deri atıksuyundaki toplam krom	0,015	1,5
Kolon tarafından tutulamayan Cr(III)	0,006	0,6
Kolon tarafından tutulan Cr(VI)	0,009	0,9

Tablo 8.15'deki değerler yardımıyla atıksudaki toplam kromun %60'ının Cr(VI) olarak reçine tarafından tutulduğu hesaplandı.

9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışma kapsamında deri atıksu çözeltilerinin adsorpsiyonla arıtılmasında yeni adsorban madde olarak melamin formaldehit üre reçinelerinin kullanılabilirliği incelenmiş ve böylece deri atıksularından boya ve krom giderimi sağlanmıştır.

Yapılan çalışmalarda model çözelti olarak metilen mavisi kullanılmıştır. Reçine tanecik boyutu, pH etkisi, zaman etkisi gibi etkenler için optimum koşullar belirlenerek deri atıksularından boya ve krom giderimi gerçekleştirilmiştir.

Optimum pH aralığı 7-8 olarak belirlenmiş, tanecik boyutu küçüldükçe, çalkalama süresi arttıkça ve kolon akış hızı yavaşladıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca diğer yöntemlerde rastlanan geri kazanım zorluğu bu reçine ile en az %77 verimle sağlanmıştır. Ayrıca çevreye atılan kullanılmış melamin malzemelerin adsorpsiyon malzemesi olarak kullanılabilceği yapılan ön çalışmalarda tespit edilmiştir. Böylece çevreyi kirleten atık sular, bir başka atıkla temizlenebileceğini son söz olarak söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

- [1] **Hansa, Pillay, A.,V.L., Buckley, C.A.**, 1999. Analysis of reactive dyes using high performance capillary electrophoresis, *Wat. Sci.Technology* 39,169-172.
- [2] **Fogg, A.G. , Rahim A. ,Yusoff, H. M. , Ahmad R.**, 1997. Cathodic stripping voltammetry of copper-complexed reactive dyes at a hanging mercury drop electrodes: Reactive Violet 5. *Talanta*, 44,125-129.
- [3] **APHA.**,1995. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 19th Ed., Am. Public Health Assoc.,Washington, DC.
- [4] **Allen, W., Prescott, W. B., Derby, R. E., Garland, C. E., Peret, J. M., and Saltzman, M.**, 1992. Determination of color of water and wastewater by means of ADMI color values. Purdue University, Lafayette,. 28, 661-675.
- [5] **Buckley, C. A.**, 1992. Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents. *Wat. Sci. Technol.*, 25, 203-209.
- [6] **Wu, J., Eiteman, M. A., and Law, S. E.**,1998. Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater. *J. Environ. Eng.*, 124, 272-277.
- [7] **Oehr, K.**,1978. Electrochemical decolorization of kraft mill effluent. *J. Wat. Pollut.ControlFed.*,50,286-289.
- [8] **Cambell, H. J., Woodard, F. E., and Herer, D. O.**,1970. Electrically induced coagulation of lignin from Kraft mill wastewaters. Proc. 25,h Ind. Waste Conf., May 5-7, 203-213, West Lafayette,Purdue University,
- [9] **Lin, S. IL and Peng, C. F.**, 1994. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Wat. Res.*, 28, 277-282.
- [10] **Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J. , and Zilio-Grandi, F.**,1994. Electrochemical treatment of tannery wastewater treatment using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes. *Wat. Res.*, 29, 517-524.

- [11] **Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L., and Zilio-Grandi, F.**,1996. Electrochemical treatment of textile wastewater. *Wat. Sci. Technol.*, 34,17-24.
- [12] Do, J-S. and Chen, M-L., 1994. Decolorization of dye-containing solutions by electrocoagulation.*J.Appl.Electrochem.*,24,785-790.
- [13] **Abdo, M. S. E. and Al-Ameeri, R. S.**, 1987. Anodic oxidation of a direct dye in an electrochemical reactor. *J. Environ. Sci. Health.*, A22, 27-42.
- [14] **Solozhenko, E.G., Soboleva, N.M., and Goncharuk,V.V.**,1995. Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation. *Wat. Res.*, 29, 2206-2210.
- [15] **Chang, C-N., Lin, J-G., Chao, A.C., and Liu, C-S.**,1996. Modified Nernst model for on-line control of the chemical oxidation decoloring process. *Wat. Sci. Technol.*, 34, 151-157.
- [16] **Cooper, P.**,1993. Removing colour from dyehouse waste waters - a critical review of techniques available. *J. Soc. Dyers Colourists*, 109, 97-100.
- [17] **McKay, G., Ramprasad, G., and Mowli,P.**,1987.Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials.*Wat. Res.*, 21, 375-377.
- [18] **Jiang, H. and Bishop, P. L.**, 1994. Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Wat Sci. Technol.*, 29, 525-530.
- [19] **Knapp, J. S., Newby, P. S., and Reece, L. P.**, 1995. Decolorization of dyes by wood-rotting basidiomycete fungi. *Enzyme Microbiol. Technol.*, 17, 664-668.
- [20] **Azmat R., 2004.** Kinetics of Methylene Blue with Organic Reductants.Ph D Thesis, Univeristy of Karachi, Pakistan
- [21] **Prahl S.,2007.** Optical Absorption of Methylene Blue. Medical Laser Center,Oregon.
- [22] **Pham Thi Hang., Brindley G. W.**, 1970. Methylene Blue Absorption by Clay Minerals. Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities. *Clay and Clay Minerals.*, 18, 203-212.

ÖZGEÇMİŞ

Ayça Özdemir 1983 yılında İstanbul'da doğdu. 2001 yılında Beyoğlu Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. Aynı sene İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdi. 2005 yılında bölümden mezun olarak, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği programında yüksek lisans öğrenimine başladı.