

**İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE  
(UV, ULTRASES, KATALİZÖR)  
ATIK SULARDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ**

**Murat BİRE**

**Y. Lisans Tezi  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU**

**2011**

**Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE (UV, ULTRASES,  
KATALİZÖR) ATIK SULARDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ**

**Murat BİRE**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ERZURUM**

**2011**

**Her Hakkı Saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE (UV, ULTRASES, KATALİZÖR)  
ATIK SULARDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ**

Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU danışmanlığında, Murat BİRE tarafından hazırlanan bu çalışma 24/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU

İmza

:

Üye : Doç. Dr. Taner TEKİN

İmza

:

Üye : Doç. Dr. Ensar OĞUZ

İmza

:

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

**Prof. Dr. Ömer AKBULUT**  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No: 2008/134

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE (UV, ULTRASES, KATALİZÖR) ATIKSULARDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ

Murat BİRE  
Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU

Bu araştırmada ultrases ve ZnO kullanılarak, sentetik olarak hazırlanmış Direct Red–23 boyası giderimi araştırılmıştır. Renk gideriminde üstün başarı elde edebilmek için ultrases ve çinko oksit (ZnO) ayrı ayrı ve ultraviyole ışınla kombine olarak kullanılarak, Direct Red–23 boyasının sono-katalitik parçalanması suretiyle atık su ortamından giderimi çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda boya giderimi üzerinde etkili olması beklenen parametrelerden pH, boya konsantrasyonu, sıcaklık, UV şiddeti, ultrases şiddeti ve hava debisi parametrelerinin boya giderimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Ultrases kullanımı sonucu boya atık suyu giderilememiş, ultrasesin tek başına Direct Red–23 boyasını arıtmada yetersiz kaldığı gözlenmiştir. Çinko oksit kullanımı sonucu 50 mg/L sentetik boya atık suyu %57 oranında giderdiği gözlenmiştir. Optimumu giderim koşulları olarak 50 mg/L boya konsantrasyonunda, 1 g/L çinko oksit, 132 Watt/m<sup>2</sup> UV şiddeti ve 50 Hertz (amplitüt) şiddetinde %85 giderim sağlanmıştır. İlerleyen çalışmalarda çinko oksidin iyi bir sorbent olma özelliği dikkate alınarak ultrases, UV ve çinko oksit birlikte kullanılmış, boya ve kimyasal oksijen ihtiyacının giderimdeki ortak etkileri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular ultrasesin-çinko oksit prosesi ile birlikte kullanımı ile daha az sorbent kullanılarak prosesin maliyetinin azaldığı ve renk giderim veriminin arttığı bulunmuştur.

**2011, 61 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Boyar Madde; Ultrases; KOİ; Sorbent (ZnO).

## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **REMOVAL OF DYE MATTER FROM WASTEWATER USING ADVANCED OXIDATION METHODS UV/ULTRASONUD/CATALYST**

Murat BİRE

Ataturk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yasar NUHOGLU

In this study, the removal of synthetic wastewater prepared by Direct Red 23 dye was studied by using both ultrasound and combined with ultrasound/ZnO sorbent. Ultrasound and combined ultrasound/ZnO sorbent were performed in order to achieve an outstanding performance in color and COD removal via sono-catalytic method. The experiments were performed in order to investigate the effect of important design parameters such as pH, dye concentration, temperature, UV an ultrasound intensity an air flow rate. The dye wastewater was not removed with ultrasound applications and single ultrasound application is inadequate for removal of direct red-23 dye. The dye removal efficiency was not increased with increasing ultrasound intensity because ultrasound was not enough to remove dye. While the 50 mg l<sup>-2</sup> dye was not removed via only ultrasound application, it was removed as 57% removal efficiency via ZnO application. The optimum experimental conditions were determined as 50 mg l<sup>-1</sup> dye and 1 g l<sup>-1</sup> sorbent concentration, 132 Watt m<sup>-2</sup> UV and 50 Hertz ultrasound intensity. The removal of dye was found to be 85% at optimum conditions.

The removal of dye and COD was studied using combined with both ultrasound and sorbent application for test of the best removal conditions. The ultrasound and sorbent combination researches demonstrated that the removal of dye and COD was best from the single applications of ultrasound and sorbent.

**2011, 61 Pages**

**Keywords:** dye and COD removal; ultrasound; sorbent(ZnO).

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında bilgi ve emeği ile bana yardımcı olan, beni yönlendiren ve tecrübeleri ile karşılaştığım zorlukları kolayca aşmamı sağlayan, çalışmamın gerçekleştirilebilmesi için gerekli olanakların sağlanmasında her türlü desteği veren, hoşgörülü bir çalışma ortamı sunan değerli hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU'na,

Laboratuar çalışmalarım esnasında her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikiminden yararlandığım Sayın Doç. Dr. Ensar OĞUZ'a,

Tez çalışmam boyunca beni motive etmeye çalışan her zaman ve her türlü yardımına koşan çok değerli arkadaşlarıma,

Çalışmalarım esnasında bir aile ortamında çalışma imkânı sağlayan Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve araştırma görevlilerine,

Ayrıca bu çalışmam sırasında ve tüm hayatım boyunca yanımda olan, bana güvenen, ilgi ve sevgilerini benden esirgemeyen çok değerli aileme,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Murat BİRE  
Haziran 2011

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER .....</b>	<b>4</b>
2.1. Boyar Maddeler Hakkında Genel Bilgi.....	4
2.2. Boya Türleri Ve Özellikleri .....	4
2.2.1. Direkt boyar maddeler.....	4
2.2.2. Vat boyar maddeler .....	5
2.2.3. Kükürt boyar maddeler .....	5
2.2.4. Azoik boyar maddeler .....	5
2.2.5. Reaktif boyar maddeler .....	6
2.2.6. Oksidasyon boyar maddeler.....	6
2.2.7. Asit boyar maddeler .....	6
2.2.8. Bazik boyar maddeler .....	7
2.2.9. Mordant boyar maddeler.....	7
2.2.10. Dispers boyar maddeler .....	7
2.2.11. Pigment boyar maddeler .....	8
2.3. Boyar Maddelerin Oluşturduğu Çevresel Problemler.....	8
2.4. Boyar Madde Atık Sularının Karakterizasyonu.....	9
2.5. Boyar Maddeleri Arıtma Yöntemleri.....	10
2.5.1. Kimyasal yöntemler .....	11
2.5.1.a. Oksidasyon.....	11
2.5.1.b. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi .....	13
2.5.1.c. Cucurbituril ile arıtım.....	14
2.5.2. Fiziksel yöntemler.....	14
2.5.2.a. Adsorpsiyon .....	14
2.5.2.b. Membran filtrasyonu.....	14
2.5.2.c. İyon değişimi.....	15
2.5.3. Biyolojik yöntemler .....	15
2.5.3.a. Aerobik yöntem.....	16
2.5.3.b. Anaerobik yöntem.....	16
2.5.3.c. Biyosorpsiyon.....	17
2.6. İleri Oksidasyon Yöntemi .....	17
2.6.1. Ultrases ve ultrasesin kullanımı .....	18
2.6.2. Ultrasesin etkileri.....	21
2.7. Sono-sorpsiyon.....	23
<b>3. MATERYAL ve METOT .....</b>	<b>24</b>
3.1. Materyal.....	24
3.1.1. Kullanılan boyar madde .....	24
3.1.2. ZnO.....	24

3.1.3.	UV lamba .....	24
3.1.4.	Ultras ses cihazı .....	25
3.1.5.	Deney düzeneği.....	25
3.2.	Metot .....	26
3.2.1.	Direct Red 23 stok çözeltilsinin hazırlanması .....	26
3.2.2.	Deney ve analiz yöntemleri .....	26
3.2.3.	KOİ analizi .....	28
<b>4.</b>	<b>ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>29</b>
4.1.	Boyar Madde Giderim Çalışmaları .....	29
4.1.1.	ZnO fonksiyonu olarak boyar madde giderimi .....	29
4.1.2.	Boyar madde konsantrasyonuna göre giderim .....	30
4.1.3.	Amplitüt fonksiyonu olarak boyar madde giderimi .....	31
4.1.4.	Sıcaklık fonksiyonu olarak boyar madde giderimi.....	32
4.1.5.	pH fonksiyonu olarak boyar madde giderimi.....	33
4.1.6.	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> fonksiyonu olarak boyar madde giderimi .....	34
4.1.7.	Reaktöre gönderilen havanın fonksiyonu olarak boyar madde giderimi.....	35
4.1.8.	UV lambanın fonksiyonu olarak boyar madde giderimi.....	36
4.1.9.	Ultrasessiz ortamda çözeltil pH'sının fonksiyonu olarak boyar madde giderimi.....	37
4.2.	KOİ Giderim Çalışmaları.....	38
4.2.1.	ZnO fonksiyonu olarak KOİ giderimi .....	38
4.2.2.	Boyar madde fonksiyonu olarak KOİ giderimi .....	39
4.2.3.	Amplitüt fonksiyonu olarak KOİ giderimi .....	40
4.2.4.	Çözeltil sıcaklığının fonksiyonu olarak KOİ giderimi .....	41
4.2.5.	pH fonksiyonu olarak KOİ giderimi .....	42
4.2.6.	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> fonksiyonu olarak KOİ giderimi.....	43
4.2.7.	Reaktöre gönderilen havanın fonksiyonu olarak KOİ giderimi .....	44
4.2.8.	UV lambanın fonksiyonu olarak KOİ giderimi.....	45
4.2.9.	Ultrasessiz ortamda çözeltil pH'sının fonksiyonu olarak KOİ giderimi.....	46
4.3.	İzoterm Çalışmaları .....	47
4.3.1.	Freundlich izotermi .....	48
4.3.2.	Langmuir izotermi .....	49
4.3.3.	Brunauer-Emmett-Teller izotermi .....	50
4.3.4.	Dubin-Radushkevich izotermi.....	51
4.3.5.	İzoterm modellerine ait parametreler .....	52
4.4.	Termodinamik Hesaplamalar .....	53
<b>5.</b>	<b>SONUÇ.....</b>	<b>55</b>
	KAYNAKLAR .....	59
	ÖZGEÇMİŞ .....	62

## SİMGELER DİZİNİ

$b$	Langmiur sabiti
$B$	BET sabiti
$C_0$	Başlangıç konsantrasyonu
$C$	Çözeltide dengede bulunan sorbat miktarı
$C_e$	Çözeltide dengede bulunan sorbat miktarı
$C_s$	Çözeltide doygun halde bulunan sorbat miktarı
$\epsilon$	Polani faktörü
$F_e$	Dengede sorplanan sorbat fraksiyonu
$K$	Freundlich sabiti
$n$	Freundlich sabiti
$q_e$	Dengede sorbent üzerinde tutulan sorbat miktarı
$q_m$	Teorik sorpsiyon kapasitesi
$Q$	Sabit
$R$	Sabit
$T$	Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )
$T$	Sıcaklık (K)
$\lambda$	Dalga boyu
$\Delta G^0$	Standart serbest enerji

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sesin frekans aralığı.....	19
Şekil 3.1. Direct Red 23'ün moleküler yapısı.....	24
Şekil 3.2. Direct red 23 boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek.....	26
Şekil 3.3. Boya konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	27
Şekil 3.4. KOİ konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	28
Şekil 4.1. ZnO fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri.....	30
Şekil 4.2. Boyar madde giderim verimleri.....	31
Şekil 4.3. Amplitüt fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri.....	32
Şekil 4.4. Çözelti sıcaklığının fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri.....	33
Şekil 4.5. pH fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri.....	34
Şekil 4.6. Bikarbonat fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri.....	35
Şekil 4.7. Reaktöre gönderilen havanın fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri.....	36
Şekil 4.8. UV'nin fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri.....	37
Şekil 4.9. Ultrasesiz ortamda çözelti pH'sının fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri.....	38
Şekil 4.10. ZnO fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri.....	39
Şekil 4.11. Boyar madde fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri.....	40
Şekil 4.12. Amplitüt fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri.....	41
Şekil 4.13. Çözelti sıcaklığının fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri.....	42
Şekil 4.14. pH fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri.....	43
Şekil 4.15. Bikarbonat fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri.....	44
Şekil 4.16. Reaktöre gönderilen havanın fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri.....	45
Şekil 4.17. UV'nin fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri.....	46

<b>Şekil 4.18.</b> Ultrasessiz ortamda çözelti pH'sının fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri.....	47
<b>Şekil 4.19.</b> Ce değerlerine karşılık qe değerleri grafiği.....	48
<b>Şekil 4.20.</b> Freundlich izotermi grafiği.....	49
<b>Şekil 4.21.</b> Langmiur izotermi grafiği.....	50
<b>Şekil 4.22.</b> BET izotermi grafiği.....	51
<b>Şekil 4.23.</b> D-R izotermi grafiği.....	52
<b>Şekil 4.24.</b> $(1/T) \times 1000$ 'e karşılık Kd grafiği.....	53

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> Boyar madde atık sularının karakteristikleri.....	10
<b>Çizelge 4.1.</b> İzoterm modellerine ait parametreler.....	52
<b>Çizelge 4.2.</b> Termodinamik parametreler.....	54

## 1.GİRİŞ

21. yüzyılda çok hızlı gelişmekte olan tekstil endüstrisi çeşitli üretim proseslerine sahip olması nedeniyle yüksek konsantrasyonda boyar madde, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ile yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasalları, askıda katı madde (AKM) gibi kirleticileri içermektedir. Özellikle sentetik boya atık suları yüksek konsantrasyonlarda boyar maddeler, surfaktantlar, kompleks yapıda organik bileşikler ile zor ayrışabilen karmaşık kimyasal yapılara sahip moleküller içermeleri nedeniyle alıcı ortamda önemli çevre kirliliği oluşturmakta ve su ekosistemlerinde yaşayan canlıları tehdit etmektedir.

Tekstil atık sularının arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bazı boyar maddelerdeki KOİ ve bulanıklık gibi organik kirlilikler biyolojik olarak parçalanabildiği için bu kirleticiler kimyasal arıtmaya dayalı biyolojik arıtma ile arıtılarak deşarj kriterlerine ulaşılmaktadır. Ancak renk giderimi klasik arıtma sistemleriyle arıtılamadığı için ozonlama, UV, ultrases ve sorbent kullanımı gibi ileri arıtma yöntemleri ile arıtılmaktadır.

Tekstil atık sularının bir diğer problemi ise aşırı su tüketimidir. Su kaynaklarının gün geçtikçe azaldığı bir ortamda tekstil atık sularının arıtılarak tesis içinde yeniden kullanılması zorunlu hale gelmiştir.

Bu araştırmada renk gideriminde kullanılan ileri arıtma yöntemleri araştırılmıştır. İleri arıtma yöntemlerinden olan ultrases ve sorbent kullanımı tek tek ve kombine edilerek kullanılmıştır. Ultrases uygulamaları istenen maddenin difüzyonunu artırdığı için bir yandan boyanın en ince gözeneklere kadar girip kumaşın boyanmasını sağladığı için boyama işlemlerinde, öbür yandan da arıtmada kullanılan sorbentlerin arıtılacak boya ile kısa sürede temasını sağlayarak reaksiyon vermesini tetiklediği için boya sanayi atık sularının arıtılmasında kullanılmaktadır.

Ultrases uygulamalarının tekstil sanayi atık sularının arıtımında kullanımı son yıllarda geliştirilen bir teknolojidir. Bu konuda yapılan bazı çalışmaların özeti aşağıda verilmiştir;

Metilen mavisi (metilen blue) boyasının atık gazete kâğıtları ile giderimi konusunda yapılan bir çalışmada 50 mg/L boya 15 dakikada %98 oranında arıtılmıştır (Entazari and Al-Hoseini 2007).

Ultrasonla aktif karbon kombinasyonu ile reactive dyerifacion yellow HE4R boyasının gideriminin araştırıldığı bir çalışmada ultrases uygulamasının adsorpsiyonu %80 artırdığı tespit edilmiştir (Sayan 2006).

Reactive blue (RB) 19 boyasının elektrokimyasal gideriminin incelendiği bir araştırmada ultrases uygulamasının 50 mg/L boya konsantrasyonunda boya giderimini %50'den %81 çıkardığı tespit edilmiştir (Siddique *et al.* 2011).

20 mg/L Basic Red 29 boyası  $Co^{2+}$  -  $H_2O_2$  katalizörleri ile kombine edilmiş sistemde ultrasonik sistemde %100 oranında arıtılmıştır (Yavuz vd. 2009).

Yapılan bir çalışmada malachite green boyası halep çamı (*Pinus halepensis*) yaprakları biyoması kullanılarak ultrasesle kombine edilmek suretiyle boya giderimi çalışılmış, bu giderimin partikül difüzyonu mekanizması ile oluştuğu ve ultrasesle kombine edilen biyosorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesinin 1.15 m/g'dan 4.45 mg/g'a çıktığı tespit edilmiştir (Hamdaoui *et al.* 2008).

Aryl-azo-naphthol boyasının ultrason, ozon ve ikisinin kombinasyonunda gideriminin araştırıldığı bir çalışmada 30 mikromol boya ultrasonla %50, ozonla %72 giderilirken, ikisinin kombinasyonunda %95 giderim elde edilmiştir. (Gültekin ve İnce. 2006).

Reaktive Red-24 boyasını exfoliated grafit ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombinasyonunda 28 kHz ultrases şiddetinde 7.414x10<sup>-5</sup> mol/l başlangıç boya konsantrasyonunda pH=1'de %98.44, pH=2'de %96.88, pH=10'da %30.90 oranında arıtılmıştır. (Li *et al.* 2008).

500 mg/L melaşit (malachite) gren boya gideriminin araştırıldığı bir çalışmada poliasit ve nanokil partikülleri kombinasyonu ile elde edilen kompozit materyalin sonosorpsiyon ile birleştirilerek melaşit gren boyası arıtımı araştırılmıştır. Yüksek konsantrasyonda boya gideriminin araştırıldığı bu çalışmada melaşit (malachite) gren boyası nano kompozit materyalle %68, nanokil ile %51 oranında giderilmiştir. Bu çalışmada optimum pH 9.2 olarak bulunmuştur (Sonawane *et al.* 2009).

Yapılan bu yüksek lisans çalışmasında ZnO sorbent ultrases ile kombine edilerek Direkt Red 23 boyar maddesinin bozunma kinetiği incelenmiştir.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Boyar Maddeler Hakkında Genel Bilgi**

Boya; bir yüzey üzerinde tatbik edildiğinde dekoratif ve koruyucu bir tabaka oluşturan malzeme olarak tanımlanır. Sentetik organik boyalar, yapısında benzen, naftalin, antrasen olan mürekkep terkipli bileşiklerdir. Bu boyaları elde etmek için kullanılan ara maddeler aromatik hidrokarbonlar; benzen, toluen, naftalinin türevleri; anilin, benzidin, toludin, afitilamin vb. maddelerdir (Ateş ve Albayrak. 2003).

### **2.2. Boya Türleri ve Özellikleri**

Boyarmaddeler birçok şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmalarında çözünürlükleri, kimyasal yapıları, boyama özellikleri ve kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınmaktadır (Sayan ve Edecan. 2006).

Ayrıca her bir boyar maddenin kimyasal yapısı boyanın ilgi gösterdiği elyafı belirler. Pek çok boyar madde Colour Index'te (CI) kimyasal yapılarına ve uygulama özelliklerine göre de sınıflandırılmaktadır. CI boyar maddeler için standart bir tanımlamadır. CI genel adı boyanın ait olduğu uygulama sınıfından çıkarılır. Bir boyar maddenin kimyasal yapısı ve bileşimi hakkında daha çok şey bilinmesi, oluşturduğu çevre kirliliği problemlerinin daha iyi çözülmesini sağlayacaktır. Boyar maddelerin elyaflara uygulanmalarına göre sınıflandırılması aşağıdaki şekildedir (Colour Index 1971; U.S.EPA 1996).

#### **2.2.1. Direkt boyar maddeler**

Bunlar genellikle sülfürik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Çoğu kimyasal yapı bakımından azoik boyar madde grubuna girer. Bu boyalar selülozik

elyafa doğrudan bağlanabilir. Bu sebeple selüloz menşeli elyafın boyanmasında kullanılır. Direkt boyar maddeler suda çözünürler. Elyafı nötral ortamda sodyum klorür veya glauber tuzunun beraberliğinde kaynama sıcaklığı civarında boyar. Bu boyar maddelerle boyama ucuz ve kolaydır. Elyaf yıpranmaz. Bununla birlikte kirlilik önlemede, reaktif boyar maddelere göre az miktarda tuz ve diğer maddelerin kullanılması nedeniyle daha fazla tercih edilebilirler.

### **2.2.2. Vat boyar maddeler**

Bu boyar maddeler suda çözünmezler. Fakat sodyum hidroksit gibi indirgenlerin etkisiyle suda çözünebilen renksiz bileşiklere dönüşürler. Selüloz oluşan bu bileşiklere karşı ilgi duyar. Yani selülozik elyaf bu renksiz bileşikleri banyodan kendi üzerine çeker. Oksijenin etkisiyle yükseltgenme meydana gelir. Böylece suda çözünmeyen pigmentler hasıl olur ki bu da boyanın elyafıta kalmasını sağlar. Vat boyar maddeleri başlıca selülozik ve kısmen de protein elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılır.

### **2.2.3. Kükürt boyar maddeler**

Bu grubun üyeleri kükürt ihtiva eden karmaşık yapılı organik bileşiklerdir. Renkleri parlak değildir. Siyah, kahverengi, zeytin yeşili ve lacivert gibi koyu renkleri iyi ve ucuzdur. Selülozik elyafın boyanmasına yarar.

### **2.2.4. Azoik boyar maddeler**

Bu boyar maddeler karakterlerinde olmayan ve suda çözünen bir diazonyum tuzu ile bir beta-naftol türevinin elyaf üzerinde reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu bileşik suda çözünmez. Bu boyar maddeler başlıca pamuk, kısmen de asetat ipeği, ipek, naylon ve poliester elyafın boyanmasına yarar. Yıkanmaya karşı dayanıklıdır. Renk parlaklığı ve solmazlığı vardır.

Uygulama maliyetlerinden ve çıkış sularında kansorejik naptilaminler bulunma ihtimalinden dolayı son yıllarda kullanımını azalmıştır.

#### **2.2.5. Reaktif boyar maddeler**

Son yıllarda keşfedilmiştir. Boyama şartlarında selüloz ile kimyasal reaksiyon verir. Birçok halde soğuk çözeltide boyama yapılabilir. Sürekli boyamalar için uygun bir boyar maddedir. Bütün renk serisi vardır ve renkleri parlaktır. Bu boyaların çoğu klorotriazilin türevidir. Bununla beraber bu boyar maddenin boya banyosunda tüketilmesi için çok büyük miktarlarda tuz gereklidir ve büyük miktarlarda boyar madde boyamanın sonunda elyafa uygulanmadan kalmaktadır. Boyamadan sonra elyaf, kalıntı boyanın uzaklaştırılması için anyonik surfaktan ile yıkanır.

#### **2.2.6. Oksidasyon boyar maddeler**

Aromatik aminler elyaf üzerinde oksitlenmesi ile elde edilir. Bu sınıfın en önemli üyesi anilin siyahıdır. Selülozik elyafın boyanmasına yarar. Haslığı çok yüksektir.

#### **2.2.7. Asit boyar maddeler**

Sülfonik ve nadir olarak da karbonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasına yarar. Bazı asit boyaların krom veya kobalt gibi metal türevleri protein elyafların üzerinde ışığa dayanıklı renkler meydana getirir. Cr, Sn, Cu ve Al gibi maddelerle asit boyar maddelerin ıslak kalıcılığı artırılır. Çevresel açıdan oluşturdukları bu problem nedeniyle asit boyar maddelerin kullanımını azalmaktadır

### **2.2.8. Bazik boyar maddeler**

Bunlar organik boyaların genellikle hidroklorürleri şeklinde bulunur. Bu halde suda çözünebilirler. Baz halinde iken gıdaların, mumların, ayakkabı cilalarının renklendirilmesinde kullanılır. Bazik boyar maddeler suda çözünürler ve sulu çözeltiye katyon verirler fakat çoğu durumda zayıf asit ve su ile boyanın uygulanmasını kolaylaştırırlar. İyonik bağ boyadaki katyon ve elyaftaki anyonik merkez arasında oluşur. Bazik boyar maddeler çok parlak renklerinden ve sınırsız renk aralığından dolayı tercih edilirler.

### **2.2.9. Mordant boyar maddeler**

Bu grup tabii ve sentetik birçok boyar maddeden meydana gelmiştir. Genellikle alüminyum, krom, kobalt, bakır, nikel ve demir tuzlarıyla kuvvetli bir şekilde reaksiyona girebilen ve renkleri metal kompleksler veren bir ligand içerirler. Mordant boyar maddeler bugün Amerika'da toksik metal tuzlarından dolayı çok az kullanılmaktadır.

### **2.2.10. Dispers boyar maddeler**

Sudaki çözünürlükleri oldukça azdır. Süspansiyon şeklinde banyoya elyaf sokularak boyama yapılır. Elyafa çözünerek geçer. Dispers boyalar selüloz, triasetat, poliester ve akrilik elyaflar için çok iyidir. Fakat selüloz asetat ve naylon elyaflar için iyi bir boyar madde değildir. Akrilik elyafta solmazlığı iyidir. Uygulamada bazen yüksek sıcaklıklar ve süper atmosferik basınçlar kullanılır. Bu ise kimyasal maddelerin ihtiyacını azaltır. Bazen de geçici olarak sülfonik asit gruplarının katılmasıyla çözüldürülebilirler.

### 2.2.11. Pigment boyar maddeler

Boyar maddelerin özel bir grubudur. Tekstil elyaf ile doğrudan birleşme özelliği yoktur. Ancak reçine gibi bir bağlayıcı ile elyafa tespit edilir. Bunların üstünlüğü elyafın kimyasal bileşimine ve ince doku yapısına bakmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleridir. Kumaşın yüzeyine sıcaklıktan etkilenen bir reçine ile kumaşa sabitleştirilir. Reçinenin bağlayıcı olarak kullanıldığı pigmentlerin uygulanması ekseriya hafif ve orta derinlikte gölgelerle sınırlıdır.

### 2.3. Boyar Maddelerin Oluşturduğu Çevresel Problemler

Boyar madde proseslerinden ileri gelen atık sular, uygun bir şekilde arıtılmazsa, yalnızca alıcı su ortamının estetik bozunmasına sebep olmaz aynı zamanda su içerisine oksijen girişini engeller ve toksik yan ürünler oluşturarak su yaşamı için önemli bir problem teşkil ederler (Güyer ve İnce 2003). Boyar maddelerin moleküler yapıları esas alınarak zararlı özelliklerinin incelendiği bir çalışmada incelenen 1460 boyar maddeden yaklaşık 585 tanesinin yapıları bulunmuştur ya da bilinmektedir. Muhtemel parçalanma ürünleri baz alınarak, bu boyar maddelerin %55'inin zararlı olduğu tahmin edilmiştir. %13'nün de güvenlik yönünden belirsiz olduğu tespit edilmiştir (Whaley 1984).

Asit boyar maddeler, düşük molekül ağırlıkları ile bilinmektedirler. Yüksek çözünürlüğe sahip bu asit boyar maddeler koagülasyonla stabilize edilemedikleri gibi, karbon adsorpsiyonu ile de etkin bir şekilde giderilememektedirler (MacKay and Pignatello 2001). Azo boyar maddeler aerobik bozunmaya direnç gösterirler. Anaerobik şartlarda azo bağ daha az renksiz aromatik aminlere parçalanır ancak bu aromatik aminler toksik ve potansiyel olarak kanserojeniktir. Bu olay çoğunlukla nehir sedimentlerinde meydana gelir. Bu nedenle bu tip boyar maddeleri içeren atık suların uygun ve güvenli arıtma yöntemleri ile toksik olmayan kararlı son ürünlere dönüştürülmesi gerekmektedir (Ge and Qu 2003; Rehorek *et al.* 2004).

Bazik boyar maddeler sulu ortamda toksik etki gösterirler, aslında boyama banyolarında %100 tüketilirler fakat problem çoğunlukla, uygunsuz kullanma prosedürlerinden, temizlerken dökülme ve devrilmelerden kaynaklanmaktadır. Reaktif boyar maddelerin çevresel açıdan oluşturdukları en büyük problem boya banyolarından çıkan büyük miktarlardaki tuz ve renktir. Tuz klasik arıtma sistemleri ile arıtılamamaktadır. Renk giderimi ise boyar maddenin düşük biyolojik parçalanabilirliğinden dolayı ve boyar maddenin biyolojik arıtım sırasında aktif çamura adsorbe olması nedeniyle zor olmaktadır (U.S. EPA 1996). Reaktif boyar maddeler tekstil endüstrisinde boyamada uygulama kolaylığına ve yıkama prosesi boyunca iyi bir kararlılığa sahip olmalarından dolayı tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar. Ancak kompleks aromatik yapılarından ve kararlılıklarından dolayı biyolojik olarak iyi arıtılamazlar (Muruganandham and Swaminathan 2004).

#### **2.4. Boyar Madde Atık Sularının Karakterizasyonu**

Tekstil endüstrisi atık sularının bileşimi kullanılan boyar maddenin tipine, ürün tipine ve ilave edilen sabitleyici kimyasalların türüne bağlı olarak günden güne saatten saate değişim göstermektedir. Atık suda bulunan boyar maddeler farklı üretim aşamalarından gelir ve bu yüzden sadece endüstriden endüstriye değil aynı endüstrinin içinde bile moleküler yapılarından dolayı farklılıklar oluşmaktadır (Kim *et al.* 2004).

Organik boyar maddelerin mikrobiyolojik arıtıma direnç göstermeleri ve toksik ya da kanserojen bileşiklere dönüşebilmeleri nedeniyle, pek çok ülkede bu boyalardan kaynaklanan renk için deşarj standardı önemli bir çevre konusu haline gelmeye başlamıştır (Kang *et al.* 2000; Zielinska *et al.* 2001).

Atık suda boyar maddenin bulunması, boyar maddenin elyafa absorbe edilmesine bağlıdır bu ise elyafın türüne ve boyar maddenin tipine bağlı olarak değişir. Absorpsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasalların etkisine

bağlıdır. Çizelge 2.1’de farklı boyar maddelerin atık sularının özelliklerine ilişkin değerler verilmiştir.

**Çizelge 2.1 Boyar Madde Atık Sularının Karakteristikleri**

<b>Boya Türü</b>	<b>Elyaf Çeşidi</b>	<b>Renk ADMI</b>	<b>BOİ, mg/l</b>	<b>TOK, mg/l</b>	<b>AKM, mg/l</b>	<b>ÇKM, mg/l</b>	<b>pH</b>
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5,1
1:2Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6,8
Bazık	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4,5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6,6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif,sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9,1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11,8
Dispers, yüksek sıc. ’ta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10,2

\* ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi, BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı, TOK: toplam Organik karbon, AKM: Askıda Katı Madde, ÇKM: Çözünmüş Katı Madde.

## 2.5. Boyar Maddeleri Arıtma Yöntemleri

Boyar maddeleri içeren tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan en yaygın yöntemler; fiziksel (adsorpsiyon, filtrasyon, flotasyon), kimyasal (koagülasyon, oksidasyon, indirgenme, elektroliz) ve biyolojik (aerobik, anaerobik) yöntemlerdir. Ancak tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin karmaşıklığı ve çeşitliliği, tüm boyar madde çeşitlerinde ve sınıflarında etkili olabilecek tek tip bir arıtma yöntemi bulmayı zorlaştırmaktadır (Alaton ve Balcıoğlu 2001).

### 2.5.1. Kimyasal yöntemler

Tekstil atık suların kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha 1991).

#### 2.5.1.a. Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir.

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Fe(II) Tuzları (Fenton Ayırıcı):** Fenton ayırıcı biyolojik arıtmayı inhibe edici özelliği nedeniyle toksik atık suların oksidasyonu için çok uygun bir yöntemdir. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir (Kang and Chang 1997).

Atık suların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır (Sewekow 1993).

KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur. Proses floklaşma işlemini de içerdği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar ( Robinson *et al.* 2001).

**Ozon:** Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atık su arıtma tesisinin yükü azalmaktadır (Perkins *et al.* 1995).

Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olmasıdır (Kocaer vd. 2002).

Yarı ömrünün kısa oluşu ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyetidir (Robinson *et al.* 2001).

**Fotokimyasal yöntem:** Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir.

Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır (Robinson *et al.* 2001).

**Sodyum Hipoklorit (NaOCl):** Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metoda,  $Cl^+$  ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal-kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Slokar and Marechal 1998).

**Elektrokimyasal yöntem:** Boya gideriminin de etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir.

Tekstil boyar maddesi içeren atık suların elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın %80'leri aştığı belirlenmiştir (Vlyssides *et al.* 2000).

Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır.

#### **2.5.1.b. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi**

Bu yöntemde flokleştirme ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen flokleştirme ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilir. En çok kullanılan kimyasallar arasında  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  ve kireç sayılabilir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alümin nispeten daha etkili olduğu görülmüştür.

### **2.5.1.c. Cucurbituril ile arıtım**

Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorbsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünebilir cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır (Robinson *et al.* 2001).

### **2.5.2. Fiziksel yöntemler**

#### **2.5.2.a. Adsorpsiyon**

Ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansında azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir.

#### **2.5.2.b. Membran filtrasyonu**

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü

sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir (Rozzi *et al.* 1999). Ancak bu yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantrasyonun bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir (Robinson *et al.* 2001).

### **2.5.2.c. İyon değişimi**

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atık su mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilmesidir. En büyük dezavantajı yöntemin maliyetidir (Robinson *et al.* 2001).

### **2.5.3. Biyolojik yöntemler**

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Atık sular için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına biyolojik yöntemlerin öne çıkmasına sebep olmuştur.

### 2.5.3.a. Aerobik yöntem

Aerobik yöntem boya gideriminde çok yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olması en önemli nedenlerden biridir. Bu direnç boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmesinden kaynaklanmaktadır. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Willmont *et al.* 1998). Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atık suyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir (Nigam *et al.* 1996).

Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur(Coughlin *et al.* 1997). Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf lignin peroksidaz, manganeze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir (Robinson *et al.* 2001; Palma *et al.* 1999).

### 2.5.3.b. Anaerobik yöntem

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksite dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son

elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağımlı indirgenmektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır (Robinson *et al.* 2001). Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmıştır (Chinwetkitvanich *et al.* 2000).

### 2.5.3.c. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlelerin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Robinson *et al.* 2001).

### 2.6. İleri Oksidasyon Yöntemi

İleri oksidasyon prosesleri (Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}$ ), Fenton-like ( $H_2O_2/Fe^{+3}$ ), UV/ $H_2O_2/Fe^{+2}$ ,  $O_3/H_2O_2/Fe^{+2}$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ) ile homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri tekstil atık sularından renk, KOİ ve TOK gideriminde başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar (Lin and Lai 2000; Chen *et al.* 2003). En çok bilinen ve en etkili ileri oksidasyon prosesleri ozonlama, ozon-UV ya da ozon- $H_2O_2$  kombinasyonu, Fenton, Foto-Fenton prosesi ve  $TiO_2$ -fotokatalizi gibi heterojen ileri oksidasyon prosesleri olup her birinin ayrı ayrı avantaj ve dezavantajları vardır (Legrini *et al.* 1993; Perez *et al.* 2002). İleri oksidasyon prosesleri, yeterli miktarda serbest radikaller

oluşturan (başlıca HO<sub>2</sub>, OH) su ve atık su arıtımında uygulanan etkin yöntemlerdir (Huang *et al.* 1993).

### 2.6.1. Ultrases ve ultrasesin kullanımı

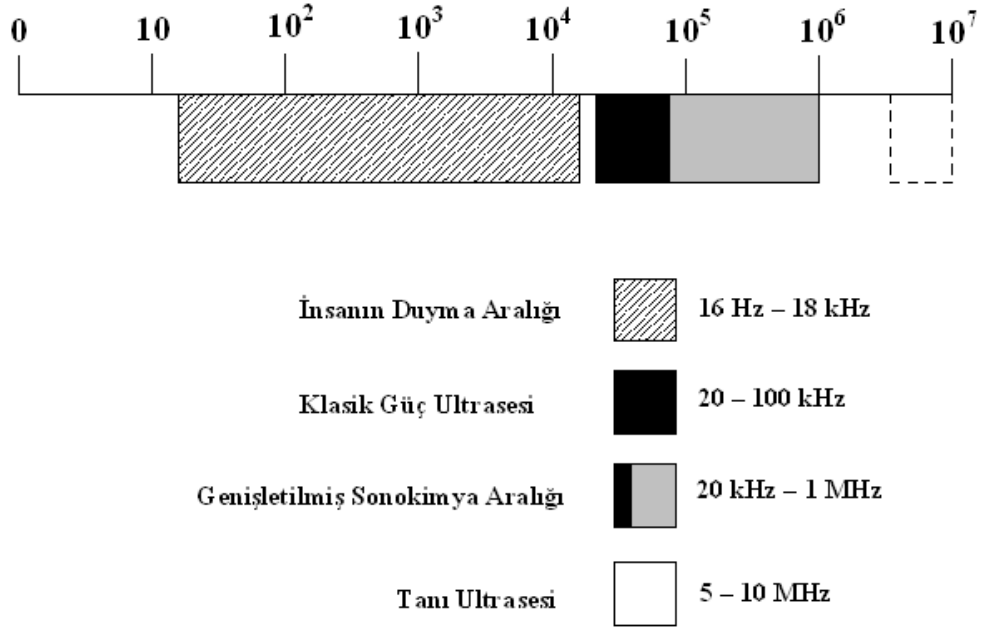
Ultrases kullanımı son yıllarda araştırılmaktadır. Ultrasesin kimyasal etkisi “kavitasyon” olayına dayanır. Kavitasyon kısaca bir sıvıda oluşturulan ses dalgalarının sebep olduğu kabarcıkların, çok küçük zaman aralıklarında, çok büyük miktarlarda enerji açığa çıkararak oluşması, büyümesi ve çökmesi olarak tanımlanır. Bu oluşumlar eş zamanlı olarak reaktörün her bölgesinde meydana gelir dolayısıyla kavitasyon kabarcıklarının oluşturduğu etkiler çok büyüktür. Ultrasesin oluşturduğu etkiler altında organik maddelerin çeşitli parçalanma reaksiyonları bulunmaktadır (Gogate and Pandit 2004).

Günümüzde kullanılan ultrasesin temelini 1880’lerde Curie kardeşlerin piezoelektrik etkiyi keşfetmesi oluşturmaktadır. Çoğu modern ultrasonik cihazlar piezoelektrik materyalden oluşan transdüktörlerle çalışmaktadır. Bu tip materyaller çapraz yüzeyleri boyunca uygulanan elektriksel potansiyele çaplarında küçük bir değişiklik ile cevap verirler. Bir sisteme düşük frekanslarda güçlü bir ultrases uygulandığı zaman, akustik olarak oluşturulmuş kavitasyonun sonucu olarak, sistem kimyasal değişiklikler üretecektir.

Kavitasyon ilk olarak 1895’te Sir John Thornycroft ve Sidney Bornoby tarafından geminin pervane ağızlarında hızlı bozunmalar meydana getiren, büyük kabarcıkların oluşumunun gözlemlenmesidir. Su içerisinde pervanenin hızlı hareketinin basit mekanik bir eylemle su yapısını kırıldığını belirlemişlerdir. Araştırmayı sürdüren Lord Rayleigh, bu etkilerin kavitasyon kabarcıklarının pervane yüzeyinde ya da yakınında patlaması ile üretilen büyük türbülans, sıcaklık ve basınçtan dolayı oluştuğunu tespit etmiştir. Aynı zamanda kavitasyon ve kabarcık çöküşünün, suyun kaynama esnasında oluşturduğu

gürültünün kaynağı olduğu belirlenmiştir (Mason 1990; Mason 1999; Mason and Lorimer 2002).

Sesin frekans birimi hertz'dir. İnsan kulağı 20 Hz- 20KHz aralığındaki ses dalgalarını duyabilmektedirler. Ultrases insanın duyma sınırının üstündeki bir ses frekansı olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda yüksek frekanslarda sıvıda kavitasyon oluşturabilen cihazların gelişmesi ile sono-kimyasal etkilerin oluşturulduğu ultrases aralığı 1-2 MHz'e kadar genişletilmiştir. Şekil 2.1'de temel ses frekansları gösterilmiştir (Mason and Cordemans 1996).

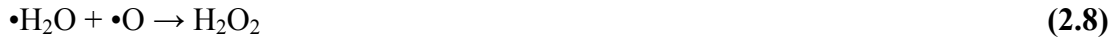


**Şekil 2.1.** Sesin frekans aralığı

Sesin bir sıvıda kavitasyon üretmesi şu şekilde açıklanabilir: ses herhangi bir sıvı içinde sıkışma ve genişleme fazlarını içeren bir dalga olarak yayılabilir. Ultrasonik dalgalar bütün ses dalgaları gibi sıkışma ve genişleme döngüsünden oluşurlar. Sıkışma fazı bir sıvıda molekülleri beraber iterek bir “pozitif basınç” ortaya koyar. Genişleme fazı ise molekülleri birbirinden ayırarak “negatif basınç” ortaya koyar. Moleküller arasındaki “kritik moleküler mesafe” R'nin (su için  $10^{-8}$ cm) aşılması için, bir sıvıya büyük bir negatif basınç uygulanırsa sıvı kırılacaktır ve boşluklar meydana gelecektir. Kabarcığın

rezonans frekansı, uygulanan ses frekansına eşit olduğundaki denge anına kadar bu kabarcıklar içlerine ortamdan gaz ve buhar alarak denge büyüklüklerine kadar büyürler. Bu noktada kabarcık ses alanından etkili bir şekilde enerjiyi absorplayacaktır. Kabarcık aşırı büyüdüğünde artık ses alanından enerjiyi absorplayamayacak ve çevreleyen sıvı kabarcığının içine dalarak kabarcığın şiddetle patlamasına sebep olacaktır (Eren 2009).

Ultrasonik olarak suyun bozunma reaksiyonları şu şekildedir:



Kavitasyon oluşma mekanizmasına göre akustik, hidrodinamik, optik ve partikül kavitasyon olmak üzere dörde ayrılır. Bunlardan yalnızca hidrodinamik ve akustik kavitasyon kimyasal reaksiyonlar üzerinde etkilidirler. Optik ve partikül kavitasyon ise kimyasal reaksiyonlar üzerinde değişim göstermeyen tek bir kavitasyon kabarcığı oluştururlar. Kavitasyon kimyasal reaksiyonlar üzerinde: reaksiyonları hızlandırır, kütle transferini artırır, katalizörü daha etkili hale getirir, reaktif türler oluşturur, reaksiyon mekanizmasını değiştirir, reaksiyon basamaklarını azaltır. Bir sıvının tamamen bozundurulması ve böylelikle gaz ya da buharla dolacak bir boşluk oluşturulması için sınırlı bir süre gereklidir. Yüksek frekans ses dalgalarında, kabarcık oluşturmak için gerekli süre, gevşeme döngüsü boyunca gerekli olan süreden uzun olabilir. Frekans arttıkça kavitasyon kabarcıklarının mevcut sürede üretilmesi daha zordur. Bu konuda

yapılmış bir çalışmada 40 kHz'de oluşan kavitasyonu, 400 kHz'de oluşturmak için 10 kat daha fazla güç (amplitüt) uygulaması gerektiği belirlenmiştir (Eren 2009).

Son yıllarda sono-kimyaya artan ilgi, nispeten pahalı olmayan laboratuvar ekipmanlarının kullanımını gündeme getirmiştir. Bu ekipmanlar genellikle ultrasonik banyo ve prob tipindedir. Ultrasonik banyolar, kirlenmiş laboratuvar ekipmanlarını temizlemede kullanılırken, proplar ise çoğunlukla biyolojik hücre parçalanması için kullanılmaktadır. Her iki ekipmanda temel olarak elektrik jeneratörü ve ultrasonik transdüktör içermektedir. Transdüktör, elektrik enerjisini ultrasonik enerjiye çeviren bir alet olarak tanımlanabilir. Piezoelektrik transdüktörü elektrik enerjisini ultrasonik enerjiye çevirmektedir. Maksimum ultrasonik şiddet, ultrasonik transdüktörün ışıyan yüzeyindeki güç yoğunluğudur. Güç şiddeti transdüktörün içine giren elektriksel güç olarak tanımlanır. Temizleme banyoları düşük şiddetli, prob sistemler ise yüksek şiddetli sistemlerdir.

Ultrases parçalanması zor organik bileşiklerin su ortamından uzaklaştırılmasında ileri bir arıtım yöntemi olarak kullanılırsa, çoğunlukla orta frekanslı ultrasonik ekipmanların kullanılması gerekecektir. Orta frekansa sahip ultrasonik cihazların reaktör sistemlerini işletmek yüksek frekanstaki ultrasese göre daha kolaydır. Ultrases; fenol ve türevleri, benzen, toluen, klorlu çözücüler, eterler, doğal organik maddeler, surfaktanlar, tekstil boyar maddeler, klorofloro karbonlar ve pestisitler gibi çeşitli organik maddelerin oksidasyonu, hücre parçalanması ve bakteri kümelerinin ayrılması, yüzey kirliliklerinin ve biyofilmlerin uzaklaştırılması, organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılması, dumanların ve aerosollerin toplanması, sıvılardan köpük giderimi, arıtma çamurlarının stabilizasyonu ve susuzlaştırılması gibi alanlarda kullanılmaktadır (Eren 2009).

### **2.6.2. Ultrasesin etkileri**

Ultrasesin fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkileri bulunmaktadır. Fiziksel etkileri;

**Kabarcık oluşumu:** Yeterince büyük şiddetli ultrases dalgaları sıvılarda kabarcıklaşma yaratır. Bu yol ile sıvı içerisinde bulunan katı cisimciklerin ve bakterilerin parçalanması sağlanır.

**Isı etkisi:** Farklı ortamlarda ve farklı ultrases dalgaları ile yapılan deneyler, ses titreşim enerjisinin ısı enerjisine dönüştüğünü ve ortamın ısındığını göstermiştir.

**Sis oluşumu:** Bir sıvı içerisinde ilerleyen şiddetli bir ultrases dalgası hava-sıvı sınırında yansıdığı zaman sıvı molekülleri püskürür ve sıvı yüzeyinde bir sis tabakası gözlemlenir.

**Gazdan ayırma:** Bazı durumlarda katı ve sıvı içinde çözülmüş bulunan gazların artırılması gerekebilir. Bu amaç ile gazdan artılmak istenen madde de ultrasese tabi tutulur.

**Kimyasal etkileri:** Reaksiyon hızlanması, oksitlenme, bileşim bozulması, kristalleşme, kaynama sıcaklığının değişmesi, molekül zincirlerinin parçalanması.

Biyolojik etkileri olarak ise;

**Isı etkisi:** ultrasese maruz kalmış bir organın sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir.

**Mikro masaj etkisi:** Ultrases bir organda yayılırken hücre grupları periyodik basınç değişimine maruz kalır. Bu olaya sesin ultra masaj etkisi denir.

**Elektriksel etkisi:** Bazı protein veya selüloz molekülleri gibi iri biyolojik moleküller piezoelektrik olayı gösterirler. Ultrasenin oluşturduğu basınç değişimi iri biyolojik parçacıkların elektriksel kutuplanmasına yol açmaktadır.

İvme etkisi: Ultrases titreşimini alan bir ortam parçacığı oldukça büyük bir ivme ile titreşir (Büyüktanır ve Karadağ 2010).

## **2.7. Sono-sorpsiyon**

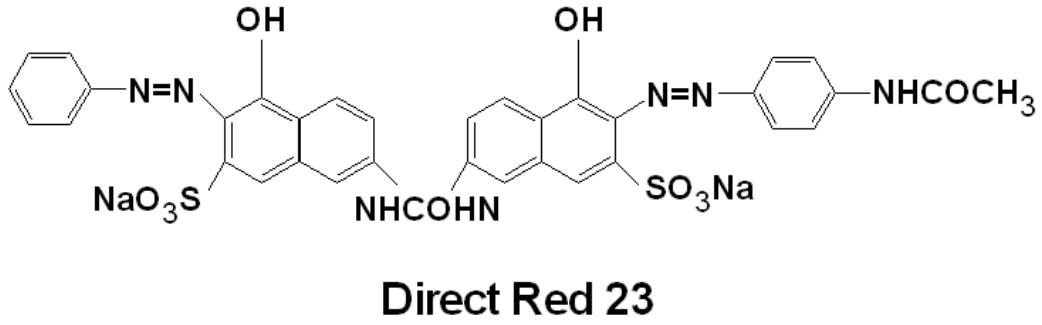
Sono-sorpsiyon işlemlerinde en yaygın kullanılan elektromanyetik dalgalar frekansı 20000 Hz ile 1GHz arasında olan ultrases dalgalarıdır. Ultrasonik dalgalar günümüzde atık su arıtımında kullanılmaya başlanmıştır. Aynı zamanda sono- kimya mühendisliği katı sıvı fazlarındaki çevre kirleticilerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesleriyle birleştirilen sono-sorpsiyon fenol ve boya gibi makro moleküllerin arıtılmasında etkin olarak kullanılmaktadır. Ultrases dalgaları reaktöre gönderildiğinde küçük sıvı ve gaz partiküllerinin birbiriyle çarpışmasına ve difüzyonuna neden olur. Yüksek sıcaklık ve basınçlarda uyarılmış kavitasyon enerjisi gaz kabarcıklarının su içerisinde çarpışarak su moleküllerinin termal olarak hidrojen atomu ile hidroksil radikallerinin oluşumuna neden olur. Hidroksil radikalleri ile kavitasyon kabarcıklarının çarpışması sonucu çevre mühendisliğinde endüstriyel atık suların ve boyar maddelerin parçalanmasında kullandığımız sono-kimyasal reaksiyonlar oluşur. Ortamda hidrojen peroksit ve çok değerlikli metal oksit gibi katalizör görevi yapan kimyasal oksidanların bulunması durumunda parçalama prosesleri çok kısa sürede ve çok daha etkili olur.

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan boyar madde

Çalışmada Color index (C.I.) skalasında “C.I. Direct Red 23” olarak bilinen boya kullanılmıştır. Kimyasal formülü  $C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$  olup molekül ağırlığı 813,72 g/mol'dür. Direct Red 23 boyasının kimyasal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Direct Red 23'ün moleküler yapısı

##### 3.1.2. ZnO

Çalışmada sorbent olarak kullanılan çinko oksit, kimyasal formülü ZnO olan beyaz toz halinde %90 saflıkta kokusuz, asit ve alkalilerde çözünen, su ve alkolde çözünmeyen inorganik bir maddedir.

##### 3.1.3. UV lamba

Çalışmada kullanılan UV lamba 254 nm dalga boyuna ve  $44W/m^2$  ışık şiddete sahiptir. Bu lamba için Pen-Ray Power Supply 230 V - 50/60 Hz güç sağlayıcı kullanılmıştır.

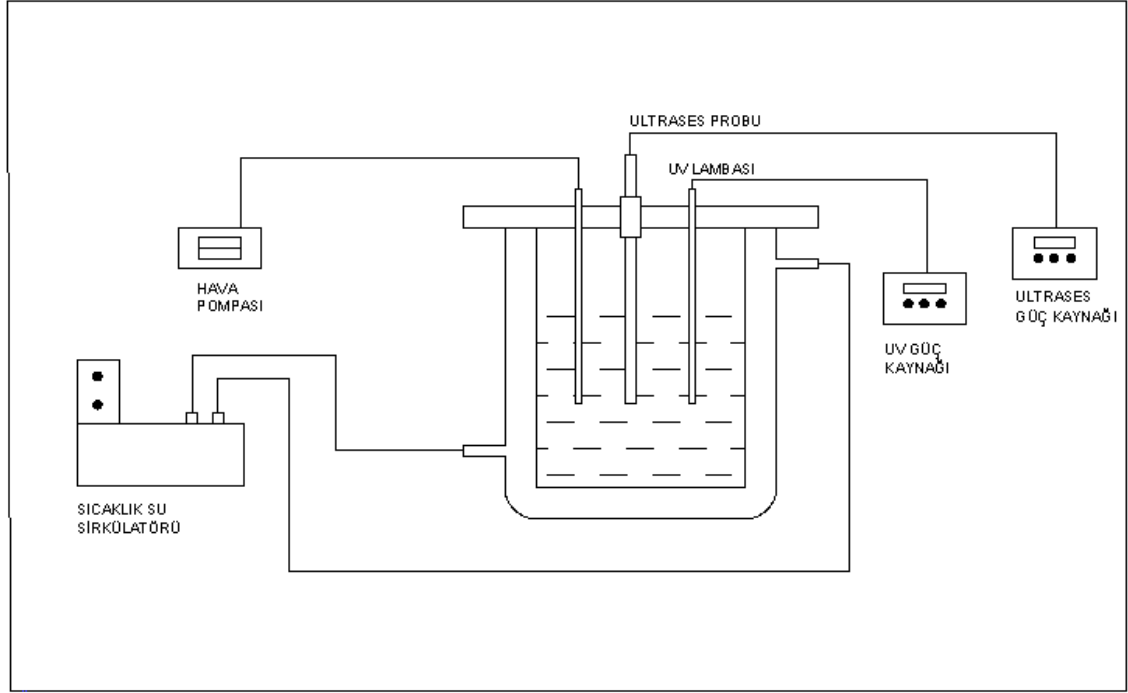
UV lamba 1 L deney hacmi sahip reaktörün içine direk daldırılarak kullanılmıştır. Kullanım esnasında reaktör alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

#### **3.1.4. Ultrases cihazı**

Çalışmada 20 kHz prob tipli ultrases cihazı kullanılmıştır. 750 W gücünde 1 L deney hacmine sahip reaktörün içine monte edilerek kullanılmıştır. Cihaz için kullanılan reaktör su (ısıtma-soğutma) ceket sistemine sahip olup deney çözeltisi sabit sıcaklıkta tutulmuştur.

#### **3.1.5. Deney düzeneği**

Direct Red 23 boyar maddesinin bozunma denemelerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Denemeler dış yüzeyi ışığa karşı yalıtılmış ceketli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı programlanabilir sabit sıcaklık su sirkülatörü ile sabit tutulmuştur. Reaktörün üst kısmından Pen-Ray UV Lamba (Cole-Pormer 254 nm 44 W7m<sup>2</sup>) çözeltiye daldırılmıştır. Reaksiyon ortamındaki çözünmüş oksijen (O<sub>2</sub>) konsantrasyonu, 2 m<sup>3</sup>/gün debiye sahip bir pompa vasıtasıyla doymuş konsantrasyon sağlanacak şekilde hava gönderilerek sağlanmıştır. Aynı zamanda çözeltiye %50 amplitüt şiddetinde ultrases enerjisi verilmiştir.



**Şekil 3.2.** Direct Red 23 boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek

### 3.2. Metot

#### 3.2.1. Direct Red 23 stok çözeltisinin hazırlanması

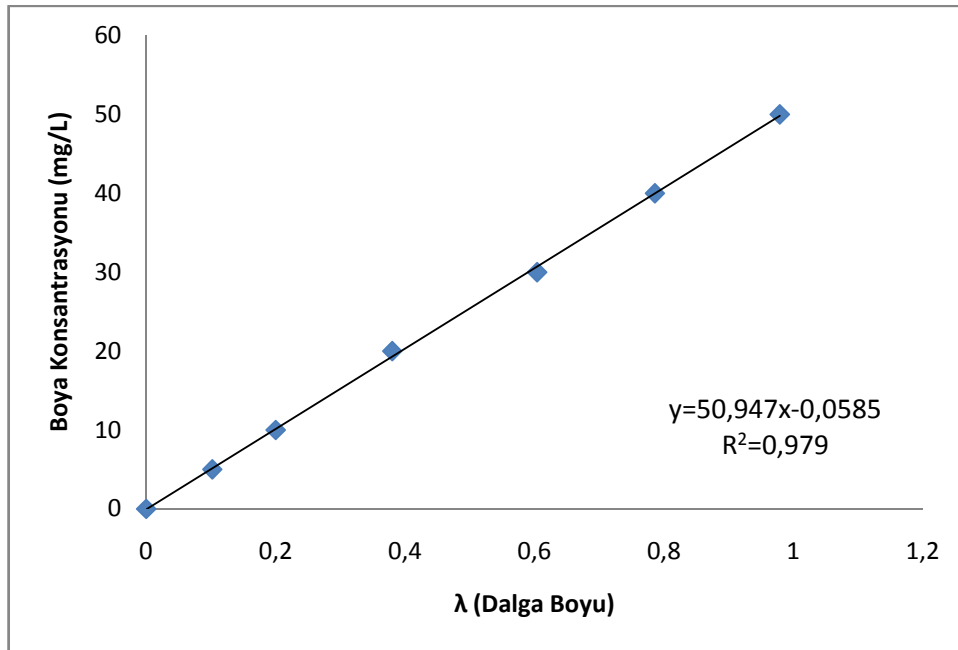
1000 mg/L'lik Direct Red 23 stok çözeltisi 1 g Direct Red 23 boyasınının 1 L deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2.2. Deney ve analiz yöntemleri

Çalışma boyunca boya numune ölçümleri spektrofotometrik olarak UV-160A (SHIMADZU) markalı spektrofotometrede yapılmıştır. Bu amaçla daha önceden hazırlanmış olan Direct Red 23 stok çözeltisinden belli oranlarda seyreltilerek 1 L'lik yeni numune elde edildi. Elde edilen bu numune 20 kHz prob tipli, 750 W gücünde, 1 L

reaktör hacmine sahip ultrases cihazının reaktörüne yerleştirildi. Burada sabit sıcaklık su sirkülatörü ile sıcaklığı 40°C'ye sabitlendikten sonra içerisine 1 gram ZnO eklendi. İçerisine 2 m<sup>3</sup>/gün debiye sahip hava ile beraber ultrases cihazından %50 amplitüt şiddetinde ses dalgası gönderildi. 1 saat süre zarfı içerisinde daha önceden belirlenen zaman (dakika) aralıkları ile numuneler alınarak borsilikat tüplere konuldu. Bu numuneler daha sonra 4000 rpm'de 7 dakika (RUNNE HEIDELBERG) marka santrifüj cihazında santrifüj yapıldı. Daha sonra buradan alınan numuneler 500 nm'de UV-160A (SHIMADZU) marka spektrofotometrede okunarak absorbans değerleri belirlendi.

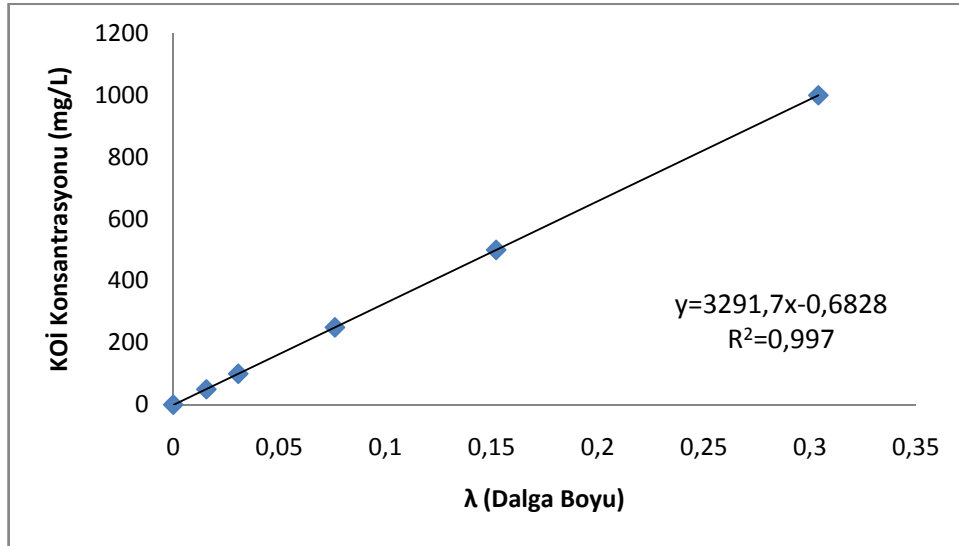
Boya konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.3'de verilmiştir.



**Şekil 3.3.** Boya konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi (mg/L)

### 3.2.3. KOİ analizi

Çalışma boyunca Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ölçümleri spektrofotometrik olarak UV-160A (SHIMADZU) markalı cihazda yapılmıştır. Bu amaçla daha önceden hazırlanmış olan Direct Red 23 stok çözeltisinden belli oranlarda seyreltilerek farklı KOİ değerleri içeren bir seri numune elde edildi. Belli oranda KOİ içeren bu numunelerden 1,5 ml alınarak, borsilikat tüplere konuldu ve üzerine litresinde 10,216 gram  $K_2Cr_2O_7$ , 167 ml  $H_2SO_4$  ve 33 gram  $HgSO_4$  bulunan parçalama çözeltisinden 1 ml ve litresinde 11 gram  $AgSO_4$  bulunan  $H_2SO_4$  'ten 1,5 ml ilave edildi.  $148^\circ C$ 'de 2 saat süreyle CR 2200 markalı termoreaktörde kapakları kapalı olarak ısıtıldı. Buradan alınan numuneler oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 600 nm'de UV-160A (SHIMADZU) marka spektrofotometrede absorpsiyon değerleri belirlendi. Bu şekilde elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla örneklerdeki KOİ değerleri belirlendi. KOİ konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.4'de verilmiştir.



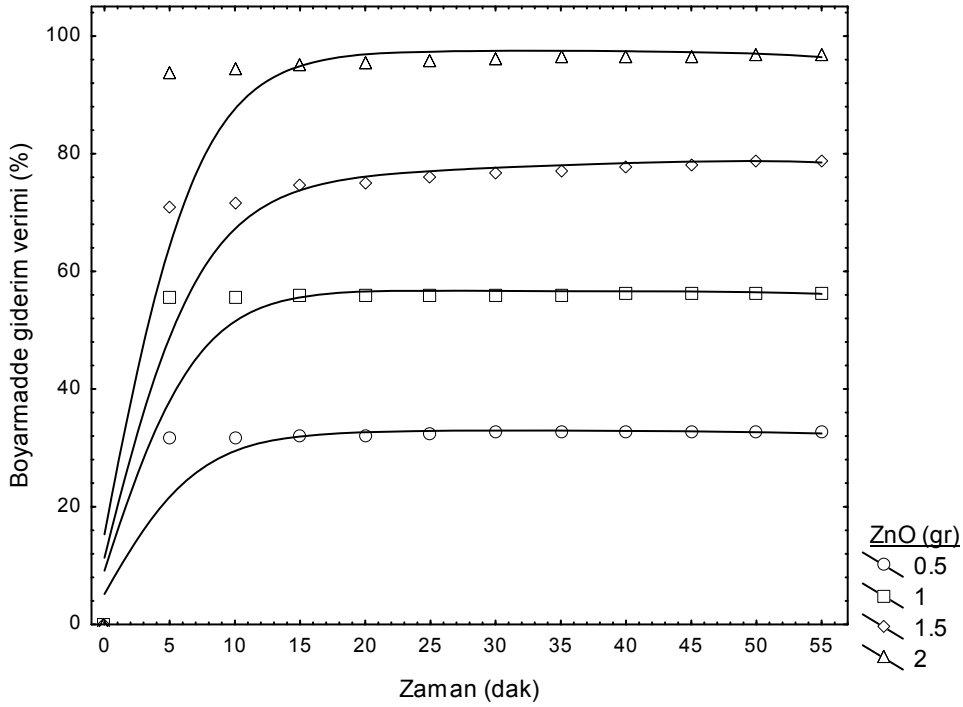
Şekil 3.4. KOİ konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi (mg/L)

## **4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA**

### **4.1. Boyar Madde Giderim alıŐmaları**

#### **4.1.1. ZnO fonksiyonu olarak boyar madde giderimi**

Ultrases/ZnO prosesi ile boyar madde giderim verimleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir. ZnO miktarı 0.5 g dan 2 g’a kadar değiştirilip boyarmadde giderim verimleri incelendiği zaman en yüksek verim 2 g/L ZnO miktarı ile elde edilmiş olup giderim verimi %99 olarak bulunmuştur. Yalnızca ultrases kullanılarak yapılan çalışmalarda Direct Red 23 boyasında ultrases uygulamaları ile dikkate değer miktarda boyar madde giderimi gerçekleştirilemediğinden bu durum grafiğe aktarılmamıştır. Yapılan bu çalışmalarda ultrases kullanmaksızın ortama ZnO katılıp sisteme hava gönderildiğinde boyar madde gideriminin gerçekleştiği gözlemlenmiŐ, bu durumda boyar madde giderim verimlerinin arttığı belirlenmiştir. Yani bu durumda sono-sorpsion prosesinin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Çalışmada yalnızca ultrases kullanılmasında boyar madde giderim veriminin gerçekleşmediği belirlenmiştir. Boyar madde giderim veriminin genellikle ilk 5 dakikada dengeye ulaştığı ve ilk beŐ dakikadan sonra kısmen giderim olduğu, bunun da sonucu önemli derecede etkileyen bir faktör olmadığı görülmüştür. Bu durum sorbent ve ultrasesin sağladığı hızlı temas etkisine bağlı olarak oluşan hızlı tepkime reaksiyonları ile açıklanabilir.

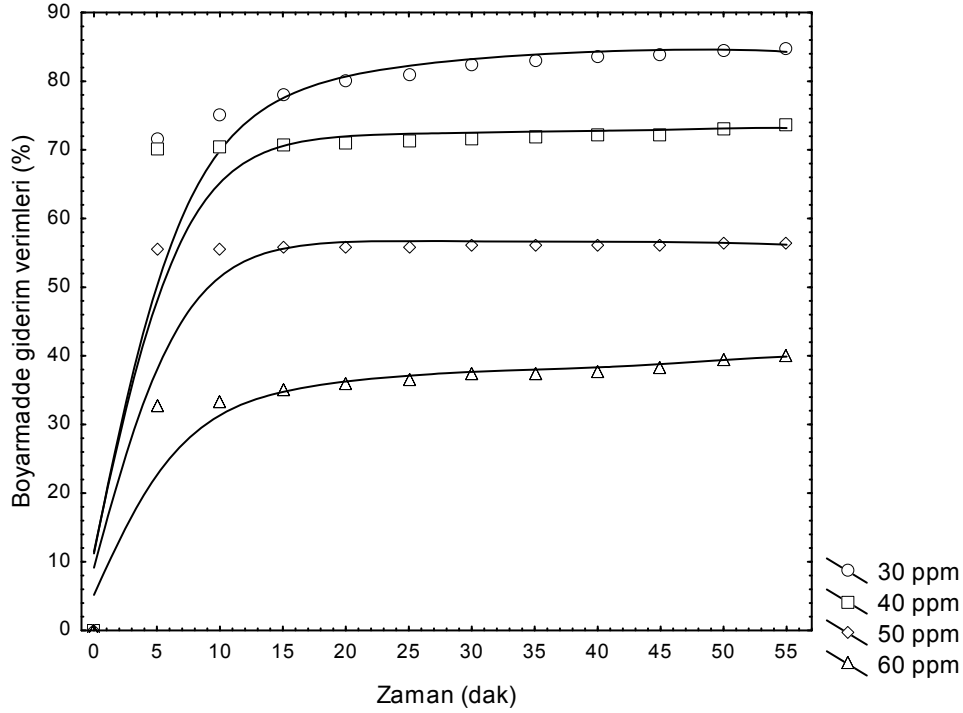


**Şekil 4.1.** ZnO fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L, amplitüt=%50, pH=7,8, T=40°C, hava debisi=2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.1.2. Boyar madde konsantrasyonuna göre giderim verimi

Şekil 4.2 incelendiğinde ultrasesli ortamda ZnO kullanılarak boyar madde giderim verimleri incelenmiştir. Ortamda ultrasonik ışınma %50 amplitüt eşliğinde 1 g/L ZnO kullanılarak boyar madde giderim verimleri incelenmiştir. Boyar madde konsantrasyonları 30 ppm'den 60 ppm'e kadar değiştirilmiş ve en yüksek verime 30 ppm'de ulaşılmıştır. Yapılan ön denemeler incelendiğinde boyar madde giderimi sonorsorpsiyon ve kısmen de olsa ultrases/ZnO prosesi ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Boyar madde giderim veriminin genellikle ilk 15 dakikada dengeye ulaştığı ve onbeş dakikadan sonra kısmen giderim verimleri artmıştır.

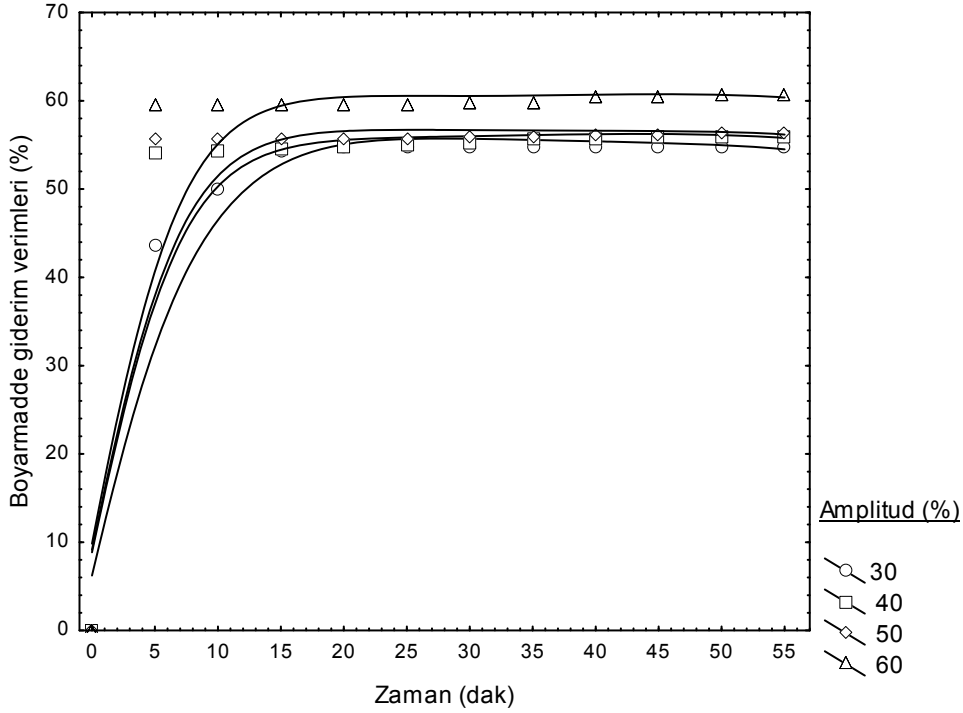


**Şekil 4.2.** Boyar madde giderim verimleri

\*ZnO=1 g/L, amplitüt=%50, pH=7,8 T=40°C, hava debisi 2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.1.3. Amplitüt fonksiyonu olarak boyar madde giderimi

Ultrases/ZnO prosesi ile çeşitli amplitütlarda (30–60%) boyar madde giderim verimleri incelenmiş amplitüt miktarının artması ile boyar madde giderim verimleri kısmen de olsa artmış ve %60 amplitütta giderim verimi maksimum olmuştur. Bu durum ultrasonik ışımanın etkisini kısmen de olsa ortaya koymuştur. Önceki deneysel çalışmalarda olduğu gibi bu deneyde cihazın amplitüt değerinin artırılması ile çözelti ortamı iyi bir şekilde karışmış olup Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi sono-sorpsiyon prosesinin hızlanmasına amplitüt değerinin artırılması katkıda bulunmuştur. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi amplitüt değeri %60 olduğu zaman 55. dakikada boyar madde giderim verimi yaklaşık olarak %60 olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.3.** Amplitüt fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri

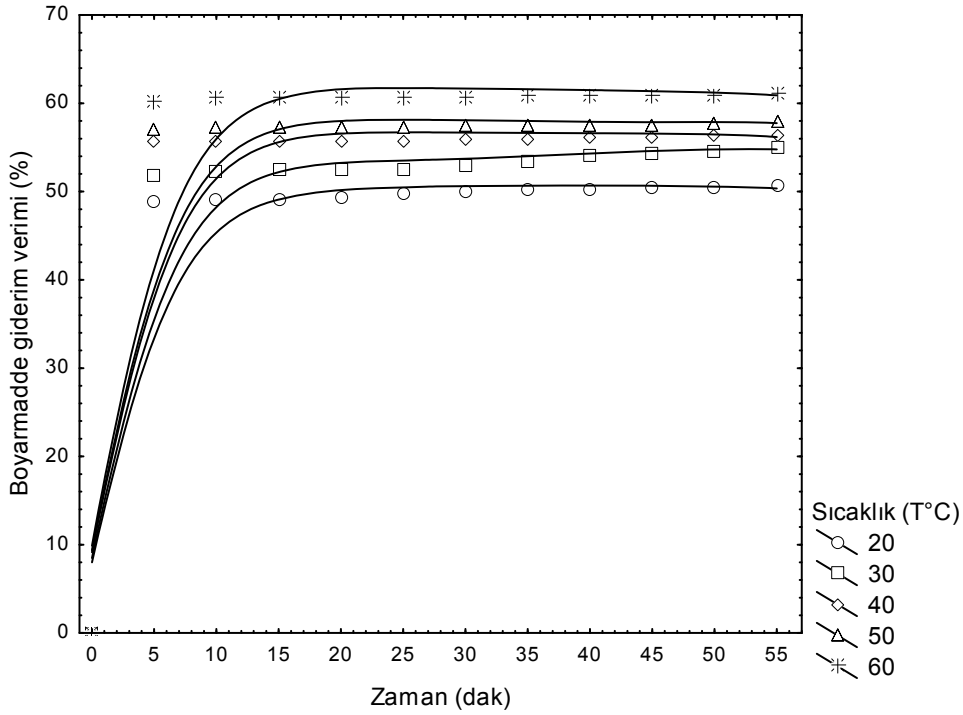
\* $C_0=50$  mg/L, ZnO=1 g/L, pH=7,8, T=40°C, hava debisi=2 m<sup>3</sup>/gün.

Grafik incelendiğinde boyar madde giderim veriminin genellikle ilk 5 dakikada dengeye çok yaklaştığı, bu dakikadan sonra kısmen giderim olduğu, bunun da sonucu önemli derecede etkileyen bir faktör olmadığı görülmektedir. %30 amplitütte giderimin az, daha yüksek şiddetlerde giderimin artması ultrases şiddetinin reaksiyon üzerinde etkili olduğunu ortaya koymaktadır.

#### 4.1.4. Sıcaklık fonksiyonu olarak boyar madde giderimi

Şekil 4.4 sıcaklığın ultrases/ZnO prosesi ile boyar madde giderimine etkisini göstermektedir. Sıcaklık değerleri (20–60°C) aralığında değiştirilip boyar madde giderim verimleri hesaplanmıştır. En yüksek boyar madde giderim verimleri 60°C elde edilmiştir. Diğerleri sırası ile 50, 40, 30 ve 20°C değerlerinde elde edilmiştir. Bu duruma sıcaklığın artması ile ZnO partiküllerinin ve boyar madde molekülleri arasındaki kinetik enerjilerinin artmasının sebep olacağı düşünülmektedir. Arrhenius

eşitliği dikkate alındığında reaksiyon hız sabitlerinin artması boyar madde giderim verimlerinin artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.4’de görüldüğü gibi 55. dakikada sıcaklığın artarak 60°C olması durumunda boyar madde giderim verimi yaklaşık olarak %60 olarak bulunmuştur.



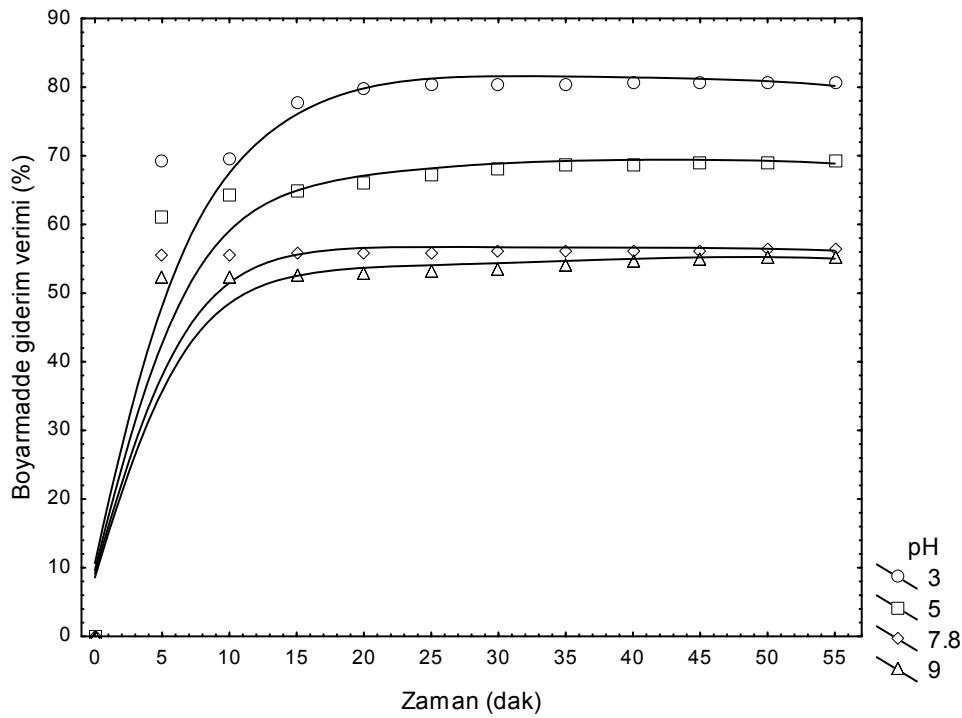
**Şekil 4.4.** Çözeltideki sıcaklığın fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri  
\* $C_0=50$  mg/L, ZnO=1 g/L, amplitüt=%50, pH=7,8, hava debisi= $2m^3/gün$ .

Grafik incelendiğinde boyar madde giderim veriminin genellikle ilk 5 dakikada dengeye ulaştığı görülmektedir.

#### 4.1.5. pH fonksiyonu olarak boyar madde giderimi

Şekil 4.5 boyar madde giderim verimlerinin çözeltinin pH'ına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan boyar madde (Direct Red 23) olup kendi pH değeri 7,8'dir. Boyar madde asidik ortamda parçalandığı yapılan deneylerle

belirlenmiştir. Bu nedenle ortam pH'sının azalması ile boyarmadde giderim verimleri artmış olup pH=3 değerinde maximum olmuştur. Önceki deneylerde olduğu gibi bu deneyde de ultrasones/ZnO prosesi ile yapılan çalışma sono-sorpsiyon ve kısmende olsa ileri oksidasyon prosesi ile meydana geldiği düşünülmektedir. Şekil 4.5 incelendiğinde pH=3'de 55. dakika sonunda boyar madde giderim verimi yaklaşık olarak %80 olduğu görülmektedir.



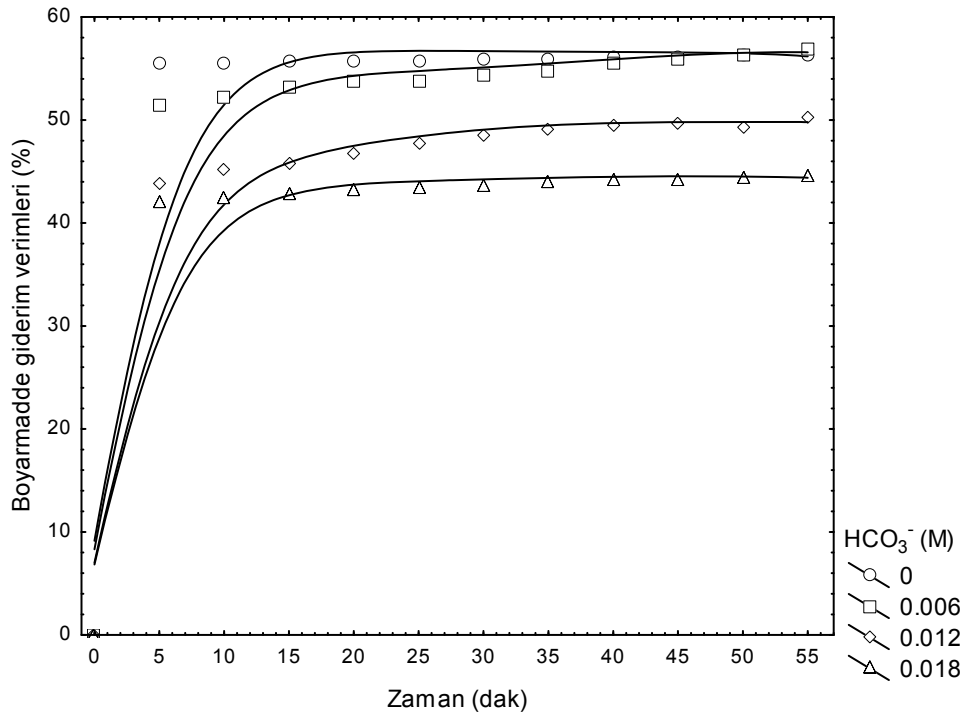
**Şekil 4.5.** pH fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L, amplitüt=%50, ZnO=1 g/L, T=40°C, hava debisi=2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.1.6. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> fonksiyonu olarak boyar madde giderimi

Şekil 4.6 ultrasones/ZnO prosesi ile boyar madde giderimine bikarbonat iyonlarının yani alkali şartların etkisini göstermektedir. Bikarbonat iyonları proseste meydana gelen hidroksil radikallerini söndürmektedir. Bu nedenle bikarbonat konsantrasyonunun artması ile boyar madde giderim verimlerinin azaldığı belirlenmiştir. Önceki yapılan deneylerde olduğu gibi bu yapılan deneylerde giderimin büyük bir kısmı ilk 10

dakikada gerçekleştiği belirlenmiştir. 10 dakikadan sonra ise giderim verimleri azalmış ultrases/ZnO prosesinin sono-sorpsiyon mekanizması üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Yapılan bu çalışmada önceden de belirtildiği gibi yalnızca ultrasesin etkisinin boyar madde giderim verimine etkisinin olmadığı belirlenmiştir.



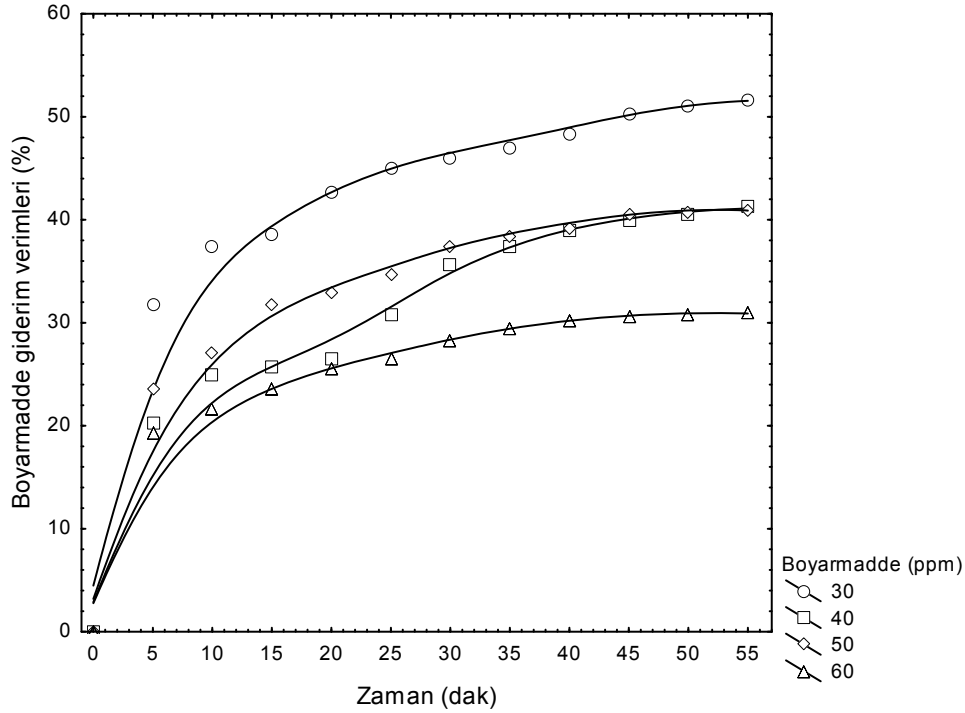
**Şekil 4.6.** Bikarbonat fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L, ZnO=1 g/L, amplitüt=%50, pH=7,8, T=40°C, hava debisi=2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.1.7. Reaktöre gönderilen havanın fonksiyonu olarak boyar madde giderimi

Yapılan bu çalışmada ultrases kullanmadan sisteme gönderilen havanın boyar madde giderimine etkisi araştırılmış ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi ultrases kullanmadan da sisteme gönderilen havanın boyarmadde giderim verimlerine olumlu bir etki yaptığı belirlenmiş ve bu durumun sorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Sisteme gönderilen hava çözelti ortamında homojen bir karışım sağlayıp boyar madde moleküllerinin ZnO üzerinde sorplandığını göstermiştir. İşte böylece Ultrases/ZnO prosesi ile yapılan çalışmada prosesin sono-sorpsiyon ile

meydana geldiği belirlenmiştir. Grafik incelendiğinde boyar madde gideriminin dengeye ulaşmasının zaman aldığı, hava (O<sub>2</sub>) uygulamasının verimi zmana bağlı olarak artırdığı ve reaksiyonun zamanla sınırlı olarak ilerlediği görülmektedir.



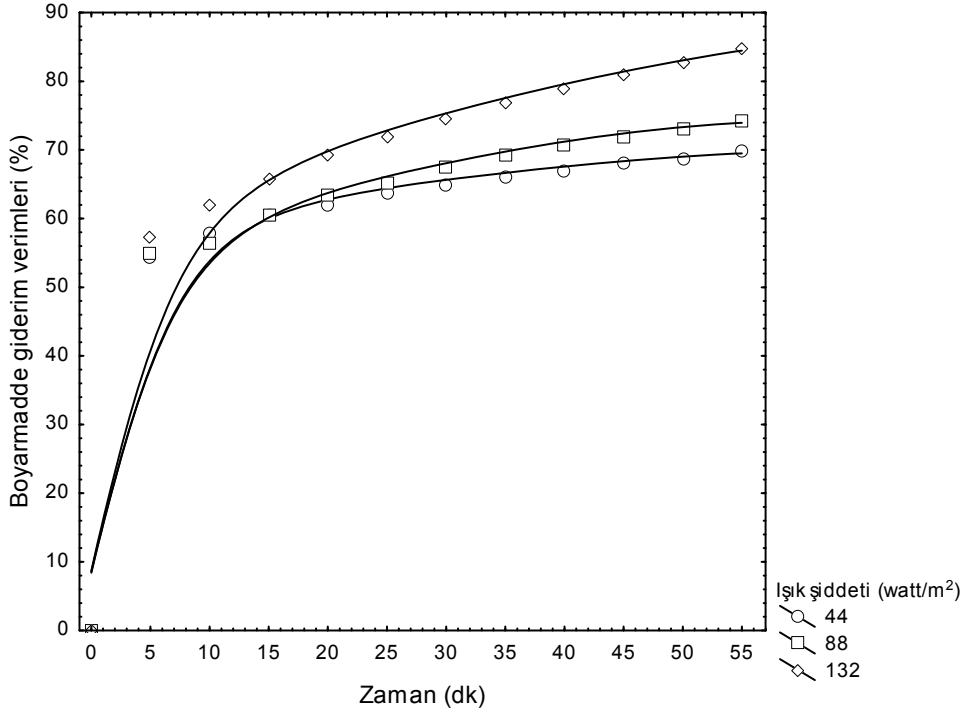
**Şekil 4.7.** Reaktöre gönderilen havanın fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri

\*ZnO=1 g/L, amplitüt=%50, pH=7,8, T=40°C, hava debisi=2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.1.8. UV lambanın fonksiyonu olarak boyar madde giderimi

Ultrases/ZnO/Uv prosesi ile yapılan çalışma Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekil 4.8 incelendiğinde boyar madde giderimi iki aşamada gerçekleştiği düşünülmektedir; ilk 10 dakikada sono-sorpsiyon, 10. dakikadan sonra foto-sono-katalitik proses üzerinden meydana geldiği düşünülmektedir. Foto katalitik oksidasyonun 55. dakikaya kadar devam ettiği belirlenmiştir. Kullanılan Uv lambaları kısa dalga boyuna (254nm) sahip, bir tanesinin ışık şiddeti 44 watt/m<sup>2</sup> olup çözeltiye tam olarak daldırılmıştır. Şekil 4.8 incelendiğinde en yüksek verime 132 watt/m<sup>2</sup> değerinde ulaşılmıştır. Sono-foto-katalitik

oksidasyonda boyar madde giderim verimlerinin ışık şiddetinin artması ile arttığı Şekil 4.8'de görülmektedir.

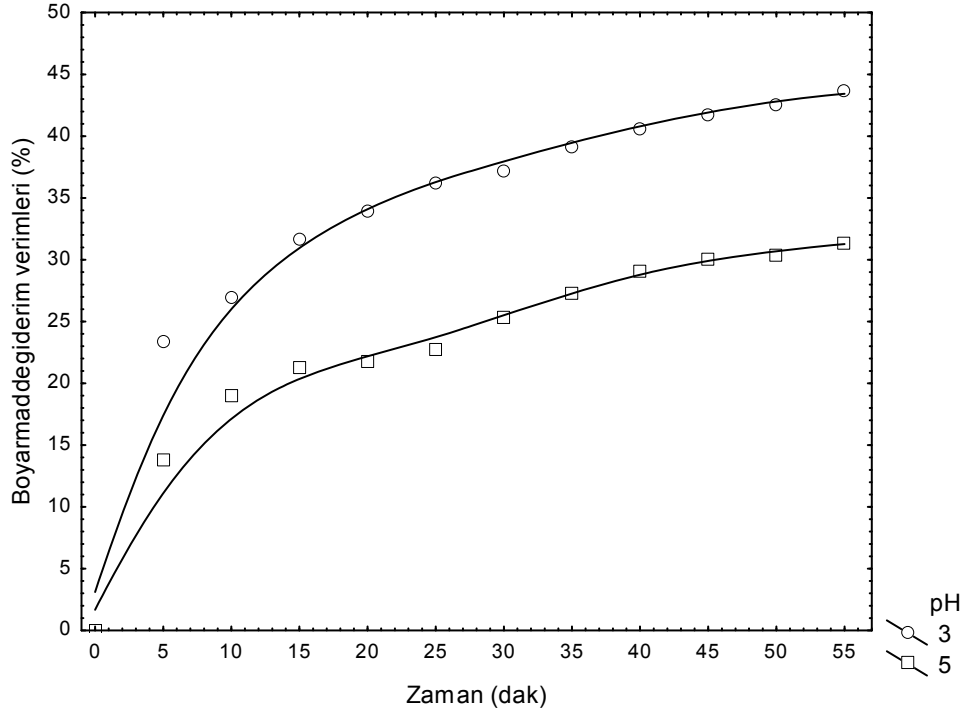


**Şekil 4.8.** UV'nin fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L, ZnO=1 g/L, amplitüt=%50, pH=7,8, T=40°C, hava debisi=2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.1.9. Ultrasessiz ortamda çözelti pH'sının fonksiyonu olarak boyar madde giderimi

Şekil 4.9 Ultrasessiz ortamda çözelti pH'sının fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri görülmektedir. Çözelti ortamına ses verilmeyip çözelti pH değerlerinin değiştirilmesi ile boyar madde giderim verimleri incelenmiş ve en yüksek verime pH 3'de ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu duruma düşük pH'da boyarmaddenin parçalanmasının neden olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 4.9.** Ultrasesiz ortamda çözelti pH'sının fonksiyonu olarak boyar madde giderim verimleri

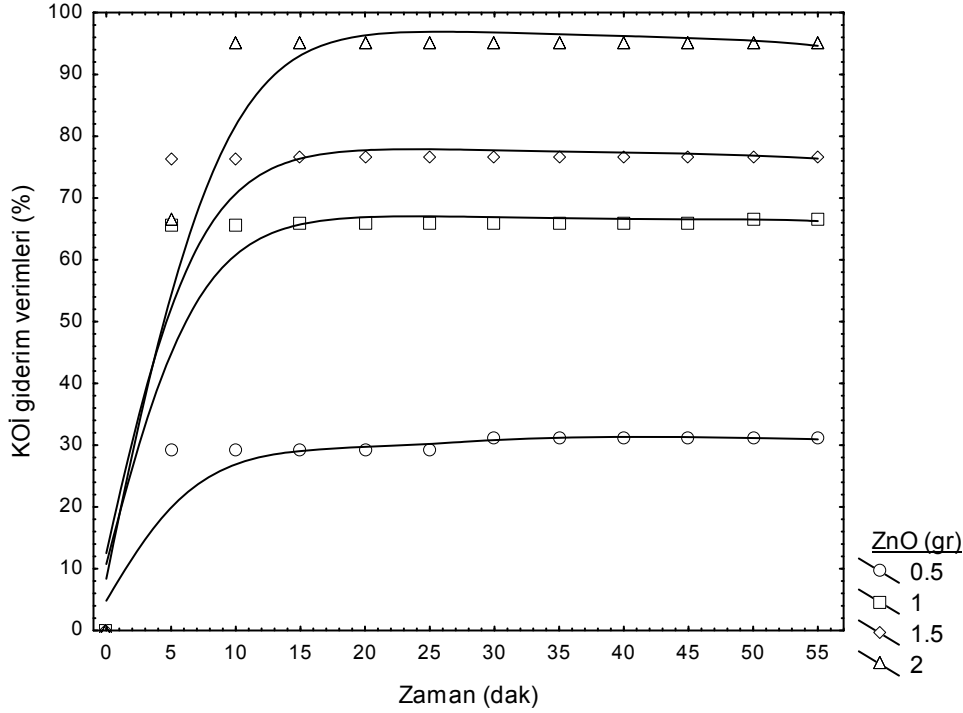
\* $C_0=50$  mg/L, ZnO=1 g/L,  $T=40^\circ\text{C}$ , hava debisi  $2\text{m}^3/\text{gün}$ .

## 4.2. KOİ Giderim Çalışmaları

### 4.2.1. ZnO fonksiyonu olarak KOİ giderimi

Ultrases/ZnO prosesi ile KOİ giderim verimleri boyar madde giderim verimleri ile uyumlu olup Şekil4.10'da gösterilmiştir. ZnO miktarı 0,5 gramdan 2 grama kadar arttırıldığında KOİ giderim verimleri incelendiği zaman en yüksek verim ZnO miktarının 2 g/L olduğu zaman olarak belirlenmiştir. Bu durumda verim yaklaşık olarak %99 olarak bulunmuştur. Yalnızca ultrases kullanılarak yapılan çalışmalarda ultrases ile KOİ giderimi gerçekleştirilemediğinden bu durum grafiğe aktarılmamıştır. Bu çalışmalarda ultrases kullanmaksızın ortama ZnO katılıp sisteme hava gönderildiğinde KOİ gideriminin gerçekleştiği belirlenmiştir. Yani bu durumda sono-sorpsiyon prosesinin

meydana geldiği düşünülmektedir. Çalışmada yalnızca ultrases kullanılırsa KOİ giderim veriminin gerçekleşmediği belirlenmiştir.

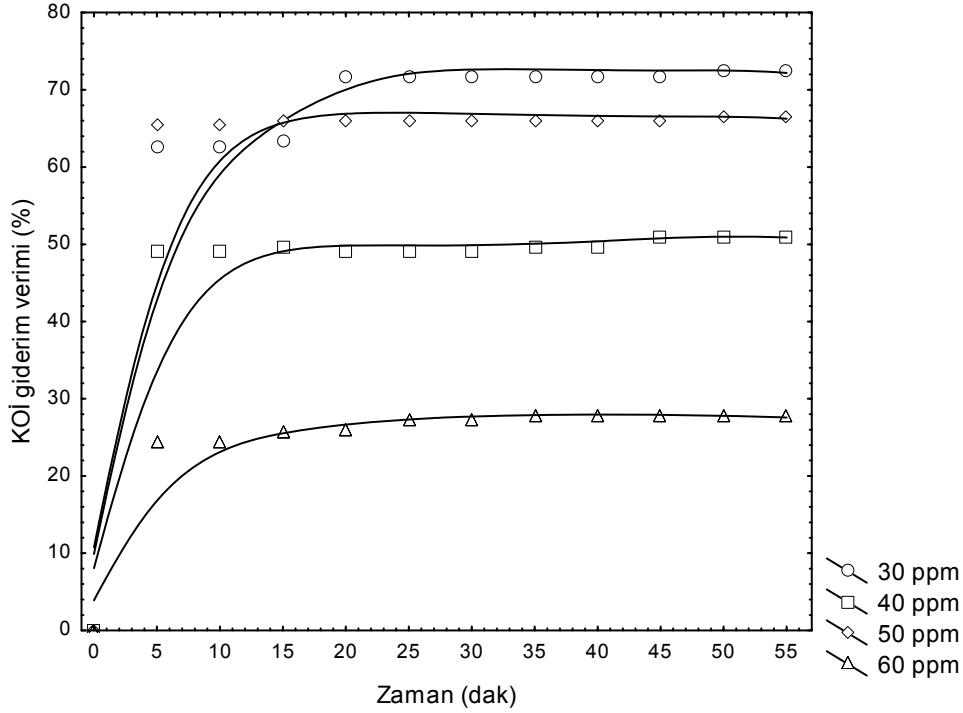


**Şekil 4.10.** ZnO fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L, pH=7,8, amplitüt=%50, T=40°C, hava debisi 2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.2.2. Boyar madde fonksiyonu olarak KOİ giderimi

Şekil 4.11. incelendiğinde ultrasesli ortamda ZnO kullanılarak KOİ giderim verimleri araştırılmıştır. Ortamda ultrasonik ışınma %50 amplitüt eşliğinde 1 g/L ZnO kullanılarak KOİ giderim verimleri incelenmiştir. KOİ deneyleri boyar madde konsantrasyonları 30 ppm'den 60 ppm'e kadar değiştirilmiş ve en yüksek verime 30 ppm'de ulaşılmıştır. 30 ppm'lik boyar madde konsantrasyonunda 55.dakikada yaklaşık olarak %70'nın üzerinde bulunmuştur. Yapılan ön denemeler incelendiğinde KOİ giderimi sono-sorpsiyon ve kısmen de olsa ileri oksidasyon prosesi ile gerçekleştiği düşünülmektedir. KOİ giderim verimleri genellikle ilk 10 dakikada gerçekleştiği yapılan çalışmadan anlaşılmıştır ve ilk 10 dakikadan sonra KOİ giderim verimleri değişmemiştir.

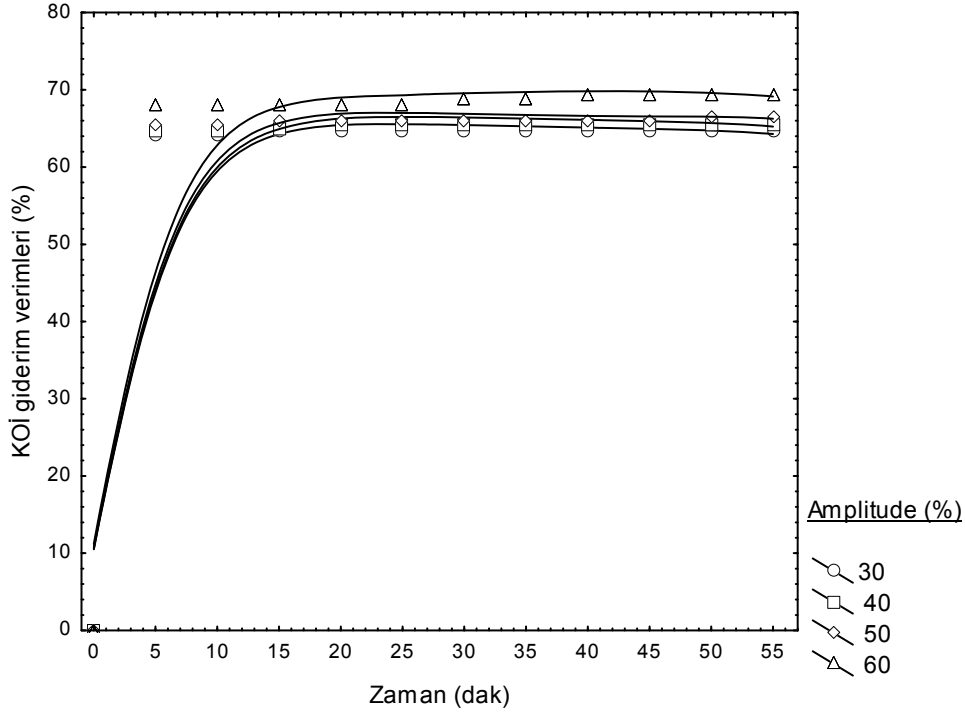


**Şekil 4.11.** Boyar madde fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri

\*ZnO=1 g/L, amplitüt=%50, pH=7,8, T=40°C, hava debisi 2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.2.3. Amplitüt fonksiyonu olarak KOİ giderimi

Ultrases/ZnO prosesi ile çeşitli amplitütlarda (30-60%) KOİ giderim verimleri incelenmiş amplitüt değerinin artması ile KOİ giderim verimleri kısmen de olsa artmış ve %60 amplitütte giderim verimi maksimum olmuştur. Bu durum ultrasonik ışımanın etkisini kısmen de olsa ortaya koymuştur. Önceki deneysel çalışmalarda olduğu gibi bu deneyde cihazın amplitüt değerinin artırılması ile çözelti ortamı homojen bir şekilde karışmış olup Şekil 4.12'den de görüldüğü gibi sono-sorpsiyon prosesinin hızlanmasına amplitüt değerinin artırılması katkıda bulunmuştur. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi amplitüt değeri %60 olduğu zaman 55. dakikada boyar madde giderim verimi yaklaşık olarak %60'nın üzerinde bulunmuştur.

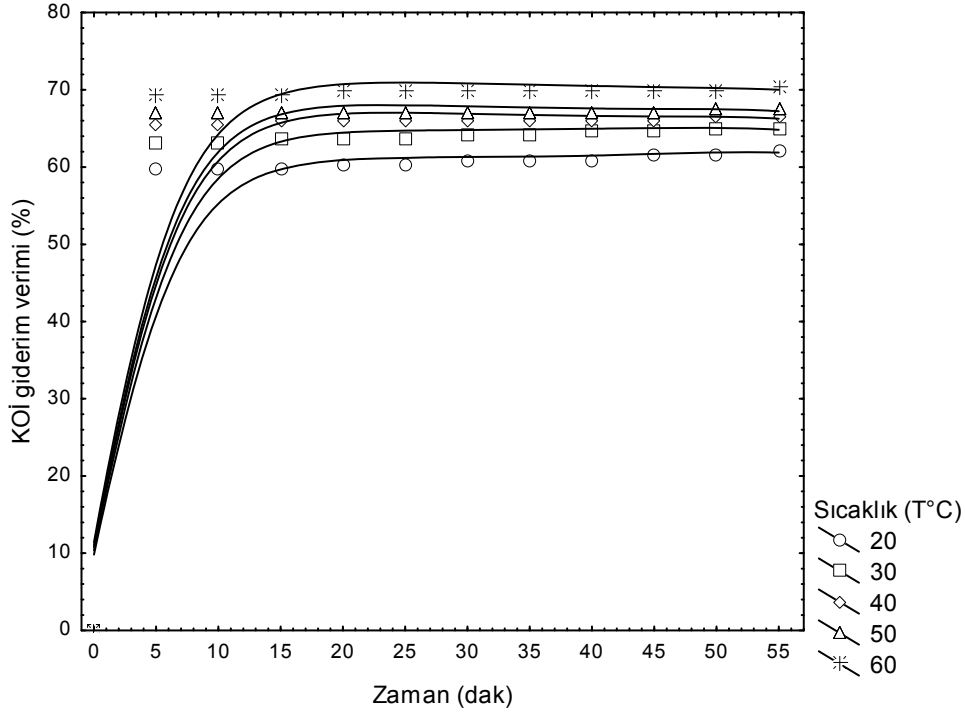


**Şekil 4.12.** Amplitüt fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L, pH=7,8, ZnO=1 g/L, T=40°C, hava debisi=2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.2.4. Çözelti sıcaklığının fonksiyonu olarak KOİ giderimi

Şekil 4.13, sıcaklığın ultrases/ZnO prosesi ile KOİ giderimine etkisini göstermektedir. Sıcaklık değerleri (20–60°C) aralığında değiştirilip KOİ giderim verimleri hesaplanmıştır. En yüksek KOİ giderim verimleri 60°C elde edilmiştir. Diğerleri sırası ile 50, 40, 30 ve 20°C değerlerinde elde edilmiştir. Bu duruma sıcaklığın artması ile ZnO partiküllerinin ve boyar madde molekülleri arasındaki kinetik enerjilerinin artmasının sebep olacağı düşünülmektedir. Arrhenius eşitliği dikkate alındığında reaksiyon hız sabitlerinin artması boyarmadde giderim verimlerinin artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.13’de görüldüğü gibi 55. dakikada sıcaklığın artarak 60°C olması durumunda KOİ giderim verimi yaklaşık olarak %60’nın üzerinde bulunmuştur.

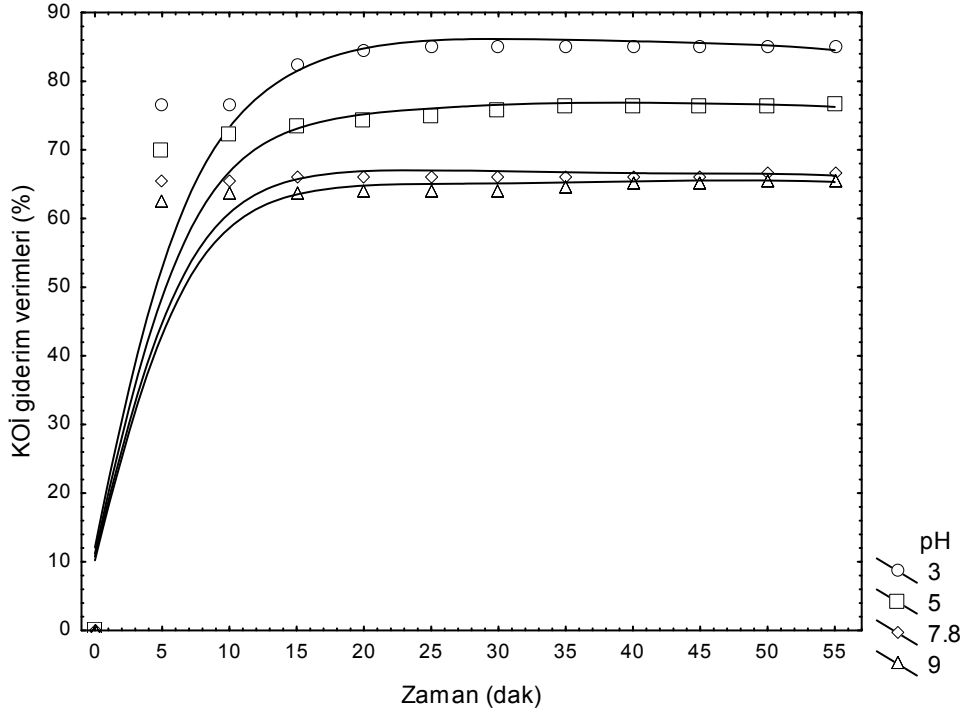


**Şekil 4.13.** Çözelti sıcaklığının fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L, ZnO=1 g/L, amplitüt=%50, pH=7,8, hava debisi=2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.2.5. pH fonksiyonu olarak KOİ giderimi

Şekil 4.14. KOİ giderim verimlerinin çözelti pH'ına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan boyar madde(Direct Red 23) olup kendi pH değeri 7.8 dir. Boyar madde asitik ortamda parçalandığı yapılan deneylerle belirlenmiştir. Bu nedenle ortam pH'sının azalması ile KOİ giderim verimleri artmış olup pH 3 değerinde maximum olmuştur. Önceki deneylerde olduğu gibi bu deneyde de ultrasones/ZnO prosesi ile yapılan çalışma sono-sorpsiyon ve kısmende olsa ileri oksidasyon prosesi ile meydana geldiği düşünülmektedir. Şekil 4.14. incelendiğinde pH 3'de 55. dakika sonunda boyar madde giderim verimi yaklaşık olarak %80'nin üzerinde olduğu görülmektedir.

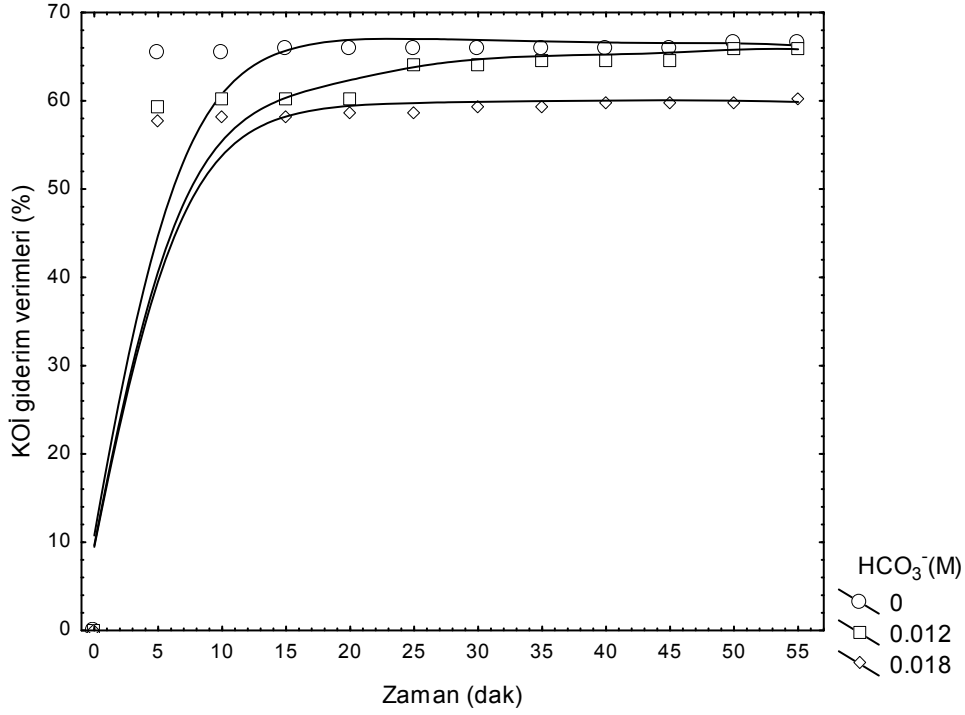


**Şekil 4.14.** pH fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L,  $T=40^\circ\text{C}$ ,  $\text{ZnO}=1$  g/L, amplitüt=%50, hava debisi  $2$  m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.2.6. $\text{HCO}_3^-$ fonksiyonu olarak KOİ giderimi

Şekil 4.15. ultrases/ZnO prosesi ile KOİ giderimine bikarbonat iyonlarının yani alkali şartların etkisini göstermektedir. Bikarbonat iyonları proste meydana gelen hidroksil radikallerini söndürmektedir. Bu nedenle bikarbonat konsantrasyonunun artması ile KOİ giderim verimlerinin azaldığı belirlenmiştir. Önceki yapılan deneylerde olduğu gibi bu yapılan deneylerde giderimin büyük bir kısmı ilk 10 dakikada gerçekleştiği belirlenmiştir. 10 dakikadan sonra ise giderim verimleri azalmış ultrases/ZnO prosesinin sono-sorpsiyon mekanizması üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir.

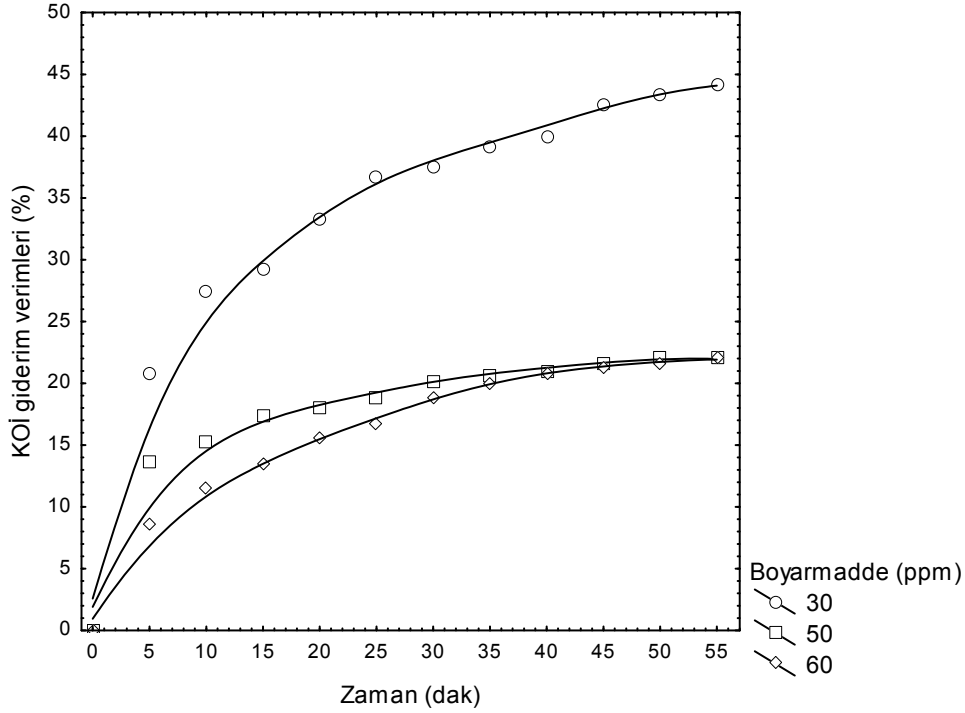


**Şekil 4.15.** Bikarbonat fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L, amplitüt=%50, ZnO=1 g/L, pH=7,8, T=40°C, hava debisi 2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.2.7. Reaktöre gönderilen havanın fonksiyonu olarak KOİ giderimi

Bu çalışmada ultrases kullanmadan sisteme gönderilen havanın KOİ giderimine etkisi araştırılmış ve Şekil 4.16.'da gösterilmiştir. Şekil 4.16'dan da görüldüğü gibi ultrases kullanmadan da sisteme gönderilen havanın KOİ giderim verimlerine olumlu bir etki yaptığı belirlenmiş ve bu durumun sorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Sisteme gönderilen hava çözelti ortamında homojen bir karışım sağlayıp boyarmadde moleküllerinin ZnO üzerinde sorplandığını göstermiştir. İşte böylece Ultrases/ZnO prosesi ile yapılan çalışmada prosesin sono-sorpsiyon ile meydana geldiği belirlenmiştir.

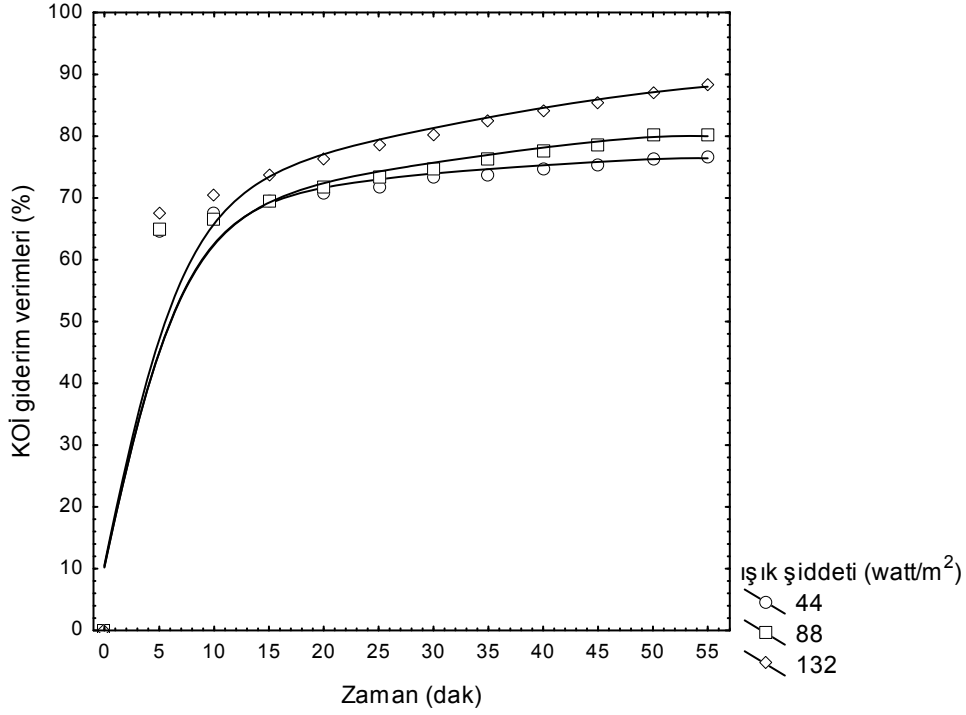


**Şekil 4.16.** Reaktöre gönderilen havanın fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L, ZnO=1 g/L, amplitüt=%50, pH=7,8, T=40°C, hava debisi 2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.2.8. UV lambanın fonksiyonu olarak KOİ giderimi

Ultrases/ZnO/Uv prosesi ile yapılan çalışma Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Şekil 4.17. incelendiğinde KOİ giderimi iki aşamada gerçekleştiği düşünülmektedir; ilk 10 dakikada sono-sorpsiyon, 10. dakikadan sonra foto-sono-katalitik proses üzerinden meydana geldiği düşünülmektedir. Foto katalitik oksidasyonun 55. dakikaya kadar devam ettiği belirlenmiştir. Kullanılan Uv lambaları kısa dalga boyuna (254nm) sahip, bir tanesinin ışık şiddeti 44 watt/m<sup>2</sup> olup çözeltiye tam olarak daldırılmıştır. Şekil 4.17. incelendiğinde en yüksek verime 132 watt/m<sup>2</sup> değerinde ulaşılmıştır. Sono-foto-katalitik oksidasyonda KOİ giderim verimlerinin ışık şiddetinin artması ile arttığı Şekil 4.17' de görülmektedir.

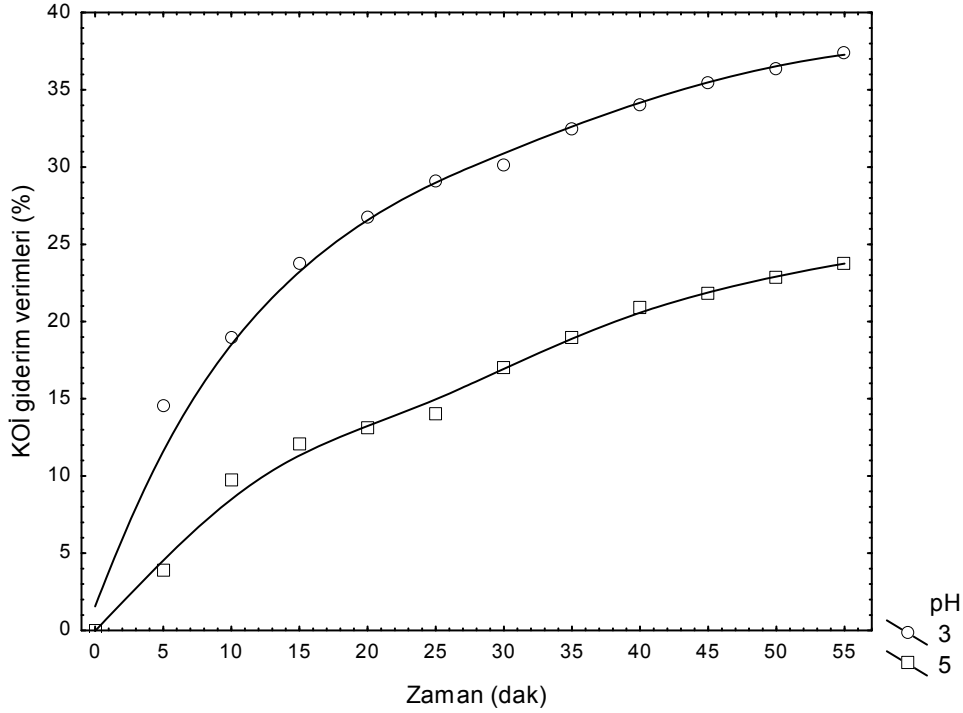


**Şekil 4.17.** UV'nin fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L, ZnO=1 g/L, amplitüt=%50, pH=7,8, T=40°C, hava debisi 2 m<sup>3</sup>/gün.

#### 4.2.9. Ultrasessiz ortamda çözelti pH'sının fonksiyonu olarak KOİ giderimi

Şekil 4.18. Ultrasessiz ortamda çözelti pH'sının fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri görülmektedir. Çözelti ortamına ses verilmeyip çözelti pH değerlerinin değiştirilmesi ile KOİ giderim verimleri incelenmiş ve en yüksek verime pH 3'de ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu duruma düşük pH'da boyar maddenin parçalanmasının neden olduğu düşünülmektedir.

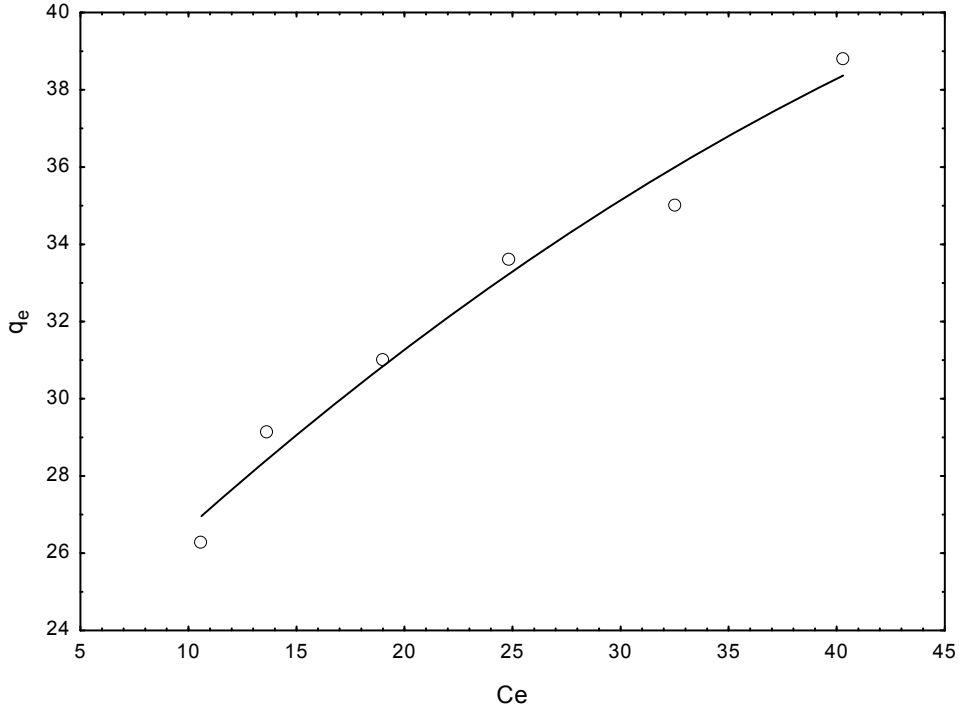


**Şekil 4.18.** Ultrasesiz ortamda çözelti pH'sının fonksiyonu olarak KOİ giderim verimleri

\* $C_0=50$  mg/L, ZnO=1 g/L, T=40 °C, hava debisi 2 m<sup>3</sup>/gün.

### 4.3. İzoterm Çalışmaları

Sorpsiyon izoterm çalışmalarında Freundlich, Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanıldı. İzoterm modellerinin hangisinin uygun olduğunu belirlemek için  $R^2$  değerlerinden faydalandı. Sono-sorpsiyonda en uygun  $R^2$  değerleri langmuir ve D-R modellerine ait olup sırası ile 0.96 ve 0.97 olarak belirlendi. Böylece sono-sorpsiyon izoterminin D-R izotermine uyduğu anlaşıldı. Şekil 4.19.  $C_e$  değerlerine karşılık  $q_e$  grafiğini göstermektedir. Bu şekile göre  $C_e$  değerinin artması ile sorbent kapasitesinin arttığı görülmektedir.



**Şekil 4.19.**  $C_e$  değerlerine karşılık  $q_e$  değerleri grafiği

#### 4.3.1. Freundlich izotermi

Bu izoterm modeli çok tabaka sorpsiyonu açıklamakta olup aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$q_e = K \times C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (4.1)$$

Her iki tarafın  $\ln$ 'i alındığı zaman eşitlik aşağıdaki gibi olmaktadır.

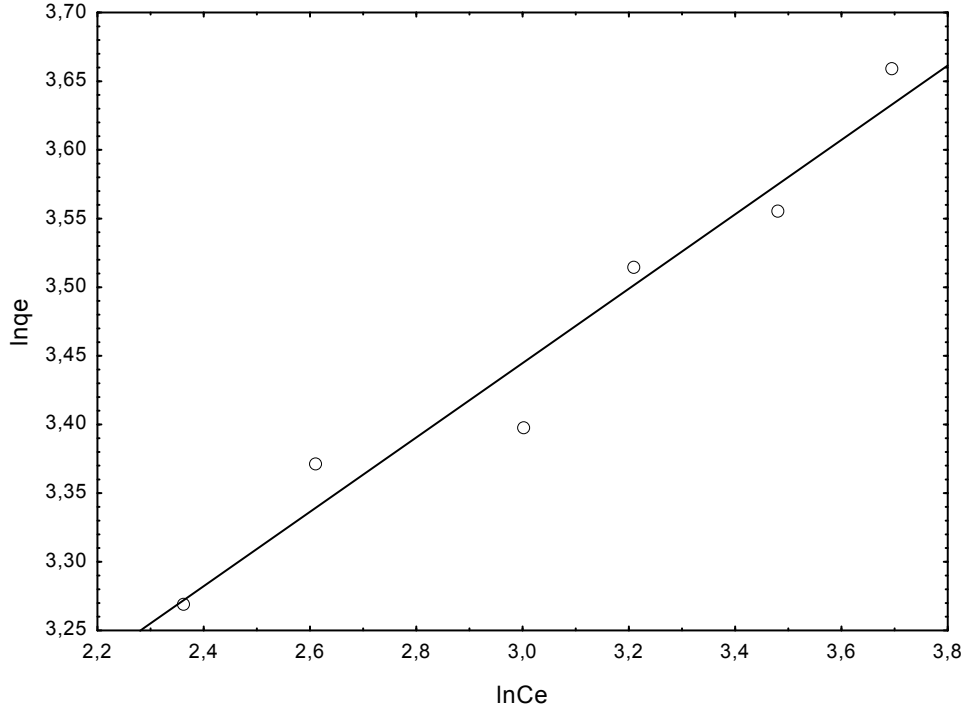
$$\ln q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (4.2)$$

$\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln q_e$ 'nin grafiği çizildiğinde eğimden  $n$  değeri doğrunun kesim noktasından ise  $K$  değeri bulunur. Yukarıdaki eşitliklerde  $q_e$ =dengede sorbent üzerinde tutulan sorbat miktarı (mg/g)

$K$  ve  $n$  Freundlich sabitleri

$C_e$ =çözeltide dengede bulunan sorbat miktarı (mg/L)

Freundlich izotermi Şekil 4.20'de gösterilmektedir.



**Şekil 4.20.** Freundlich izotermi

### 4.3.2. Langmuir izotermi

Bu izoterm sorbent üzerinde sorpsiyonun tek tabaka olduğunu belirtmekte olup aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$\left(\frac{1}{q_e}\right) = \left(\frac{1}{Q}\right) + \left(\frac{1}{b \times Q}\right) \times \left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (4.3)$$

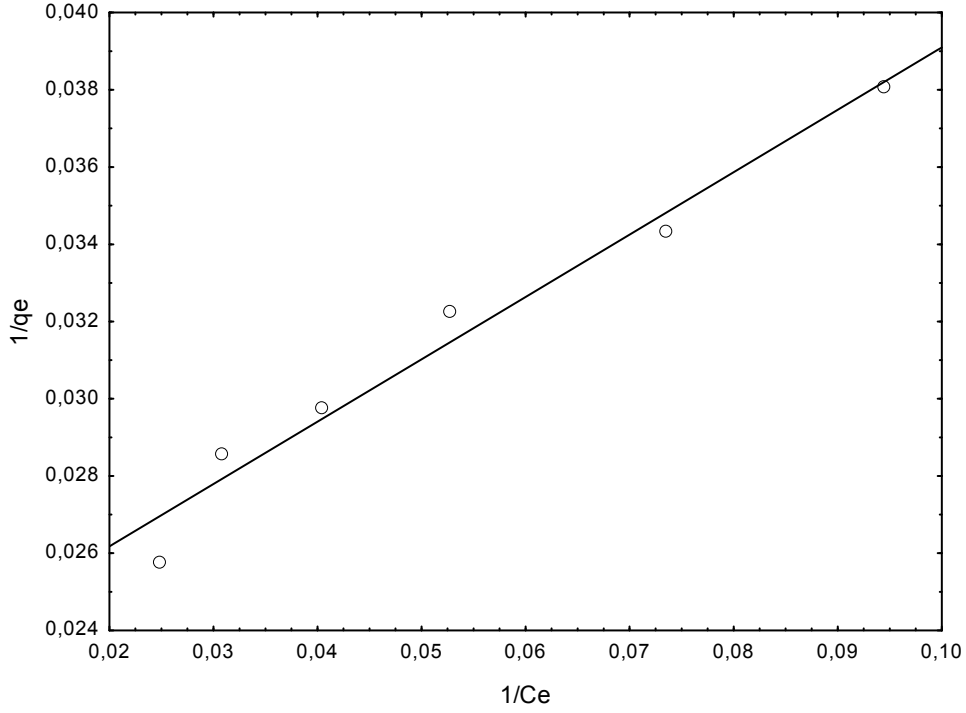
Yukarıdaki eşitlikte;

$q_e$  =sorbent üzerinde tutulan sorbat miktarı (mg/g)

$C_e$ =çözeltide dengede bulunan sorbat miktarı (mg/L)

$Q$  ve  $b$  langmuir sabitleri

$\left(\frac{1}{C_e}\right)$ 'ye karşı  $\left(\frac{1}{q_e}\right)$ 'nin grafiği çizildiğinde doğrunun kesim noktasından  $Q$  değeri eğiminden ise  $b$  değeri bulunur. Langmuir izotermi Şekil 4.21'de verilmiştir.



**Şekil 4.21.** Langmuir izoterminin grafiği

### 4.3.3. Brunauer-Emmett-Teller izoterminin grafiği

Bu izoterm aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$\left( \frac{c}{(c_s - c) \times (q_e)} \right) = \left( \frac{1}{B \times Q} \right) + \left( \frac{B - 1}{B \times Q} \right) \times \left( \frac{c}{c_s} \right) \quad (4.4)$$

Yukarıdaki eşitlikte;

C=çözeltide dengede bulunan sorbat miktarı

Cs=çözeltide doymuş halde bulunan sorbat miktarı

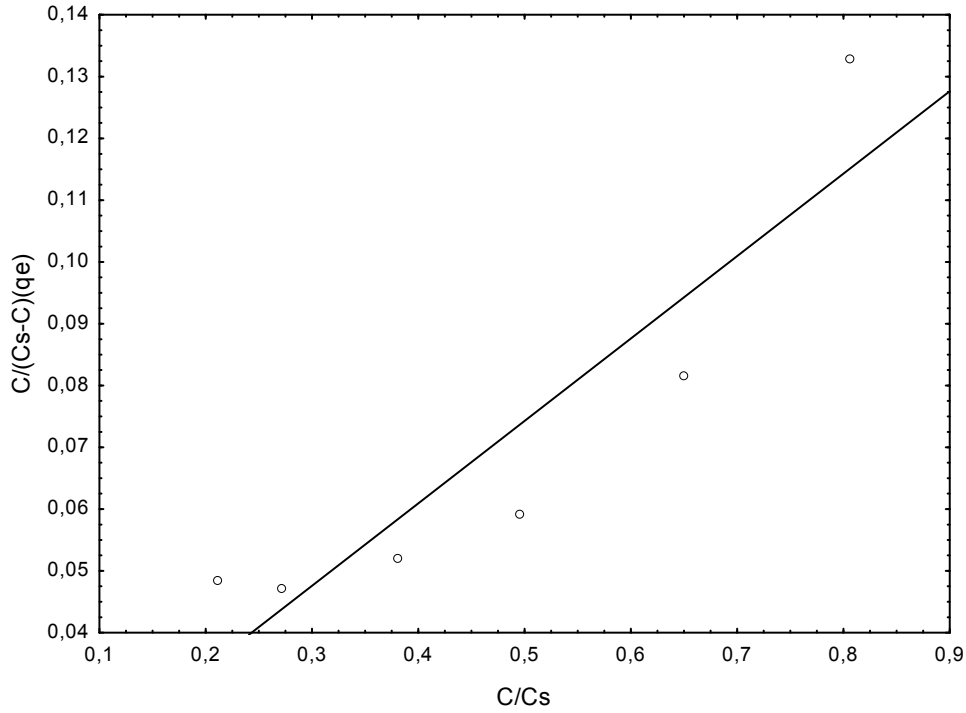
qe =sorbent üzerinde tutulan sorbat miktarı (mg/g)

B ve Q izoterm sabitleri

$\left( \frac{c}{c_s} \right)$ 'ye karşı  $\left( \frac{c}{(c_s - c) \times (q_e)} \right)$ 'nin grafiği liner bir doğru vermektedir. Doğrunun eğimi ve

kesim noktasından yararlanılarak B ve Q izoterm sabitleri bulunur. BET izoterm modeli

Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. BET izotermi

#### 4.3.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Bu izotermi lineer olarak gösterimi aşağıdaki eşitlikle verilmiştir.

$$\ln qe = \ln qm - K \times \varepsilon^2 \quad (4.5)$$

Yukarıdaki eşitlikte;

qe =deneysel sorpsiyon kapasitesi

qm= teorik sorpsiyon kapasitesi

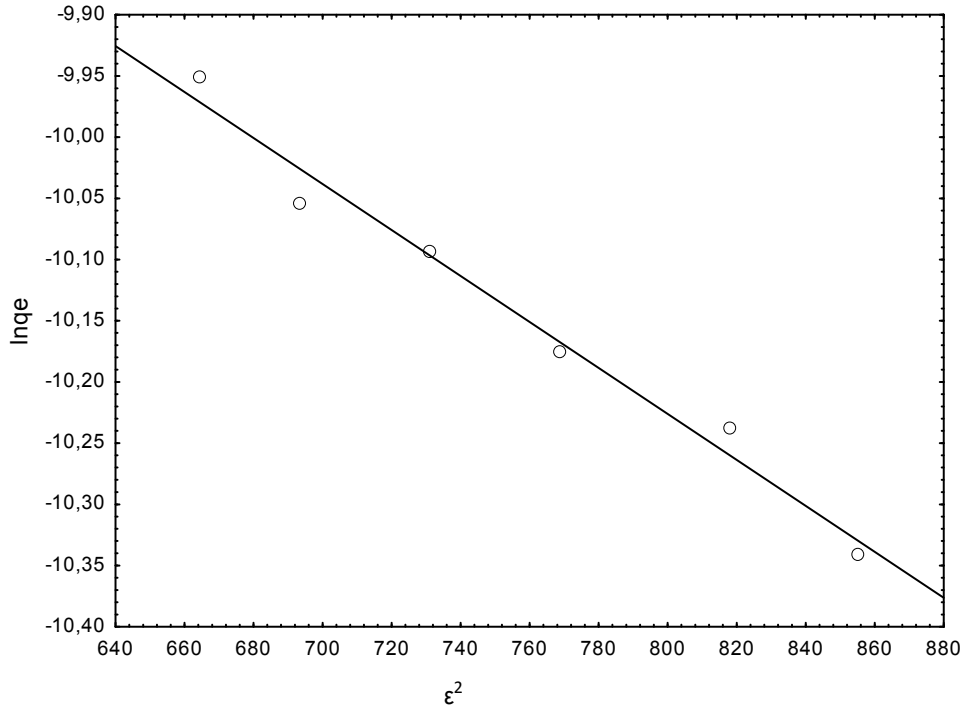
$\varepsilon$ =polani faktörü olup değeri=  $RT \ln 1 + \frac{1}{Ce}$ 'dir.

Ce=dengedeki sorbat konsantrasyonu

T=Sıcaklık(°K)

R=8.314 joul/K\*mol

D-R izoterm modeli Şekil 4.23'de verilmiştir.  $\varepsilon^2$  ye karşı  $\ln qe$ 'nin grafiği lineer bir doğru vermektedir. Doğrunun eğiminden K değeri kesim noktasından ise teorik qm değeri bulunur.



Şekil 4.23. D-R izotermi

#### 4.3.5. İzoterm modellerine ait parametreler

İzoterm modellerine ait parametreler Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 İzoterm modellerine ait parametreler

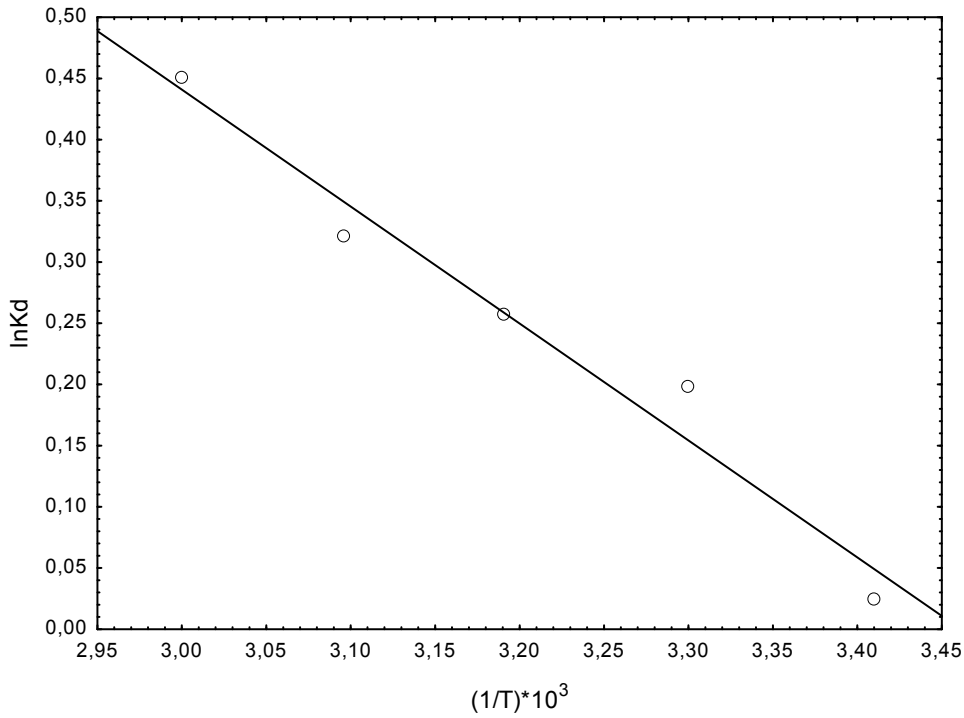
İZOTERMLER							
Freundlich		Langmuir		BET		D-R	
$r^2$	0,95	$r^2$	0,97	$r^2$	0,84	$r^2$	0,98
K (L/g)	13,91	Q (mg/g)	43,66	Q	7,092	K(mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	0,0019
N	3,69	B (L/g)	0,141	B	18,55	$q_m$ (mol/g)	0.000162
						$\epsilon$ (kJ/mol)	16.22

#### 4.4. Termodinamik Hesaplamalar

Entropi, entalpi ve standart serbest enerjinin hesaplamasında kullanılan  $K_d$  değerleri aşağıdaki eşitlikle belirlenmiştir.

$$K_d = \left( \frac{Fe}{(1-Fe)} \right) \quad (4.6)$$

Burada  $Fe$  dengede sorplanan sorbat fraksiyonudur. Elde edilen  $K_d$  değerleri  $\left( \left( \frac{1}{T} \right) \times 1000 \right)$ 'e karşı grafik edilmiştir. Şekil 4.24'de gösterilen grafik araştırılan sıcaklık şartlarında lineer olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.24.  $\left( \left( \frac{1}{T} \right) \times 1000 \right)$ 'e karşılık  $K_d$  grafiği

$\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\log K_d = \left( \frac{\Delta S}{2,303 \times R} \right) - \left( \frac{\Delta H}{2,303 \times R} \right) \times \left( \frac{1}{T} \right) \quad (4.7)$$

$\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri  $\left(\frac{1}{T}\right)$ 'ye karşı çizilen  $\log Kd$  grafiğinin eğimi ve kesim noktasından hesaplandı.  $\left(\left(\frac{1}{T}\right) \times 1000\right)$ 'e karşı  $\log Kd$  değerleri Şekil 4.23'de verilmiştir.  $\Delta G^\circ$  standart serbest enerji değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = RT \ln Kd \quad (4.8)$$

Yukarıdaki eşitlikte  $\Delta G^\circ$  standart serbest enerji değişimini göstermektedir. Boyarmaddenin ZnO üzerinde sorpsiyonu için termodinamik parametreler  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  değerleri izelge 4.2'de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.2** Termodinamik parametreler

$\Delta H^\circ$ (kj/mol)	$\Delta S^\circ$ (kj/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kj/mol)				
7,94	0,0275	293 K	303 K	313 K	323 K	333 K
		-0,056	-0,498	-0,666	-0,864	-1,248

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi boyar madde moleküllerinin ZnO üzerinde sorpsiyonu pozitifdir, yani endotermiktir. Tüm sistem için serbest enerji değerleri negatifdir.  $\Delta G^\circ$ 'nın sıcaklık artışı ile azalması reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda daha kolay olduğunu göstermektedir. Boyarmadde molekülleri sorbent üzerine tutunduğu zaman boya moleküllerine bağlı su moleküllerinin yüzeyden ayrılıp zelti ortamına geçtiği düşünülmektedir. Bu durum entropideki artışla sonuçlanmaktadır.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada Direct Red 23 Boyar Maddesinin İleri Oksidasyon Prosesleri ( UV, ULTRASES, KATALİZÖR) ile giderilebildiği incelenmiştir.

Direct Red 23 boyar maddesi kullanılarak hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler ultrases enerjisi uygulanmış sorbent ZnO kullanılarak başlangıç boya konsantrasyonu, pH, ZnO, ışık şiddeti (UV) ve sistem içerisindeki hava parametrelerinin etkisi de göz önüne alınarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Direct Red 23 boyar maddesi kullanılarak hazırlanan çözeltiler ile yapılan denemelerde ultrases enerjisi ile birlikte kullanılan sorbent ZnO miktarı parametresi incelendiğinde, ZnO miktarının artması ile boyar madde gideriminin arttığı gözlemlenmiştir.
- Direct Red 23 boyar maddesi bozunması için kullanılan sorbent ZnO üzerine verilen ultrases enerjisi parametresi incelendiğinde, ultrases enerjisinin artması ile giderimin arttığı gözlemlenmiştir.
- Direct Red 23 boyar maddesinin giderimi için sıcaklık parametresinin etkisi incelendiğinde, sıcaklığın artması ile giderimin arttığı gözlemlenmiştir.
- Direct Red 23 boyar maddesinin giderimi için pH parametresinin etkisi incelendiğinde, pH'ın azalması ile giderimin arttığı gözlemlenmiştir.
- Direct Red 23 boyar maddesinin giderimi için sisteme verilen hava parametresinin etkisi incelendiğinde, sisteme verilen hava miktarının artması ile giderimin arttığı gözlemlenmiştir.

- Direct Red 23 boyar maddesine hava verilerek yapılan denemeler, Direct Red 23 boyar maddesine hava verilmeden yapılan denemelerle karşılaştırıldığında Direct Red 23 boyar maddesinin gideriminin hava verilen denemelerde daha hızlı olduğu görülmüştür.
- Direct Red 23 boyar maddesine ışık şiddeti (UV) verilerek yapılan denemeler, Direct Red 23 boyar maddesine ışık şiddeti (UV) verilmeden yapılan denemelerle karşılaştırıldığında Direct Red 23 boyar maddesinin gideriminin ışık şiddeti (UV) verilen denemelerde daha hızlı olduğu görülmüştür.
- Direct Red 23 boyar maddesinin giderimi için ışık şiddeti (UV) parametresinin etkisi incelendiğinde, ışık şiddetinin (UV) artması ile giderimin arttığı gözlemlenmiştir.
- Direct Red 23 boyar maddesinin giderimi için boya konsantrasyon parametresinin etkisi incelendiğinde, boya konsantrasyonunun azalması ile giderimin arttığı gözlemlenmiştir.
- Direct Red 23 boyar maddesinin KOİ giderimi için ZnO parametresinin etkisi incelendiğinde, ZnO miktarının artması ile KOİ gideriminin arttığı gözlemlenmiştir.
- Direct Red 23 boyar maddesinin KOİ giderimi için boya konsantrasyon parametresinin etkisi incelendiğinde, boya konsantrasyonunun azalması ile KOİ gideriminin arttığı gözlemlenmiştir.
- Direct Red 23 boyar maddesinin KOİ giderimi için ultrases enerjisi parametresinin etkisi incelendiğinde, ultrases enerjisinin artması ile KOİ gideriminin arttığı gözlemlenmiştir.

- Direc Red 23 boyar maddesinin KOİ giderimi için sıcaklık parametresinin etkisi incelendiğinde, sıcaklığın artması ile KOİ gideriminin arttığı gözlemlenmiştir.
- Direc Red 23 boyar maddesinin KOİ giderimi için pH parametresinin etkisi incelendiğinde, pH'ın azalması ile KOİ gideriminin arttığı gözlemlenmiştir.
- Direc Red 23 boyar maddesinin KOİ giderimi için sisteme gönderilen hava parametresinin etkisi incelendiğinde, hava miktarının artması ile KOİ gideriminin arttığı gözlemlenmiştir.
- Direc Red 23 boyar maddesinin KOİ giderimi için ışık şiddeti (UV) parametresinin etkisi incelendiğinde, ışık şiddetinin (UV) artması ile KOİ gideriminin arttığı gözlemlenmiştir.
- ZnO miktarının değiştirilip boyar madde giderim verimleri incelendiğinde, en yüksek verim ZnO miktarının 2 g/L olduğu zaman %99 olarak gözlemlenmiştir.
- Boyar madde konsantrasyonunun değiştirilip boyar madde giderim verimleri incelendiğinde, en yüksek verim konsantrasyon miktarının 30 ppm olduğu zaman %85 olarak gözlemlenmiştir.
- Ultrases enerjisi parametresinin boyar madde giderim verimleri incelendiğinde, en yüksek verim ultrases enerjisinin %60 olduğu zaman %60 olarak gözlemlenmiştir.
- Sıcaklık parametresinin boyar madde giderim verimleri incelendiğinde, en yüksek verim sıcaklığın 60°C olduğu zaman %60 olarak gözlemlenmiştir.
- pH parametresinin boyar madde giderim verimleri incelendiğinde, en yüksek verim pH=3'te %80 olarak gözlemlenmiştir.

- Işık şiddeti (UV) parametresinin boyar madde giderim verimleri incelendiğinde, en yüksek verim ışık şiddetini 132 watt/m<sup>2</sup> olduğu zaman %85 olarak gözlemlenmiştir.

**KAYNAKLAR**

- Alaton, İ.A. and Balcıoğlu, İ.A., 2001. Photochemical and heterogenes photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolsed Reactive Black 5. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemsitry* 141, 247-254.
- Ateş K., Albayrak Y., 2003. Tekstil boyalarının kimyasal yapıları bitirme tezi, Mühendislik Fakültesi, Erzurum.
- Büyüktanır A., Karadağ M., 2010. Ultrasound bitirme tezi, Gazi Üniversitesi Fizik Eğitim Anabilim Dalı, Ankara.
- Chinwetkitvanich, S., Tuntoolvest, M. and Panswad, T. (2000) Anaerobic Decolorisation of Reactive Dye bath Effluents By a Two Stage UASB System With Topioca As a Co-Substrate, *Water Research*, 34(8), 2223-2232.
- Colour Index, 1971. Colour Index 3rd Edition. SDC and AATCC, Volume 1,2,3.
- Coughlin, M.F. Kinkle, B.K. Tepper, A. and Bishop, P.L. (1997) Characterisation of Aeorobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity In Biofilms *Water Science and Technology*, 36(1), 215-220.
- Eren Z., 2009. İleri Oksidasyon Prosesleri İle Tekstil Boyar Maddelerin ve Tekstil Atık Sularının Arıtılması.
- F.O. Kocaer. U: Alkan. Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri 2002.
- Ge, J. and Qu, J., 2004. Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 47, 133-140.
- Gogate, P.R., 2002. Cavitation an auxiliary technique in wastewater treatment schemes *Advances in Environmental Research* 6 (3), 335-358.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B., 2004a. A review of imperative Technologies for wastewater treatment I: oxidation Technologies at ambiet conditions *Advances in Environmental Research* 8, 501-551.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B., 2004b. A. review of imperative Technologies for watewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research* 8, 553-597.
- Gültekin, I., İnce, N.H., (2006). Degradation of aryl-azo-naphthol dyes by ultrasound, ozone and their combination: Effect of  $\alpha$ -substituents 13, 208-214.
- Güyer, G.T. and İnce, N.H., 2003. Degradition and toxicity reduction of textile dye stuff by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 235-240.
- Huang CP, Dong C, Tang Z. (1993). Advanced chemical oxidation its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*. 13, 361-377.
- Kang, S.F. and Chang, H.M. (1997). Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent, *Water Science and Technology*, 36(12), 215-222.
- Kang, S.F., Liso, C.H. and Po, S.T., 2000. Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology. *Chemosphere* 41, 1287-1294.
- Kang, J.W., Hung, H.M., Lin, A. and Hoffmann, M.R., 1999. Sonolytic Destruction of Methyl tert-Butyl Ether by Ultrasonic Irradiation: The role of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 156 Frequency and Power Density. *Environmental Science&Technology* 33, 3199-3205.
- Kim, T.H., park, C., Yang, J. and Kim, S., 2004. Comparision of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials B* 112, 95-103.

- Legrini O, Oliveros E, Braun AM (1993). Photochemical processes for water treatment Chem. Rey, 93, 671.
- Li Mei, Li Ji-Tai, Sun Han-Wen., (2008). Decolorizing of azo dye Reactive red 24 aqueous solution using exfoliated graphite and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under ultrasound irradiation. 15, 717-723.
- MacKay, A.A. and Pignatello J.J., 2001. Application of Fenton-based reactions for treating dye wastewaters. Stability of sulfonated azo dyes in the presence of iron(III). *Helvetica Chimica Acta* 84, 2589-2600.
- Maria Siddique, Robina Farooq, Zahid Mehmood Khan, Zarsher Khan, S.F. Shaukat. Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor. *Ultrasonics Sonochemistry* 18(2011) 190-196.
- M.H. Entezari, Z. Sharif Al-Hoseini. Sono-sorption as a new method for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry* 14(2007) 599-604.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M., 2004a. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments* 63, 315-321.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M., 2004b. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Dyes and Pigments* 62, 269-275.
- Nigam, P., Banat, I.M., Singh, D. and Marchant, R. (1996). Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters. Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes. *Process Biochemistry*, 31(5), 435-442.
- O. Hamdaoui, M. Chiha, E. Naffechoux. Ultrasound-assisted removal of malachite green from aqueous solution by dead pine needles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(2008) 799-807.
- Palma, C. Moreira, M.T. Mielgo, I. Feijoo, G. and Lema, J. M. (1999). Use of Fungal Bioreactor As a Pretreatment or Post Treatment Step For Continuous Decolorisation of Dyes, *Water Science and Technology*, 40(8), 131-136.
- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri. C.G. (1995). A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal With Ozone. *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, p.(2001). Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative Bioresource Technology, 77, 247-255.
- Rozzi, A., Antonelli, M. and Arcari, M. (1999). Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents for Direct Reuse. *Water Science and Technology*, 40(4-5), 409-416.
- Sayan Enes. Optimization and modeling of decolorization and COD reduction of reactive dye solutions by ultrasound-assisted adsorption. *Chemical Engineering Journal* 119(2006) 175-181.
- Sewekow, U. (1993). Treatment of Reactive Dye Effluents With Hydrogen Peroxide/Iron(II). Sulphate, *Melliand Textilberichte*, 74, 153-156.
- Slokar, Y., M. and Marechal, A.M.L. (1998). Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356.
- Socha, K. (1991). Treatment of Textile Effluents, *Textile Month*, 12, 52-56.
- Sonawane, S.H., Chaudhari, P.L., Ghodke, S.A., Parande, M.G., Bhandari, V.M., Mishra, S., Kulkarni, R.D., (2009). Ultrasound assisted synthesis of polyacrylic

- acid-nanoclay nanocomposite and its application in sonosorption studies of malachite green dye. 16, 351-355.
- U.S. EPA, 1996. Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry. U.S. Environmental Protection Agency. EPA/625R-96/004, 128-137.
- Vlyssides, A.G. Papaioannou, D. Loizidou, M. Karlis, P.K. and Zorpas, A.A (2000). Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater. Waste Management, 20, 569-574.
- Whaley, W.M., 1984. Dyes based on safer intermediates. Unpublished paper presented at North Carolina State University Fiber and Polymer Science Seminar Series. North Carolina State University Raleigh. NC (September).
- Willmont, N., Guthrie, J. and Nelson, G. (1998). The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, Journal of the Society of Dyes and Colorists, 114, 38-41.
- Yusuf Yavuz, A. Savaş Kopal, Ayça Artık, Ülker Bakır Öğütveren. Degradation of C.I. Basic Red 29 solution by combined ultrasound and  $\text{Co}^{+2}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  system Desalination 249(2009) 828-831.

## **ÖZGEÇMİŞ**

17.07.1983 tarihinde Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2004 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. Ekim 2008 tarihinde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir.