

**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL VE MODİFİYE KİL İLE SULU  
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ**

**Tezi Hazırlayan  
Merve DÖRTKOL**

**Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPCI**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Temmuz 2014  
NEVŞEHİR**



**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL VE MODİFİYE KİL İLE SULU  
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ**

**Tezi Hazırlayan  
Merve DÖRTKOL**

**Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPCI**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Temmuz 2014  
NEVŞEHİR**

Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPCI danışmanlığında **Merve DÖRTKOL** tarafından hazırlanan " **Doğal ve Modifiye Kil İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi** " başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

11/07/2014

### JÜRİ

Başkan : Doç. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA



Üye : Yrd. Doç. Dr. Kemal ŞEN



Üye : Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPCI



### ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun... 14.7.2014... tarih ve... 26-01... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Sahlan ÖZTÜRK  
Enstitü Müdürü



## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Merve DÖRTKOL



## TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasına katkısı olan bilgi, tecrübe ve hoşgörüsünü esirgemeyen hocam, tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPCI'ya, ikinci danışmanlığımı yürüten Doç. Dr. Levent ALTAŐ'a, önerileriyle ve tecrübeleriyle çalışmalarımı yönlendiren, değerli hocam Doç. Dr. Serkan ŐAHINKAYA'ya, görüő ve önerileri ile çalışmama ışık tutan hocam Yrd. Doç. Dr. Seval ARAS'a, bana huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan, maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme, ayrıca NEÜBAP13F8 numaralı projemize verdiği desteklerden dolayı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne, tüm desteklerinden dolayı sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

**DOĞAL VE MODİFİYE KİL İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN  
BOYAR MADDE GİDERİMİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Merve DÖRTKOL**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Temmuz 2014**

**ÖZET**

Bu çalışmada; tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan metilen mavisi (MM) boyasının Nevşehir yöresine ait ham kil ve ultrasonik + asit ile modifiye edilmiş kil ile sulu çözeltiden giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon, MM için 500 mg/L, konsantrasyon hacminde, farklı adsorbant miktarlarında, temas süresinde, çözelti pH'ında, sıcaklığında ve karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin Freundlich ve Langmuir izotermine uygunlukları araştırılmıştır. Bu çalışmada metilen mavisi boyası gideriminde kullanılan ham kil ( $R^2= 0.9737$ ,  $Q_0=3333 \text{ mg g}^{-1}$ ) ve ultrasonik + asit ile modifiye edilmiş kil ( $R^2=0.9914$ ,  $Q_0=5000 \text{ mg g}^{-1}$ ) için deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uyum gösterdiği bulunmuştur. Sonuç olarak; ham kilin katyonik MM boyasının gideriminde kullanılabileceği ve modifiye edilmiş bu kilin ham kile oranla yüksek tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Düşük maliyetli olan kil, MM boyasının giderimi için diğer adsorbantlara tercihen kullanılabilir. Ultrasonic +asit modifikasyonunun adsorbent modifikasyonu için alternatif önemli bir metot olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *Adsorpsiyon, Metilen mavisi, Ultrasonik+asit modifikasyon, Kil.*  
**Tez Danışman:** **Doç. Dr. Erkan KALIPCI**  
**Sayfa Adeti:** **86**

**REMOVAL OF DYESTUFF FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING  
NATURAL AND MODIFIED CLAY**

**(M. Sc. Thesis)**

**Merve DÖRTKOL**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**July 2014**

**ABSTRACT**

In this study, removal of methylene blue (MB) dye, a commonly used one in textile, from aqueous solutions was investigated by using a raw clay of Nevsehir and its ultrasonic+acid modified form. Adsorption was performed with 500 mg/L MM concentration in terms of varying adsorbent amounts, contact time, solution pH, temperature and stirring speed. The fitting of adsorption process with Freundlich and Langmuir isotherms was investigated. It was found in this study that experimental data belonging to the removal of MM dye by raw clay ( $R^2= 0.9737$ ,  $Q_0=3333 \text{ mg g}^{-1}$ ) and ultrasonic + acid modified clay ( $R^2=0.9914$ ,  $Q_0=5000 \text{ mg g}^{-1}$ ) were well fitted to Langmuir isotherm model. As a result; it was determined that raw clay can be used for the removal of cationic MM dye and modified clay had a higher adsorption capacity than raw clay. Low-cost clay can be preferably used for the removal of MM dye instead of other adsorbents. Ultrasonic +acid modification was determined as an alternative and important method for adsorbent modification.

***Keywords: Adsorption, Methylene blue, Ultrasonic+acid modified, Clay***

**Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Erkan KALIPCI**

**Page Number: 86**



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI .....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	ix
RESİMLER LİSTESİ .....	x
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xi
1. BÖLÜM	
GİRİŞ .....	1
2. BÖLÜM	
TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITIM TEKNOLOJİLERİ.....	4
2.1. Boyarmaddeler ve Boyama Atıksularının Özellikleri.....	4
2.1.1. Boyarmaddeler .....	4
2.1.1.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	5
2.1.1.1.1. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması .....	5
2.1.1.1.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırılması .....	5
2.1.1.1.3. Çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	10
2.1.2. Boyama atıksularının özellikleri .....	12
2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu .....	16
2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksuları Arıtma Yöntemleri .....	20
2.3.1. Kimyasal arıtma yöntemleri .....	21
2.3.1.1. Klasik oksidasyon .....	22
2.3.1.2. Koagülasyon ve flokülasyon .....	22
2.3.1.3. Elektrokoagülasyon.....	23
2.3.2. Biyolojik arıtma yöntemleri .....	24
2.3.2.1. Aerobik aktif çamur sistemi .....	25
2.3.2.2. Anaerobik arıtma.....	25
2.3.2.3. Ardışık anaerobik/aerobik aktif çamur sistemi .....	26

2.3.3.	İleri arıtma yöntemleri.....	27	
2.3.3.1.	Fenton reaktanı.....	28	
2.3.3.2.	Elektroliz.....	29	
2.3.3.3.	Fotokataliz.....	29	
2.3.3.4.	Ozonlama.....	29	
2.3.3.5.	Membran filtrasyon.....	30	
2.3.3.6.	Adsorpsiyon.....	33	
2.4.	Adsorpsiyonla Giderim.....	33	
2.4.1.	Adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörler.....	35	
2.5.	Konu İle İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar.....	36	
<b>3. BÖLÜM</b>			
<b>MATERYAL ve YÖNTEMLER.....</b>			44
3.1.	Kullanılan Boyar Madde.....	44	
3.2.	Kullanılan Adsorbent ve Özellikleri.....	45	
3.3.	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	48	
3.4.	Boya Miktarı Analizi.....	53	
3.5.	Denge Modelleme.....	53	
<b>4. BÖLÜM</b>			
<b>BULGULAR.....</b>			55
4.1.	Metilen Mavisi Boyası İle Yapılan Deneylere Ait Bulgular.....	55	
4.1.1.	Konsantrasyon ve süre-doğ çalışması.....	55	
4.1.2.	Sıcaklığın etkisi.....	58	
4.1.3.	pH etkisi.....	60	
4.1.4.	Tuzluluğun etkisi.....	63	
4.1.5.	Karıştırma hızının etkisi.....	65	
4.2.	Adsorpsiyon İzotermleri.....	67	
<b>5. BÖLÜM</b>			
<b>TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>			71
<b>KAYNAKLAR.....</b>			73
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>			86

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler.....	6
Tablo 2.2. Çeşitli tipteki boyarmaddelerin içerikleri.....	9
Tablo 2.3. Boyama atıksularında bulunan yardımcı kimyasallar .....	14
Tablo 2.4. Boyama atıksularının karakteristikleri .....	15
Tablo 2.5. Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler.....	17
Tablo 2.6. Atıksu altyapı tesislerine deşarjda öngörülen atıksu standartları .....	19
Tablo 2.7. Fenton reaktifinin avantajları ve dezavantajları .....	28
Tablo 2.8. Membran proseslerin özellikleri.....	33
Tablo 3.1. Boyar maddenin özellikleri .....	44
Tablo 3.2. Ham Kil numunesinin XRD analizi .....	47
Tablo 3.3. Kil numunelerinin BET yüzey alanı ve gözeneklilik analizi .....	47
Tablo 3.4. Boyar maddenin etkin dalga boyu.....	52
Tablo 3.5. Metilen mavisi kalibrasyon eğrisi sonuçları.....	53
Tablo 3.6. Denge model eşitlikleri .....	54
Tablo 4.1. Konsantrasyon süre-doş çalışması esnasındaki ortam şartları .....	56
Tablo 4.2. Sıcaklık çalışması esnasındaki ortam şartları.....	58
Tablo 4.3. pH çalışması esnasındaki ortam şartları .....	61
Tablo 4.4. Tuzluluk çalışması esnasındaki ortam şartları .....	63
Tablo 4.5. Karıştırma hızının etkisi çalışması esnasındaki ortam şartları .....	65
Tablo 4.6. Doğal materyaller için adsorpsiyon kapasitesi.....	70

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Metilen mavisi açık formülü .....	44
Şekil 3.2. Ham kil numunesinin FTIR analizi.....	45
Şekil 3.3. Modifiye edilmiş kil numunesinin FTIR analizi.....	46
Şekil 4.1. Ham kil kullanılarak MM gideriminde konsantrasyon süre-doz etkisi.....	56
Şekil 4.2. US+asit modifiye kil ile MM gideriminde konsantrasyon süre-doz etkisi ..	57
Şekil 4.3. Ham kil kullanılarak MM gideriminde sıcaklığın verime etkisi.....	59
Şekil 4.4. US+asit modifiye kil ile MM gideriminde sıcaklığın verime etkisi .....	59
Şekil 4.5. Ham kil kullanılarak MM gideriminde pH'ın etkisi .....	62
Şekil 4.6. US+asit modifiye kil ile MM gideriminde pH'ın etkisi.....	62
Şekil 4.7. Ham kil kullanılarak MM gideriminde tuzluluğun etkisi .....	64
Şekil 4.8. US+asit modifiye kil ile MM gideriminde tuzluluğun etkisi .....	64
Şekil 4.9. Ham kil kullanılarak MM giderim verimine karıştırma hızının etkisi.....	66
Şekil 4.10. US+asit modifiye kil ile MM giderim verimine karıştırma hızının etkisi ...	66
Şekil 4.11. Ham kil için MM boyasının Freundlich adsorpsiyon izotermi .....	68
Şekil 4.12. US+asit modifiye kilin MM boyasının Freundlich adsorpsiyon izotermi ...	68
Şekil 4.13. Ham kil için MM boyasının Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	69
Şekil 4.14. US+asit modifiye kilin MM boyasının Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	69

## RESİMLER LİSTESİ

Resim 3.1. Ham kil numunesinin SEM görüntüsü .....	46
Resim 3.2. Modifiye edilmiş kil numunesinin SEM görüntüsü .....	47
Resim 3.3. Kil numunesinin eleklerden geçirilmesi.....	49
Resim 3.4. BEL Engineering (Hassas terazi) .....	49
Resim 3.5. Kil numuneleri.....	50
Resim 3.6. JSSI-300C (Çalkalamalı inkübatör) .....	50
Resim 3.7. Numunelerin karıştırılması.....	51
Resim 3.8. Thermo AQUAMATE PLUS UV-VIS (Spektrofotometre) .....	51

## SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ

- bo** : Langmuir sabiti (l/g)
- Ce** : Dengede çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
- C<sub>t</sub>** : t zamanda çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
- C<sub>o</sub>** : Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)
- FTIR** : Frouier Transform Infrared Spectrum
- K<sub>f</sub>** : Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [(mg/g) (mg/l)<sup>1/n</sup>]
- m** : Adsorbent miktarı (g/l)
- mm**:Metilen mavisi
- n** : Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
- q<sub>e</sub>** : Dengede birim adsorbent kütlesi başına tutulan boya miktarı (mg/g)
- q<sub>m</sub>** : Adsorbent kütlesi tarafında tutulan maksimum boya miktarı (mg/g)
- q<sub>o</sub>** : Maksimum boya absorpsiyonu (Langmuir izoterminde) (mg/g)
- q<sub>t</sub>** : t zamanda adsorplanan boya miktarı (mg/g)
- R<sup>2</sup>** : Korelasyon katsayısı
- RL** : Langmuir modeli, adsorpsiyon işlemi uygunluk sabiti
- V** : Adsorpsiyon çözülti hacmi (l)

# 1.BÖLÜM

## GİRİŞ

Çevre kirliliği, çevrenin canlı öğelerinin hayati aktivitelerini olumsuz yönde etkileyen, cansız öğeleri üzerinde ise yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması şeklinde tanımlanabilir. Hızla artan insan nüfusu ihtiyaçları artırmakta buna paralel olarak da insanlar tarafından meydana getirilen kirliliğin tabiata ve çevreye verdiği zararın boyutu her geçen gün artmaktadır.

Ülkemizde nüfus artışı ve endüstrileşmeye paralel olarak gelişen çevre kirliliği ve bunların ekolojik denge üzerindeki olumsuz etkileri gündemdeki yerini korumaktadır. Çevre kirliliğine neden olan ve çözüm bekleyen sorunların başında atıksu kirliliği gelmektedir. Ülkemizin kalkınması, sanayileşmesi için kurulması teşvik edilen fabrikalar bazen yasal açıklardan yararlanarak, bazen de bilgisizlikten dolayı atıksularını bilinçsiz bir şekilde çevreye vermektedir [1]. Son yıllarda dünyamız ileri teknolojik ve bilimsel gelişim göstermektedir. Tekstil endüstrisi de ülkemizin hızla gelişen önemli sanayi dallarından biri haline gelmiştir. Bu endüstri çok çeşitli üretim proseslerine sahip olması nedeniyle çıkış sularında yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasalları, çözünmüş ve değişik yapıda boya maddeleri içerdiğinden Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), toplam organik karbon ve renk değerleri oldukça yüksektir [2].

Tekstil, kağıt, deri, plastik, gıda, boya fabrikaları vb. endüstrilerde yaygın olarak birçok boyar madde kullanılmaktadır. Bu sektörlerden kaynaklanan boyalı atıksular, toksik bir yapıya sahip olduğundan insan ve çevre sağlığı açısından risk taşımaktadır. Ayrıca, bu tür renkli atıksular deşarj edildiği alanlarda estetik sorunlara da neden olmaktadır [3-9]. Sadece çevrenin doğal estetiğini bozmakla kalmayıp, sucul yaşam içinde zehirli etki göstermektedir. Suyun şeffaflığını azaltarak, fotosentetik aktiviteyi değiştirmekte [10], sucul yaşam ve besin ağını etkileyerek [11]; aynı zamanda kanserojenik ve mutajenik etkileri olabilmektedirler [12]. Son yıllarda boyar maddelerin bu zararlı etkilerini azaltmak için, koagülasyon [13-14], fenton prosesi [15,3], elektro-fenton prosesi [16], kimyasal veya elektrokimyasal çöktürme [17], biyolojik arıtım prosesleri [18],

ozonlama [19], adsorpsiyon [20] vb. arıtma teknikleri geliştirilmiştir. Bu metotlar arasında fenton; elektro-fenton, kimyasal ve elektro-kimyasal çöktürme proseslerinde, toksik karakterli ve ağır metal içerikli kimyasal çamurlar oluşmaktadır. Bu çamurun bertarafı arıtma maliyetini ciddi oranda arttırmaktadır. Ozonlama, yüksek maliyetli ve kalifiye eleman gerektiren bir süreçtir. Ayrıca, ozon seçiçi olmayacağı için atıksu içerisindeki bütün kirleticilerle reaksiyona girme eğilimindedir. Bu da yeterli arıtma verimi için ozon ihtiyacını arttırarak, arıtım maliyetinin artmasına neden olmaktadır. Biyolojik prosesler kullanılarak genellikle çok az miktarda renk giderimi yapılabilmektedir [21]. Mevcut teknolojiler arasında atıksudan boyaların ve diğer kirletici maddelerin giderimi için uygun teknoloji adsorpsiyondur [22-25]. Bu sayılan metotlara karşı adsorbsiyon prosesinin en önemli üstünlükleri; doğal adsorban malzemelerin kullanımı ile adsorpsiyonun ucuz ve etkili bir giderim metodu olmasıdır [26-30]. Adsorpsiyonun sulardan kirleticileri uzaklaştırmada etkin bir giderme yöntemi olmasının yanısıra kullanılan adsorbentin çevre dostu, ucuz ve kolay bulunabilir olması da ekonomikliğini ortaya koymaktadır [31-32].

Son yıllarda ultrases ile atıksu arıtımı dikkat çeken bir arıtım tekniği haline gelmiş [33] ve ultrases ile yapılan uygulamalarda artış gözlenmektedir. Özellikle ultrases modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi son yıllarda araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar ultrases modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını göstermiştir [34-42]. Ultrasonikasyonun, akustik kavitasyondan dolayı kimyasal proseste hızlandırıcı etkisi vardır. 100 kHz'in altındaki düşük ultrasonik frekanslarda ultrasonik ışınım sıvı içerisinde çok kuvvetli hidromekanik kesme kuvvetleri yaratır. Bu kuvvetler adsorbent malzemenin yüzeyindeki gözenekleri arttırarak ve büyütürük adsorpsiyon için yüzey genişletir. Böylece malzemenin adsorpsiyon kapasitesini arttırır [43-46].

Seçilen ham materyal; çevresel etkileri açısından temiz, ülkemizde ve bölgesel olarak bol miktarlarda bulunduğu için ucuzdur. Ayrıca boyarmaddelerin uzaklaştırılması için uygulanacak adsorpsiyon yöntemi, boyaların, pigmentlerin, ve diğer renk veren maddelerin giderimi için ve de Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) kontrolü için etkili ve ekonomik bir yöntemdir [47]. Sunulan çalışmanın konusu olan kil mineralleri, yüksek iyon değiştirme, absorpsiyon ve kataliz özelliklerinin yanısıra doğal ve düşük maliyetli



olması nedeniyle atıksu arıtımında kullanılan doğal malzemelerdendir [48]. Literatürde farklı bölgelerden çıkarılan kil grubu minerallerin; toksik kirleticilerin, pestisit ve herbisitlerin, boyaların ve bazı metal iyonlarının gideriminde etkin biçimde kullanılabileceğine dair çalışmalar bulunmaktadır [49].

Yapılan bu çalışmada; doğada bol miktarda bulunan, toksik madde içermeyen Nevşehir yöresine ait ham kil, ultrasonik+asit ile modifiye edilerek sulu çözeltiden metilen mavisi boyasının giderimi için alternatif arıtım malzemesi olarak kullanılmıştır. Farklı ülkelerde bulunan killer sulardan boyaların giderimi için adsorbant olarak kullanılabilmektedir [33-35]. Bu malzemeler modifiye edildikten sonra adsorbsiyon verimini arttırabilmektedir. Tüm dünyada tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan metilen mavisi boyasının sulu çözeltiden giderimi doğada bol miktarda bulunan kilin bu yeni modifikasyon metodu ile kullanılabilirliği araştırılmıştır.

## 2. BÖLÜM

### TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITIM TEKNOLOJİLERİ

#### 2.1. Boyarmaddeler ve Boyama Atıksularının Özellikleri

##### 2.1.1. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler, diğer maddelerle birlikte az çok renk verebilen ve kendisinde renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için sahip olması gereken iki özelliği vardır. Bu özellikleri renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Boyalar farklı kimyasal yapılar içermektedirler. Fakat genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşikten oluşmaktadırlar. Kromofor, boyanın rengi için önemli bir bileşiktir. Bir ya da birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar. Boyalarda en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. Diğer önemli gruplar indigo ve sülfür içermektedir. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır [50].

Bütün renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler ve bu grubu taşıyan bileşikler kromojen olarak adlandırılırlar. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino (-NH<sub>2</sub>), yer değiştiren amino (-NHR, -NR<sub>2</sub>), hidroksil (-OH), metoksil (-OCH<sub>3</sub>), sülfonik (-SO<sub>3</sub>H) ve karboksil (-COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün elyafa karşı affiniyete sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlar. Kromofor grupları; nitro (R.NO<sub>2</sub>), nitrozo (N<sub>2</sub>O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilenik çifte bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S-) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur [51].

Bugün kullanılan sentetik boyaların çoğunda, çift bağ içeren molekül olarak aromatik halkalar (benzen, naftalin, antrasen gibi) bulunmaktadır. Bu aromatik çekirdekler, tek başlarına renksiz (beyaz) olarak görülürler, çünkü bunlar morötesi ışıklarını (enerji bakımından zengin ışınlar) absorbe ederek aktifleşirler ki bunu da insan gözü fark

edemez. Boyarmaddelere ekseriye bir yardımcı madde ilave edilir. Boyarmaddelerin üretimleri sırasında her zaman aynı kuvvette renk elde edilemez. Boyarmaddelerin renk koyuluğuna göre, içine az veya çok ayar maddesi ilave edilir. Yardımcı madde olarak sodyum klorür, sodyum sülfat, dekstrin gibi maddeler kullanılır. Bazı boyarmaddelerin dayanıklılıkları az olduğu için bunlara sağlamaştırıcı stabilizator ilave edilerek piyasaya sürülür. Bunların dışında piyasadaki birçok boyarmaddenin içerisinde, eldeleri sırasında meydana gelmiş yan ürünler de bulunur [52].

#### **2.1.1.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması**

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

##### **2.1.1.1.1. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması**

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı dikkate alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas alınmaktadır [53].

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre; nitro ve nitrozo boyarmaddeler, trifenilmetan boyarmaddeler, fitaleyn ve ksanten boyarmaddeler, azo boyarmaddeler, antrakinin boyarmaddeler, indigo boyarmaddeler ve ftalosiyenin boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaktadır [54]. Boyarmaddelerin; monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenol, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere de türleri vardır [55].

##### **2.1.1.1.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırılması**

Tekstil endüstrisinde genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısına değil, onun hangi yöntemle elyafi boyayabildiğine bakmaktadırlar. Bu nedenle boyarmaddelerde boyama özelliğine göre sınıflandırma yapılmıştır.

Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre; Direkt boyarmaddeler, Küpe boyarmaddeleri, Kükürt boyarmaddeleri, Azoik (Naftol AS) boyarmaddeleri, Ingrain boyarmaddeleri, Oksidasyon boyarmaddeleri, Asit boyarmaddeleri, Bazik boyarmaddeleri, Mordan boyarmaddeleri, Krom boyarmaddeleri, Metal-kompleks boyarmaddeleri, Dispers boyarmaddeleri, Pigment boyarmaddeleri ve Reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaktadır. Aşağıda her bir sınıf hakkında bilgi verilmiştir.

Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler Tablo 2.1.' de görülmektedir [55].

Tablo 2.1. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler

LİF TÜRÜ	KULLANILAN BOYARMADELER
Yün, İpek	Asidik BM, Bazik BM, Reaktif BM, Metal-Kompleks BM
Pamuk, Keten, Viskoz	Direkt BM, Reaktif BM, Küp BM, Kükürt BM
Poliamid	Dispers BM, Asidik BM
Poliakrilonitril	Dispers BM, Bazik BM
Polyester	Dispers BM

Direkt boyarmaddeler genellikle, sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Bu boyarmaddelerde renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklinde olduğundan  $[B.M.SO_3]-Na^+$  genel formülüyle gösterilebilmektedirler. Pek çoğu kimyasal yapı bakımından azo boyarmaddeleri grubuna girmektedir. Selülozik elyafa doğrudan doğruya bağlanabilmektedirler. Bunlara substantif boyarmaddeler de denilmektedir. Direkt boyarmaddeler, protein elyafı da boyayabilmekle birlikte özel durumlar dışında bu amaçla kullanılmamaktadır [55]. Küpe boyar maddeler suda çözünmezler, fakat alkali sodyum ditiyonitte çözünerek, sonra yeniden boyaya oksitlenebilen bileşiklere indirgenirler. İndirgenmiş ve çözünür özellik kazanmış bu

bileşikler çoğunlukla beyaz ve renksiz olduklarından "löko" bileşikleri olarak adlandırılırlar ve bu durumda gerek hayvansal gerek bitkisel lifleri kolayca boyarlar. Küpe boyaları, özellikle pamuk boyamacılığında kullanılırlar [56].

Dispers boyar maddeler amino ve hidroksil grupları ihtiva eden, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Boyama esnasında, elyaf ile boyar maddedeki amino ve hidroksil grupları arasında hidrojen bağları meydana gelmekte ve dolayısıyla Van der Waals kuvvetleri önemli rol oynamaktadır. Poliester elyaf hidrofob özellik gösterdiğinden büyük molekülü boyar maddeler elyaf içine kolay nüfuz edemezler. Bu nedenle poliester, naylon gibi kumaşların boyanmasında en çok kullanılan boyarmaddeler dispers boyar maddelerdir [56- 57].

Asit boyar maddeler de direkt boyar maddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Renkli bileşen boyar madde anyonudur. Asit boyar maddeler protein elyafın boyanmasında kullanılan önemli bir boyarmadde sınıfıdır. Kimyasal yapı bakımından direkt boyar maddelere benzeyenlerin birçoğu selülozu da gayet iyi boyar. Poliamid elyaf da kimyasal yapı bakımından proteinlere benzediği için asit boyar maddelere karşı ilgisi fazladır. Boyanacak madde değiştiğinde boyama metotları değişir [56- 57].

Bazik boyar maddeler organik bazların klorür veya asetat tuzları şeklindedir. Yani renkli kısım katyondur. Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Bugün reaktif boyar maddeler ile pamuk üzerinde oldukça parlak renkler elde edilebildiğinden, bazik boyar maddeler pamuk boyacılığında önemini kaybetmiştir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa mukavemetleri iyi olduğundan, orlon boyanmasında geniş ölçüde kullanılır [57].

Kükürt boyarmaddelerinde bu grubun üyeleri kükürt içeren karmaşık yapılu organik bileşiklerdir. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Renkleri parlak olmamakla beraber yaş haslıkları çok yüksek ve fiyatları çok düşüktür. Azoik boyarmaddeler suda çözünmeyen pigmentlerdir. Bunlar suda çözünen naftol bileşeninin fularlanmasından (kumaşın açık durumda önce boya banyosundan, sonra sıkma

silindirlerinden geçirilmesinden) sonra, diazolandırılmış bir bazla ilsem sonucu elyaf içinde oluşturulmaktadır. Selülozik elyafın uygun fiyatla parlak ve has renklere boyanmasını sağlamaktadırlar [55]. Asit boyarmaddeler direkt boyarmaddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklinde bulunmaktadır. Yün, ipek, naylon gibi elyaflara ve asit veya nötr banyolardan modifiye edilen akrilik elyafa uygulanabilmektedir. Bunların genellikle, selülozik elyafa karşı afinitesi yoktur. Elyafa tutunması, boyanın yapısındaki anyonik gruplar ile elyafın yapısındaki katyonik gruplar arasındaki tuz formasyonu ile açıklanmaktadır. Söz konusu boyarmaddelerin kullanımı ile çoğunluğu parlak olan oldukça fazla miktarda renk tonları elde edilmektedir. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar [54-55].

Reaktif boyarmaddeleri suda çözünen boyar maddeler grubuna girmektedir. Bütün boya sınıfları içinde reaktif boyar maddeler, kumaş ile kovalent bağ oluşturmak üzere dizayn edilmiş tek renklendiricilerdir. Reaktif boyalar azo, antrakinin ve triarilmetan gibi kromoforik (renk yapıcı) gruplar ve liflerle kovalent bağ oluşturan vinil sülfon, klorotriazin, trikloropirimidin ve diflorokloropirimidin gibi reaktif gruplara sahiptir. Reaktif boyalar tekstil boyaları içinde özellikle pamukların boyanmasında önemli bir yer tutarlar. Reaktif boyaların yaklaşık %80'i azo kromojen bazlıdır [58]. Dünya çapında pamuk kullanımının artmasının bir sonucu olarak reaktif azo boyaların kullanımı da artmıştır. Azo reaktif boyalar en fazla renk ve yapı çeşitliliğine sahip olan sentetik boya grubudur [58]. Günümüzde tekstil ürünleri, deri, plastikler, kozmetik ürünleri ve gıda maddeleri gibi çeşitli materyalleri boyamak amacıyla kullanılan 2000 kadar farklı azo boya bulunmaktadır [59]. Reaktif boyar maddeler, elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ meydana getirdiklerinden elde edilen boyamanın yıkamaya karşı mukavemeti oldukça yüksektir. Ayrıca çok fazla olmamakta birlikte yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılır. Piyasadaki reaktif boyar maddeler verim, çözüldükteki stabilite, özel şartlar altında boyar madde/elyaf bağının dayanıklılığı bakımından çok farklıdır [57]. En yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmaddeler reaktif gruplarının azalan aktivitesine göre; Diklorotriazin, Diflorokloropirimidin, Vinilsülfon, Monoklorotriazin, Kloropirimidin olarak sıralanmaktadır [54].

Tablo 2.2.'de çeşitli tipteki boyarmaddelerin içerikleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Çeşitli tipteki boyarmaddelerin içerikleri [60].

BOYA TİPİ	ATIKSU İÇERİSİNDEKİ BİLEŞİMİ
Direkt Boya	Boya, mirabilite, tuz, sodyum karbonat, yüzey aktif madde
Reaktif Boya	Boya, sodyum hidroksit, sodyum fosfat, sodyum hidrokarbonat, mirabilite, üre, yüzey aktif madde
Asidik Boya	Boya, mirabilite, amonyum sülfat, asetik asit, sülfürik asit, yüzey aktif madde
Asidik Mordan Boya	Boya, asetik asit, mirabilite, sodyum bikromat, yüzey aktif madde
Metal Kompleks Tuz Boya	Boya, sülfürik asit, sodyum asetat, amonyum sülfat, mirabilite, yüzey aktif madde
Katyonik Boya	Boya, sodyum asetat, sodyum karbonat, amonyum asetat, yüzey aktif madde
Sülfür Boyaları	Boya, sodyum sülfid, sodyum asetat, mirabilite
Vat Boya	Boya, sodyum hidroksit, sodyum hidrosülfid, mirabilite, turkey kırmızı yağı
Naphtol Boya	Boya, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, sodyum nitrit, sodyum asetat, yüzey aktif madde
Dispers Boya	Boya, taşıyıcı (çeşitli), hidrosülfid, yüzey aktif madde
Pigment	Pigment, amonyum, sodyum alginat, reçine, mineral yağlar

### 2.1.1.1.3. Çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Çözünürlük özelliklerine göre boyarmaddeler; suda çözünen boyarmaddeler (suda çözünen anyonik boyarmaddeler, suda çözünen katyonik boyarmaddeler, zwitter iyon karakterli boyarmaddeler), suda çözünmeyen boyarmaddeler (organik çözücülerde çözünen, geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler, polikondensasyon boyarmaddeleri, elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler ve pigmentler) ve substratta çözünen boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaktadır.

#### a. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grup boyar madde molekülüne sonradan eklenerek de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz oluşturabilen grubun karakterine göre üçe ayrılır [61].

Suda çözünen anyonik boyarmaddeler, suda çözünen grup olarak çoğunlukla sülfonik asit, kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Bu grup içerisinde, asit, direkt ve reaktif boyar maddeler bulunmaktadır. Parlak renkli, suda çözünen reaktif ve asit boyalar konvansiyonel arıtma sistemlerini doğrudan etkilediklerinden dolayı en çok problem yaşanan boyalardır [62].

Suda çözünen katyonik boyarmaddeler, moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ( $-NH_2$ ), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya  $(COOH)_2$  gibi organik asitler kullanılır [63].

Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler, bu tip boyarmaddelerin moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunmakta ve bir iç tuz oluşturmaktadır. Bunlar boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranmaktadır [63].



## b. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür. Bunlar; substratta çözünen, organik çözücülerde çözünen, geçici çözünürlüğü olan, polikondensasyon, elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler ve pigmentlerdir [61].

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünmektedir. Solvent boyarmaddeleri olarak da isimlendirilen bu boyarmaddeler sprey veya lak halinde uygulanabilmektedir. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler, çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanmakta ve daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedir. Küpe ve kükürt boyarmaddelerinin uygulanması bu prensibe dayanmaktadır [63]. Polikondensasyon boyarmaddeleri, elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluşturmaktadır. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeleri, elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girmektedir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu gruba dahildir. Pigmentler, boyarmaddelerden farklı yapıda, elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan bileşiklerdir. Pigmentler, süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanmaktadır [63].

## c. Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer [64].

### 2.1.2. Boyama atıksularının özellikleri

Atıksuların karakteri; elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişkendir. Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler; BOİ<sub>5</sub>, KOİ, AKM, yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür. Bunların dışında tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyarmaddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir. Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur [65].

Boyama atıksularının en kötü tarafı kuvvetli renkleridir. Boyarmaddelerin tipine bağlı olarak, boyama atıksularının rengi kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyahtan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Boyama atıksularının rengi günden güne ve hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir, çünkü müşteri istekleri nedeniyle boyama proseslerinde sık sık değişik boyar maddeler kullanılır. Rengin değişimi aynı zamanda boyahane atıksuyunun KOİ içeriğinin sık sık inip-çıkmasına neden olur [66].

Boyama atıksuları, kullanılan kimyasallar ve boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir. Boyama atıksuları bu yapılarıyla atıksu arıtma tesislerinde problemlere neden olmaktadır. Bu problemleri, çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH 'da, sıcaklıkta, ağır metallerde aşırılık ve hidrolik akış hızında değişiklikler olarak sıralayabiliriz. Ayrıca birçok boya çeşidi, biyolojik ayrışmaya dayanıklı olarak geliştirildiğinden tekstil atıksularından biyolojik yöntemlerle giderimi

sağlanamamıştır. Böylece renk giderimi tekstil atıksularında karşılaşılan en önemli çevresel problemlerden biri olmuştur [67].

Tablo 2.3' de boyama prosesi sırasında kullanılan boyaların yanında farklı kimyasallarında proses aşamasında kullanıldığı gösterilmektedir. Boyama işlemi sırasında kullanılan boya ve ifade edilen boyar özellikteki bu kimyasalların birlikte çıkış suyunu daha karmaşık hale getirdiği açıktır.

Tekstil atık sularında genellikle KOİ, BOİ, pH ve tuzluluk artışı gibi etkiler görülmektedir. Bu kirleticilerin oranları tercih edilen boya çeşidine, boyanın kumaşta tutunmasını arttırmak amacıyla kullanılan yardımcı kimyasalların çeşidine bağlı olarak değişiklik gösterir. Kullanılan boyaların oldukça büyük bir kısmını sentetik boyalar oluşturmaktadır. Sentetik boyaların, tercih edilme nedenleri arasında, kolay elde edilebilmeleri, ucuz olmaları, kolay saklanabilmeleri, doğal boyalara kıyasla daha fazla renk seçeneği sunmaları, sıcaklığa, deterjanlara, mikrobiyal bozunmaya karşı daha dayanıklı olmaları gibi özellikler başta gelmektedir [69]. Bu özellikler, üretim ve kullanım sırasında kolaylık sağlamakla birlikte, sentetik boyalar, çevre açısından, çok daha önemli bir tehdit olarak karşımıza çıkmaktadır. Boya atıklarının yeterli derecede arıtılmadan deşarj edilmesi halinde uzunca bir süre doğada bozunmadan kalırlar, örneğin Reaktif Blue 19 (RB19)'un 25°C ve pH 7'de yarılanma ömrü 46 yıl olarak tespit edilmiştir [70]. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli bir sorun olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Tablo 2.4.'de farklı boyaların kullanıldığı ve farklı elyafların boyandığı boyahane atıksularının karakterizasyonuna ilişkin bazı değerler görülmektedir.

Tablo 2.3. Boyama atıksularında bulunan yardımcı kimyasallar [68]

KİMYASAL MADDE	BİLEŞİM	FONKSİYON
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers edici/düzenleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside edici maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici maddeler	Sodyum hidrosülfid Sodyum sülfid	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Adsorbsiyonun artırılması

Tablo 2.4. Boyama atıksularının karakteristikleri [68]

BOYA TÜRÜ	ELYAF ÇEŞİDİ	RENK ADMI	BOİ, mg/l	TOK, mg/l	AKM, mg/l	ÇKM, mg/l	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	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 sıcaklıkta	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

## 2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

Atıksuların karakteri elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişkendir. Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler;  $BOI_5$ ,  $KOI$ , AKM, yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür [65]. Bunların dışında özellikle kullanılan boya ve diğer kimyasal maddelere bağlı olarak hem organik nitelikli hem de ağır metal olarak çok sayıda mikrokirletici atıksularda bulunmaktadır. Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler Tablo 2.5.'de verilmiştir [71].

Tekstil atıksularında, tesis içindeki proseslerde kullanılan boyalar, sodyum karbonat, sodyum klorit, sabun, sodyum sülfid, alkol, pigment, vb. çeşitli kimyasallar ve doğal elyaftan dolayı katı madde miktarının oldukça yüksek olduğu belirtilebilir. Tekstil endüstrisinde yağ ve gresin en önemli kaynakları, yüzeysel aktif madde içeren boyarmaddeler ve beraberinde kullanılan yağlar ve doğal elyaflardır. Ayrıca yünün işlenmesi sırasında, elyafı kayganlaştırmak ve ipliklerin birbirine yapışmasını önlemek için çeşitli yağlar kullanılmaktadır. Bu amaçla zeytin ve yerfıstığı birinci sınıf yünler için, olein yağı ise ikinci kalite yünler için kullanılmaktadır. Pamuklu tekstil endüstrisinde yağ ve gres düşüktür, ama yünlü tekstilde oldukça yüksektir. Tekstil endüstrisi atıksularında yağ ve gres konsantrasyonu 12-6000 mg/l arasında değişmektedir [64].

Atıksuyun miktar ve kalite özelliklerini belirleyen temel faktörler; işlenen elyafın cinsi, tüm tekstil prosesini kapsayan temel işlemler, proseslerde kullanılan kimyasal maddeler, tesis içi kontrollerin uygulanma derecesi şeklinde verilmektedir [72].

Tablo 2.5. Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler [71]

FİZİKSEL PARAMETRELER	KİMYASAL PARAMETRELER
<p>Renk</p> <p>Koku</p> <p>Radyoaktivite</p> <p>Sıcaklık</p> <p>Köpük</p> <p>Korozyon</p> <p>Bulanıklık</p>	<p>pH</p> <p>KOİ</p> <p>İnorganik maddeler</p> <p>Klor, ihtiyacı</p> <p>Yağ ve hidrokarbonlar</p> <p>Fenol</p> <p>Toplam çözünmüş tuzlar</p> <p>Sülfatlar</p> <p>Azot ve fosfor</p> <p>Sertlik</p> <p>Klor iyonu</p> <p>Alkalinite</p>
BİYOLOJİK PARAMETRELER	DEŞARJ BİLGİLERİ
<p>BOİ</p> <p>Patojenik mikroorganizmalar</p> <p>Toksosite</p>	<p>Ortalama günlük akış oranı</p> <p>Sürekli maksimum akış oranı</p> <p>Akış değişiminin maksimum oranı</p>

Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının en önemli kirlilik parametreleri; KOİ, yüksek pH, sıcaklık, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler, yağ-gres, sülfürler, AKM ve alkalinitedir. Ortalama büyüklükte bir pamuklu tekstil tesisi için, nişastalı atıklar toplam atıksu hacminin %16'sını, BOİ 'nin %53'ünü, toplam katıların %36'sını ve alkalinitenin ise %6'sını teşkil etmektedir. Kostik soda; toplam atıksu hacminin %19'unu, BOİ 'nin %37'sini, toplam katıların %43'ünü ve toplam alkalinitenin ise %60 'ını oluşturmaktadır. Yıkama, ağartma, boyama ve apre atıkları; kompozit atık hacminin %65'ini, BOİ'nin %10'unu, toplam katı maddenin %2'sini ve toplam alkalinitenin ise

%34 'ünü oluşturmaktadır. Sentetik tekstil sanayi atıksularının en önemli özellikleri ise boyamadan kaynaklanan yüksek KOİ ve toksisite olarak belirtilebilir [64].

Yünlü tekstilde yünün yıkanması sırasında ön terbiye işlemleri esnasında atıksular oluşmaktadır. Yünlü tekstil atıksularının genel özellikleri; yüksek asidite, çeşitli organik maddeler, boyalar, reaktif yıkama maddeleri, tuzlar ve yüksek konsantrasyonda yağ içeriği şeklinde özetlenebilir [73]. Yünlü tekstil endüstrisinin yıkama prosesinden çıkan atıksularda bol miktarda yağ, AKM, BOİ ve alkalinite mevcuttur. 1 kg yünün yıkanması için yaklaşık 100 L su gerekmektedir. Bu endüstride fazla kirlilik yüküne sahip atıksular, yıkama sularıdır. Yıkama suları yüksek derecede bulanıklığa ve kirli sarı renge sahiptirler, bazik reaksiyon gösterirler ve yüksek oranda organik ve anorganik kirlilik içerirler. Bu sularda kirlilik ve yağ emülsiyon halindedir ve önemli ölçüde çökebilir mineral madde içermektedirler [74].

Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında ön görülen deşarj standartları Tablo 2.6.'da verilmiştir [64].



Tablo 2.6. Atıksu altyapı tesisleri deşarjında ön görülen deşarj standartları [64].

PARAMETRE	TAM ARITMA ALTYAPI TESİSLERİNE DEŞARJ, mg/l	DERİN DENİZ DEŞARJI İLE ALTYAPI TESİSLERİNE DEŞARJ, mg/l
Sıcaklık	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
AKM	500	350
Yağ ve gres	250	50
Petrol kökenli yağlar	50	10
KOI	4000	600
Sülfat	1000	1000
Toplam sülfür	2	2
Fenol	20	10
Serbest klor	5	5
Toplam azot	(a)	40
Toplam fosfor	(a)	10
Arsenik	3	10
Toplam siyanür	10	10
Toplam kurşun	3	3
Toplam kadmiyum	2	2
Toplam krom	5	5
Toplam civa	0.2	0.2
Toplam bakır	2	2
Toplam nikel	5	5
Toplam çinko	10	10
Toplam kalay	5	5
Klorür	1000	-

### 2.3. Tekstil Endüstrisi Kaynaklı Atıksuları Arıtma Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonda boyarmadde, BOİ, KOİ ve AKM ihtiva eden atıksulardır. Bu yüksek oranda KOİ ve renk verici maddeler atıksuyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atıksuyun arıtımını güçleştirmektedir [75].

Tekstil endüstrisi atıksularında kirletici parametrelerinin çok çeşitli olması, bu sektöre ait atıksuların arıtılmasında farklı arıtma yöntemlerinin kullanılmasını gerekli kılar. Atıksu arıtma tesislerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin en aza indirilebilmesi için en uygun arıtma tipinin belirlenmesi gerekir. Tekstil atıksularının arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotların çeşitli bileşimlerinden meydana gelen geleneksel metotlar mevcuttur [76].

Tekstil atıksuları yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atıksular olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyarmaddeler ve toksik bileşikler içermeye olasığının yüksek olması, alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atıksuların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Özellikle son terbiye ve boyama-yıkama işlemleri sırasında kullanılan su miktarları ve ilave edilen katkı maddeleri ile oluşan atıksuların arıtılmasında problemler ortaya çıkmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında KOİ ve renk giderimi başlıca amaç olmakta ve bu amaçla kimyasal ve biyolojik arıtma kombinasyonları kullanılmaktadır. Atıksulardan KOİ giderimi amacıyla biyolojik aktif çamur sistemleri kullanılırken, renk giderimi için adsorpsiyon, filtrasyon ve kimyasal prosesler tercih edilmektedir [77].

Boyahane atık sularından rengin giderimi, hala tekstil boyama endüstrisinde karşılaşılan en önemli problemlerden biridir. Bu tekstil atıksularının, arıtılması için kullanılan çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım metotları vardır [78]. Bu arıtım metotlarına ek olarak son zamanlarda ileri arıtma teknikleri de geliştirilmiştir.

Fiziksel ve kimyasal proseslerde yüksek kimyasal dozu ve çamur üretiminde artış; adsorpsiyonda sınırlı kapasite ve kimyasal oksidasyonda ise toksik ara ürünlerin meydana çıkması gibi sorunlar bu yöntemlerin başlıca dezavantajlarıdır. Günümüzde mevcut yöntemlerin etkin bir arıtma sağlayamaması ve deşarj standartlarının yönetmeliklere uygun hale getirilmesi nedeniyle ozonlama, fotokataliz ve membran prosesleri gibi ileri arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bazı durumlarda ise birden fazla yöntemin birlikte kullanılması gerekmektedir. Türkiye'nin renk sorununu ileri arıtma yöntemleriyle giderip, Avrupa Birliği'nin kullandığı deşarj kriterlerine ulaşması gerekmektedir. Tekstil atıksularının arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma metotları uygulanmış ancak yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma proseslerinin çoğu, boya, KOİ ve bulanıklık gideriminde etkili olmalarına rağmen, renk gidermede etkisiz kalmışlardır [77].

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler; klasik oksidasyon, koagülasyon ve flokülasyon, elektrokoagülasyondur. Biyolojik yöntemler; aerobik aktif çamur sistemi, anaerobik arıtma, ardışık anaerobik/aerobik aktif çamur sistemidir. İleri arıtma yöntemleri ise; fenton reaktanı, elektroliz, fotokataliz, ozonlama, membran filtrasyon ve adsorbsiyon şeklinde sayılabilir.

### **2.3.1. Kimyasal arıtma yöntemleri**

Kimyasal arıtım sistemleri bir seri fiziksel ve kimyasal süreçlerin birleşmesinden meydana gelmiştir. Bu sistem içerisinde dengeleme, hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çöktürme, çamur giderme, filtrasyon ve dezenfeksiyon birimleri bulunabilir. Kimyasal arıtımda kendi ağırlığıyla çökemeyen katı maddelerle, kolloidler ve çözünmüş maddelerin, suya pıhtılaştırıcı ve pıhtılaştırmaya yardımcı maddeler ilave etmek ve karıştırmak suretiyle yumaklar halinde çökelmeleri sağlanır [79]. Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolare edilebilir olmasıdır [65].

### **2.3.1.1. Klasik oksidasyon**

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanmaktadır. Bu proses indirgenme yükseltgenme prosesi olarak da isimlendirilmektedir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız ara veya son ürüne dönüştürülmesidir. Oksitleme proseslerinde, oksitleyiciler ile boyarmadde ya biyolojik olarak parçalanabilir bir forma dönüştürülmekte yada tamamen oksitlenmektedir. Bu amaçla klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidasyon vasıtaları oksidan olarak kullanılmaktadır [80,81].

İleri Oksidasyon Teknolojileri ise yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ara ürünlerin (hidroksil radikalleri gibi) birincil derecede hava ve sudaki organik kirleticileri oksitlediği proseslerdir. Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan “İleri” nitelendirmesi ise, doğal olarak çok yavaş bir şekilde gerçekleşen oksidasyon proseslerine nazaran milyonlarca defa daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ticari olarak uygulanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) büyük çoğunluğunda UV veya görünür ışık kullanılarak hidroksil radikalının üretimini yapmaktadırlar. Bu teknolojiler de genel olarak homojen ve heterojen prosesler olarak da ikiye ayrılmaktadırlar [81-83].

### **2.3.1.2. Koagülasyon ve flokülasyon**

Koagülasyon işlemi, kolloidal taneciklerin elektriksel dengelerinin bozulması işlemidir. Bu olaya destabilizasyon adı verilmektedir. Flokülasyon ise stabilitesi bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip yumak teşkili ve yumakların büyütülmesi işlemidir [84].

Koagülasyon-flokülasyon arıtma metotları genellikle organik maddeleri elimine etmek için kullanılmaktadır. Koagülant maddeler genellikle çözünmeyen boyarmaddeler üzerinde etkili olmaktadır. Çözünen boyarmaddeler üzerinde fazla bir etki göstermemektedir. Öte yandan sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmaktadır. Bundan dolayı da son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi

oldukça yüksektir. Bundan dolayı koagülasyon - flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur [85]. Sistemin maliyetinin fazla oluşu, oluşan çamurun fazlalığı ve bu çamurun bertaraf maliyetleri sistemin dezavantajlarıdır [86].

Koagülasyon ve flokülasyon prosesleri endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan çok yönlü prosesler olup askıda katı madde ve organik madde gideriminde kullanılmaktadır. Genellikle alum ve demir tuzları koagülant madde olarak kullanılmakta bunlarla birlikte flokülasyona yardımcı olması bakımından düşük dozlarda polimer ilave edilmektedir.  $FeSO_4$  kireç ile birlikte kullanıldığında ( $pH > 9.5$ ) %80' den fazla renk giderimi sağlamaktadır [87]. Koagülasyon organik koagülantlarla yada organik polimerlerle renk gideriminde başarılı sonuçlar elde etmiştir. Organik polimerlerin pahalı olmalarına rağmen daha çok tercih edilmelerinin sebebi çamur oluşumunun daha az oluşmasıdır [88].

### **2.3.1.3. Elektrokoagülasyon**

Elektrokoagülasyon; atıksuda iyon oluşturmak üzere elektrotları kullanan, birçok kimyasal ve fiziksel prosesleri içeren karmaşık bir prosestir. Elektrokoagülasyon prosesinde koagülasyonu sağlayacak iyonlar yerinde üretilmektedir. Bu proses; elektrolitik oksidasyon esnasında çözünen elektrot ile koagülan türlerin oluşumu, kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanması, stabilize olmuş partiküllerin flokları oluşturmak üzere yumaklaşması, olmak üzere 3 adımı kapsamaktadır [89].

Elektrokoagülasyon ile oluşturulan floklar kimyasal koagülasyonda oluşturulan floklara benzemekle birlikte daha az su ihtiva eden, daha kararlı ve büyük yapıya sahiptir. Bu nedenle arıtılmış sudan filtrasyon ile hızlı bir şekilde ayrılabilir. Ayrıca elektrokoagülasyon metodu ile arıtılan atıksular daha az toplam çözünmüş katı içeriğine sahiptir. Eğer suyun yeniden kullanımı söz konusu ise bu düşük toplam çözünmüş katı içeriği daha düşük su geri kazanım maliyeti gerektirecektir. Elektrokoagülasyon pilindeki elektrolitik prosesler elektriksel olarak kontrol edilmekte bu yüzden daha az bakım gerektirmektedir [90].

Elektrokoagülasyon uygulamasında proses verimi üzerinde rol oynayan parametreler akım yoğunluğu veya yük yüklemesi, ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması, pH, sıcaklık olarak sıralanmaktadır. Çeşitli boya sınıfları (disperse, direkt ve asit boyalar) üzerinde alüminyum yada demir elektrotlar kullanılarak yapılan elektrokimyasal işlemler renk gideriminde iyi sonuçlar vermiştir [91].

### **2.3.2. Biyolojik arıtma yöntemleri**

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plâna çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir [77]. Biyolojik arıtma işlemlerinin, bazı fiziko-kimyasal arıtma metotları, koagülasyon sistemleri, karbon adsorpsiyonu, membran prosesler v.b gibi metotlara göre avantajı yapılan KOİ testlerinde organik maddenin %70'nin biyosolidlere dönüştüğünün görülmesidir. Biyolojik aktif çamur arıtma sistemleri, günümüzde en yaygın kullanım alanına sahip arıtma yöntemi olmakla beraber damlatmalı filtreler ile döner diskler de, tekstil atıksularının arıtımında yaygınlık kazanmaktadır. Bu sistemlerin alan ve enerji gereksinimlerinin aktif çamur sistemine oranla daha düşük olması, önemli bir avantaj olarak nitelendirilmektedir. Biyolojik arıtım için yeterli azot ve fosforun atıksuda bulunmaması durumunda, di amonyum fosfat ve tire gibi ucuz kimyasal maddelerin ilavesiyle bu eksikliğin giderilmesi amaçlanmaktadır. Atıksu alkali karakterde ise, fosforik asit ilave edilebilmektedir [92].

Genel olarak tekstil endüstrisi atık sularının KOİ \ BOİ<sub>5</sub> oranı 3 ile 4 arasındadır. Bunun anlamı atık suyun biyolojik olarak ayrışabilirliğidir. Biyolojik parçalanmadan dolayı %40-50 renk giderimi olacağı önceden tahmin edilmekte ve boyaların floküle olmuş

çamurun üzerinde adsorblanacağı belirtilmektedir. Ayrıca KOİ gideriminde %70'lere ulaşılabilceği belirtilmektedir [93]. Yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma proseslerinin çoğu, KOİ ve bulanıklık gideriminde etkili olmalarına rağmen renk gidermede etkisiz kalmaktadırlar [94].

### **2.3.2.1. Aerobik aktif çamur sistemi**

Tekstil atıksuları güçlü atıksular olarak sınıflandırılabilir. Atıksu içindeki birçok çözülmüş inorganik katı madde kimyasal arıtmaya gereksinim duyar. Biyolojik olarak parçalanabilen bazı organik katılar da biyolojik arıtmaya ihtiyaç duymaktadırlar. Tekstil atıksuyunun doğal pH değeri 9 ile 10.3 arasındadır. Mikroorganizmalar 9- 9.5 arasında pH değerine sahip olan atıksuları kolaylıkla parçalayabilmektedirler. Daha önceki çalışmalar gösterdi ki hem uzun havalandırmalı aktif çamur hem de havalandırmalı lagün sistemleri 9- 10.5 arasındaki pH değerlerinde başarıyla çalışmaktadır. Buda şunu gösterir ki tekstil atıksuları ön pH ayarlaması olmadan biyolojik olarak arıtılabilir [95].

Tekstil atıksuyu ile evsel atıksu karıştırılarak arıtılsa bile konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde etkili bir renk giderimine ulaşamamaktadır. Ön çöktürme işlemi, çözünmeyen dispers ve vat boyaları iyi bir verimle arıtırken, aktif çamur da adsorpsiyona dayalı olarak bazik ve direkt boyaların orta halde arıtılmasını sağlamaktadır. Bununla beraber en yaygın kullanılan reaktif ve asit boyalar çok az arıtılmaktadır [92].

### **2.3.2.2. Anaerobik arıtma**

Sistemde meydana gelen düşük renk giderimi, sistem çıkış suyunun alıcı su kaynakları için gerek estetik gerekse ekolojik açıdan bir risk oluşturmasına neden olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ön arıtımın kullanılabilirliği üzerinde odaklaşmaktadır. Anaerobik arıtmayla boyar maddeye rengini veren kromofor grupları parçalanabilmektedir. Kombine bir anaerobik/aerobik prosesle hem etkili bir renk giderimi sağlanabilmekte hem de yüksek bir KOİ giderim verimine ulaşılabilir. Bu nedenle boyarmaddelerin aerobik ve anaerobik giderim mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasına

ve arıtmadan sorumlu türlerin tespitine yönelik çalışmalar hız kazanmaktadır [77]. Anaerobik biyolojik arıtmanın harici karbon kaynağı olarak 2 g/l'lik glukoza ihtiyaç duyması pratik uygulamada bir sorun olarak görülse de fiziko-kimyasal arıtma yöntemlerine kıyasla maliyetinin geçerli düzeyde olduğu akılda tutulmalıdır [96]. Anaerobik arıtma yöntemleri üzerine yapılan laboratuvar şartlarında renk giderimi için iyi sonuçlar alınmasına rağmen, bir takım problemler mevcuttur. Gerçek bir tekstil atıksuyunda sülfat ve nitrat gibi iyonların bulunması sistemin verimini azaltabilmektedir. Ayrıca anaerobik arıtmada oluşan H<sub>2</sub>S gazı diğer önemli bir problemdir. Tekstil atıksularının anaerobik arıtımında azo boyar maddelerin parçalanması sonucu aromatik aminlerin oluşumu ancak anaerobik bir ortamda gerçekleşmektedir [85].

### **2.3.2.3. Ardışık anaerobik/aerobik aktif çamur sistemi**

Endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan anaerobik (havasız) arıtma sistemlerinde yüksek miktarda biokütlenin tutulması iyi bir arıtma verimi sağladığı gibi aynı zamanda üretilen gaz miktarında artmaya ve daha iyi kalitede çıkış suyu elde edilmesine imkân sağlamaktadır. Bu sistemlerin işletilmesinde karşılaşılan en önemli problemlerden birisi sistemden biokütlenin ayrılması veya çökeltmesidir. Bu probleme çözüm getirmek amacıyla bu sistemlerde çökeltme tankı yerine, karşı akım ultrafiltrasyon ünitesi kullanılarak membran anaerobik reaktör sistemi geliştirilmiştir [97].

Anaerobik ön arıtma, renk, organik halojenler ve ağır metaller giderimine olumlu etki yapmaktadır. Yüksek renk konsantrasyonuna sahip atıksuların anaerobik arıtmayı takiben, aktif çamur sistemine beslenmesi ile % 90 KOİ ve % 96 renk giderimine ulaşılmıştır. Yağ ve deterjanlar gibi organikleri içeren kuvvetli yün yıkama atıksularında zayıf biyolojik ayrışabilir organikler de yüksek oranda giderilmektedir. Anaerobik / aerobik prosesleri takiben ileri arıtma yöntemleri, quartz yatak filtrasyonu ve UV sterilizasyonu ile % 30–40 oranında yeniden kullanıma izin verilmektedir. Ayrıca köpük ve kabarma probleminin giderilmesi ile daha iyi bir P giderimi ve düşük TAM konsantrasyonuna ulaşılmaktadır [92]. Anaerobik proseslerin havalandırmaya ihtiyaç duymamaları az çamur üretimi, az nütrient (besin maddesi) gerektirmesi ve metan gazının ticari bir değere sahip olmasından dolayı son yıllarda yoğun çalışmalar



başlatılmış ve kullanım alanları hızla artmıştır. Bilindiği üzere, anaerobik atıksu arıtma sistemlerinde uygulanabilecek organik yüklemeler ortamdaki biokütle miktarının bir fonksiyonudur. Fakat, yeterli miktarda biokütlenin sistemde tutulmasında problemlerle karşılaşıldığı görülmüştür. Sistemde biokütle kaybının olması sistemin verimini etkileyebileceği gibi aynı zamanda yüksek miktarda katı madde muhtevsından dolayı çıkış suyu kalitesinin bozulmasına neden olacaktır (katı madde konsantrasyonu (MLSS), 10000 mg/lt). Sonuç olarak hem biokütle kaybını önlemek hem de daha iyi kalitede çıkış suyu elde etmek amacıyla crossflow (dik akışlı) ultrafiltrasyon tekniği kullanılarak yeni bir membran anaerobik reaktör sistemi geliştirilmiştir [77].

Azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidrosilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir [98].

### **2.3.3. İleri arıtma yöntemleri**

Tekstil endüstrisinde boya atıksularının arıtımında konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemleri ile yeterli renk giderimine ulaşamamakla birlikte, fizikokimyasal koagülasyon ve flokülasyonu metotları da etkisiz kalmaktadır. Tekstil endüstrisinin üretiminde kullanılan boyaların, kimyasal özellikleri, molekül büyüklüğü ve yapılarının çeşitliliğinden dolayı biyolojik arıtma yöntemleri rengin giderilmesinde etkili olamamaktadır. Az sayıdaki uygulamanın dışında boyalar, aerobik koşullar altında biyolojik olarak ayrışmamaktadır. Örneğin, kuvvetli renge sahip atıksuların oluşumuna neden olan reaktif boyalar, konsantrasyonları değişmeden biyolojik arıtma proseslerinden çıkmaktadır. Reaktif boyalar, diğer boya türlerine oranla suda çok daha fazla çözünmekte ve biyolojik ayrışabilirliklerinin az olması nedeniyle konvansiyonel aktif çamur tesislerinde çok zor arıtılabilmektedir. Bazı boyalar, neredeyse tamamıyla

lif üzerinde tutulurken reaktif boyaların kullanımı halinde, boya konsantrasyonunun yaklaşık % 40'ı atıksuya taşınmaktadır. Bu durum, biyolojik arıtmayı ayrışmaksızın veren reaktif boyaların konsantrasyonunu arttırmaktadır [92].

Sonuç olarak fizikokimyasal-biyolojik arıtma tesislerinde neredeyse giderilemeyen tekstil boyalarının arıtımı için İleri Arıtma Teknolojileri geliştirilmiştir.

### 2.3.3.1. Fenton reaktanı

Atıksuların 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 [99].

Fenton reaktanı kullanımında yatırım ve işletme maliyetleri ile enerji tüketimi çok düşüktür fakat kimyasal tüketimi çok yüksektir [92]. KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur. Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar [97]. Tablo 2.7' de fenton reaktifinin avantajları ve dezavantajları verilmiştir.

Tablo 2.7. Fenton reaktifinin avantajları ve dezavantajları [80]

AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
İlk yatırım maliyeti düşük	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtma için zehirlilik azalması	Çamurun uzaklaştırma maliyeti
Farklı proseslere uygulanabilirliği	Polimerizasyon reaksiyonları potansiyeli
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin kısmen etkisizleşmesi	Normal kimyasal reaksiyonların devam Etmesi
Ani başlatma süresi	Potansiyel korozyon problemleri
Düşük hidrolik bekleme süresi (1-2 saat)	Köpük kontrolü
Kimyasal olarak inert çamur üretimi	Özel emniyet düşünceleri

### 2.3.3.2. Elektroliz

Bu yöntemde,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oluşumu ile asit boyaların giderilmesi etkili bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Bu proses çöktürülen demir üzerine sorpsiyon veya azo boyaların  $\text{Fe}(\text{II})$  ortamında arilaminlere indirgenmesi ile olmaktadır. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda %80 renk giderimi sağlanmış ve pamuklu ve polyester boyama ile son işlemler atıksu çıkışlarına uygulanmıştır. Koagülasyon, elektroliz ve aktif çamur sistemlerinin toplamı konvansiyonel yöntemlere göre daha ucuz ve daha etkili KOİ giderimine sahiptir [92].

### 2.3.3.3. Fotokataliz

UV ışınları,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  heterojen katalizörlerin birlikte kullanımı ile boya çözeltilerinde renk giderimi üzerine çalışılmıştır. UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  prosesi çok yavaş, maliyetli ve tam ölçekli uygulamalarda UV/ $\text{TiO}_2$  prosesine göre daha az etkilidir. UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  prosesi dolayısıyla kısa reaksiyon sürelerinde etkili bir KOİ giderimine ulaşır iken çamur ve tuz oluşumu da olmamaktadır. UV geçirirmliliğinin belli boya çözeltilerinde limitleri olduğu için UV teknolojisinin en iyi kullanımının ozondan sonra son arıtım olduğu kanıtlanmıştır. Yalnızca rengin tamamen giderimi sağlanmaz iken, yaklaşık % 90 toplam organik karbon giderimine ulaşılmaktadır. Biyolojik arıtılmış, tekstil endüstrisi çıkış suyuna uygulanan  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$  fotokatalitik oksidasyon prosesleri ile biyolojik arıtmaya ilave olarak % 97 KOİ giderimine ulaşılmaktadır. UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$  prosesi için yatırım maliyeti ve işletme maliyetleri yüksek olmakla birlikte kimyasal tüketimi çok düşük olsa da enerji tüketimi çok yüksektir [92].

### 2.3.3.4. Ozonlama

Ozonla kimyasal oksidasyon yöntemi, tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin etkin bir şekilde giderimini sağlamaktadır. Gaz formunda kullanıldığından atık suyun hacmini arttırmama ve çamur meydana getirmeme, ozonun en önemli avantajları arasında yer almaktadır. Biyolojik olarak ayrışamayan, diğer bir deyimle refrakter maddelerle tepkimelere girmesi ozonun bir diğer önemli özelliğidir [92]. Bununla birlikte tekstil endüstrisi atıksularında ozonla kimyasal oksidasyon mekanizmasının uygulanması, KOİ

gideriminden çok atıksulardan renk gidermeyi ve biyolojik ayrışabilirliği arttırmayı amaçlamaktadır. Reaktif boyaların ozonlanması, atık suyun toplam organik karbon konsantrasyonunda belirgin bir düşüş yaratmamaktadır [86].

Ozon, çok kuvvetli tekstil atıksularının direkt arıtılması için yeterli olmadığı için, ozonun son arıtma işlemi olması ya da kimyasal koagülasyonu takiben uygulanması önerilmektedir. Renk gideriminin yanı sıra ozonlama ile organik halojenler ve yüzey aktif maddelerinin de giderimi sağlanmaktadır [92]. Ozon oksidasyon potansiyelinin yüksek olmasından dolayı diğer oksidanlara iyi bir alternatif olmakla beraber, uygun çevresel koşullar sağlandığı takdirde, çoğu bileşiği en yüksek oksidasyon kademesine çıkarabilmektedir. Fakat çok yavaş, reaksiyon verebildiği veya reaksiyona giremediği organik maddeler de bulunmaktadır. Bu şartlar altında, kuvvetli bir oksidan olan hidroksil radikalinin oluşumuna yönelik UV/O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C gibi ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir [100].

Namboodri ve Perkins tarafından dispers boyarmaddelerden ozonlama ile renk giderim çalışmaları yapılmış olup; disperse Red 13 ve Blue için 40 saniyede; Red 60 ve Orange 3 için ise 60 saniyede renk giderimi gerçekleşmiştir. 1 dakikada %70'lik renk giderimi ve geri kalan kısmı ise 3 dakikada giderildiğini tespit etmişlerdir. 0.02 g/l disperse Red 13 ve Disperse Blue 60 için 160 mg/l, Red 60 ve Orange 3240 mg/l ozon tüketildiğinde %100 renk giderimi sağlandığı sonucuna varmışlardır [54].

### **2.3.3.5. Membran filtrasyon**

Son yıllarda geliştirilen çeşitli arıtma teknolojileri ile atıksuyun tekrar kullanımı ekonomik olarak mümkün olmaktadır. Özellikle suyun kıt olduğu yörelerde ve çok su kullanan endüstrilerde önemli altyapı yatırımları yapılmadan önce atıksuların ve kötü kalitedeki yüzey sularının tekrar kullanımı ekonomik bir alternatif olarak dikkate alınmalıdır. Membran prosesleri atıksuların tekrar kullanımını mümkün kılarak onların alternatif su kaynağı olarak değerlendirilmelerini gündeme getirmiştir [79].

Fiziksel yöntemlerden bir tanesi olan Membran sistemleri tekstil atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir ileri arıtma uygulamasıdır. Bu

prosesler, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajlar sağlamaktadır. Membran teknolojileri 1980'lerde vat, indigo boyarmaddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmaya başlanmıştır. Geri kazanma için iyi bir ayırma prosesi olan membran proseslerin gelişimi ve kullanımının gelecekte artması beklenmektedir. Bu sistemlerin en önemli problemi ise membranlarda yoğunlaşan maddelerin uzaklaştırılmasıdır [63]. Yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [97].

Membran proseslerinin en çok kullanılanları basınç uygulamalı olanlarıdır. Bunlar boşluk büyüklüklerine bağlı olarak ters osmoz (RO), Nanofiltrasyon (NF), Ultrafiltrasyon (UF) ve Mikrofiltrasyon (MF)'dan oluşmaktadır.

Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Boyama prosesi atıksularının ters osmoz ile arıtılması için yapılan çalışmada, poliakrilik-zirkonyum oksitten yapılmış tüp şeklindeki membran kullanıldığında boya pigmentlerinde %97 azalma ve %95 geri kazanım sağlanmıştır [101]. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır.

Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir [102]. Nanofiltrasyon membranları, boşluk büyüklüğü açısından ters osmoz ve ultrafiltrasyon membranları arasında kalmakta ve nanometre büyüklüğündeki iyonları tutabilmektedir [77].

Ultrafiltrasyon prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı ile yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler, mikroorganizmalar ve askıda maddeler atıksudan ayrılmaktadır. Ayrılan bu maddelerin gözenek çapı 0.001-0.10 µm arasındadır. Membranlar düşük enerji ve

basınçta, pH 1-13 aralığında kullanılabilir. Bu prosesler de % 95'e varan verimler elde edilebilmektedir [64]. Membran proseslerin avantajları arasında başlıca, kesiksiz ve otomatik işletme sağlayan sürekli prosesler olmaları, sıcaklık değişiminden etkilenmemeleri, az enerji kullanımı, belirli bir boyut sınırlandırması olmaması, modüler olarak tasarımının yapılabilmesi, kirleticinin formu ve kimyası üzerinde etki yapmaması, kimyasal katkı ihtiyacının olmaması, fazla yer ihtiyacına gerek duyulmaması, çok yüksek konsantrasyonlarda uygulanabilmesi, gerektiğinde taşınabilir olması, herhangi bir inşaat gerektirmemesi ve maliyetinin gün geçtikçe daha da aşağılara çekilebilir olması sayılabilir [103]. Tablo 2.8.' de membran proseslerin genel özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 2.8. Membran proseslerin özellikleri [104]

MEMBRAN PROSES	MEMBRAN KALINLIĞI	MEMBRAN TİPİ	UYGULANAN BASINÇ TÜRÜ	UYGULAMALAR
Mikrofiltrasyon	10–150 µm	Simetrik ve Asimetrik Mikro boşlukları	Hidrostatik basınç (< 2 bar)	Partikül ayrımı
Ultrafiltrasyon	0.1–1 µm	Asimetrik mikro boşlukları	Hidrostatik basınç (1–8 bar)	Makro moleküllerin ayrımı
Nanofiltrasyon	0.1–1 µm	Asimetrik	Hidrostatik basınç (10–30 bar)	Küçük organik Bileşiklerin ve bazı tuzların ayrımı
Ters Osmoz	0.1–1 µm	Asimetrik, ince filmlerli kompozit	Hidrostatik basınç (10–100 bar)	Çözünmüş maddelerin ayrımı

### **2.3.3.6. Adsorbsiyon**

Biyolojik olarak ayrışmayan çözünmüş organik maddelerin giderimi için, fiziksel bir yöntem olan adsorpsiyon kademesinden yararlanılmaktadır. En etkin adsorpsiyon maddesi, aktif karbondur. Aktif karbon adsorpsiyonu, renk gideriminde en verimli işlemlerden biridir. Aktif karbon, ya bir son işlem olarak temel arıtma yöntemlerinden sonra bir yatak içerisinde uygulanmaktadır ya da aktif çamur içerisinde havalandırma havuzuna ilave edilmektedir. Bir son işlem olarak uygulandığında; filtrasyondan geçen sularda kalan artık organik maddeler ile renk giderimini sağlamaktadır, aktif çamur sistemine ilave edildiğinde ise renk gideriminin yanında aktif çamurun organik madde giderme verimini de arttırmaktadır. Ancak bu maddenin pahalı oluşu kullanımında geri kazanma yöntemlerine başvurulmasını gerektirmektedir [92].

### **2.4. Adsorbsiyonla Giderim**

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim adsorpsiyonu şeklinde olabilir. Adsorpsiyonun verimi; yüzey alanına, pH'a, sıcaklığa, adsorbantın yapısına ve karışım özelliğine göre değişir. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın kullanılan adsorbant aktif karbondur. Aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için uygun olduğu ancak direk boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirtilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve rejenarasyonunun zor olması yeni adsorbant maddelerinin denenmesini gündeme getirmiştir. Bu amaçla silika, kil, şekerkamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi bir takım ucuz adsorbantlar kullanılmıştır [85].

Adsorpsiyon işlemleri kimya, biyokimya ve petrol endüstrisinde saflaştırma (eser miktardaki safsızlıkların uzaklaştırılması) ve yağın ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Hava veya diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan ve sudan safsızlık ve kokunun giderilmesi, hidrokarbon gazların fraksiyonu, şeker çözeltilerinden ve petrol ürünlerinden renk giderilmesi, gazalından çözünmüş nemin uzaklaştırılması adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan sadece birkaçıdır. Adsorpsiyon işlemlerinde, gaz-katı veya sıvı-katı iki faz reaktörleri olarak dolgulu kolonlar kullanılabilir [105].

Moleküller arası Van Der Waals kuvvetleri etkisi ile gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyde tutulması olayı fiziksel adsorpsiyondur. Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak, poröz bir katının kapillerlerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir (2-20 kJ/mol). Ekonomik sistemlerde, adsorbant gazın veya adsorbent katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbentler rejenere edilerek yeniden kullanılabilir [106].

Kimyasal adsorpsiyon; adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorbant ile adsorbent arasında kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyondan 10-20 kat fazladır (20-400 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle artar. Dolayısıyla, diğer bir bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinde reaksiyon gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir, buna "aktif kemisorpsiyon" da denilir. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorbent üzerine gaz fazından gelen adsorbant, bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Kemisorpsiyon genellikle tersinmez süreçlerdir. Bu nedenle kemisorpsiyon daha ziyade katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır [106].

Biyolojik adsorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorbent, çözülmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre değişmekle beraber olaylar düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır [107-108].



Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorbant maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Bu ana başlıklar aşağıdaki biçimde özetlenebilir: 1- Adsorbanın özellikleri (parçacık büyüklüğü, gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün yapısı, adsorbanın büyüklüğü ve yüzey özellikleri), 2- Adsorbantın özellikleri (sıvı içerisindeki çözünürlüğü, moleküler büyüklüğü, moleküler yapısı, sıvı içindeki derişimi), 3- Ortamın özellikleri (sıcaklık, pH, zaman, ortamdaki diğer çözünmüş maddeler) [109].

#### **2.4.1. Adsorbsiyon sürecini etkileyen faktörler**

pH, adsorbsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorblanabilirler. Bu yüzden diğer iyonların adsorbsiyon düzeyleri sulu çözeltinin pH' ından etkilenir. Asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorbsiyonu etkiler. Ayrıca, adsorbsiyon pH' ı sadece solüsyondaki iyonların durumunu değil, adsorblayıcının yüzey özelliklerini (yüzey elektriksel yükünü ve yüzeydeki fonksiyonel grupların serbest hale geçmesini) de etkiler. Adsorbsiyon işlemi genellikle ısı veren (ekzotermik) bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorbsiyon kapasitesi artar. Fiziksel adsorbsiyonda açığa çıkan ısı genellikle yoğunlaşma veya kristalizasyon ısısı mertebesinde, kimyasal adsorbsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olur. Adsorbsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorbsiyon kapasitesi adsorblayıcının spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorblayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli yapıda olması adsorbsiyonu artırır. Bu nedenle yüzey alanını arttırmak için genellikle asit veya bazlarla yüzey aktifleştirme işlemi uygulanır. Adsorblanan maddenin zerrecik hacmi, çözücüye karşı elektron ilgisi ve polaritesi (yükü) adsorbsiyon üzerinde etkilidir. Mikro gözenekli katıların gözeneklerinin, adsorblanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olması halinde adsorbsiyon etkinliği azalır. Adsorblanacak maddenin çözünürlüğü de adsorbsiyon kapasitesini etkiler. Adsorblanacak maddenin çözünürlüğünün büyük olması adsorbat-çözücü bağının kuvvetli olması anlamına gelir. Bu durum da adsorbsiyon kapasitesinde düşüşe neden olur. Adsorbsiyon hızı akışkan ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında adsorblayıcı etrafındaki sıvı film kalınlığı

fazla olacağından film difüzyon hızı, adsorbsiyon hızını sınırlandıran faktör haline gelir. Sistemde yeterli karışım sağlandığında ise adsorbsiyon hızını sınırlandıran faktör gözenek difüzyonu olur [112].

## **2.5. Konu ile İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar**

Tünay ve ark. (1996)' da yaptıkları çalışmada; asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemlerini denemiş ve yöntemleri renk giderim verimlilikleri açısından incelemişlerdir. Sonuç olarak; kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür [87].

Yavuz (1998)' de tekstil atıksularından elektroadsorbsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimini çalışmış ve adsorban olarak karbon/perlit karışımını 8:1 oranında kullanmıştır. Bunun yanında kimyasal adsorbsiyon deneyleri de yapılmış ve iki yöntemin sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuçta, elektroadsorbsiyonun adsorbsiyona göre daha iyi giderim sağladığı ve elektroadsorbsiyon ile atıksulardan boyarmaddelerin başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığı görülmüştür [79].

Şen ve Demirer (2003)' de gerçek bir pamuklu tekstil atıksuyunun anaerobik arıtılabilirliğini bir akışkan yatak reaktörde (FBR) incelemişlerdir. Maksimum renk giderimini sağlamak için organik yükleme oranı, hidrolik alıkonma süresi gibi işletme koşullarının etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar ilave bir karbon kaynağı (glikoz) ilavesi ile anaerobik olarak renk gideriminin mümkün olduğunu göstermiştir [111].

Alparslan (2003)' de bir tekstil endüstrisinden alınan atıksu örneği ile anaerobik dolgulu kolon reaktör ve aktif çamur sisteminin arıtma performansını incelemiştir. Boyar maddeyi parçalayabilmek için fakültatif PDW kültürü kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar düşük hidrolik alıkonma süresinde bile çalıştırılabilen anerobik ünitenin renk giderimine büyük oranda katkı sağladığını göstermiştir. Anaerobik ünitenin KOİ giderimine fazla katkı sağlamadığı, gerçek tesisteki aktif çamur havalandırma süresinde azalma sağlandığı görülmüştür [112].

Kapdan ve ark. (2003)' da yaptıkları çalışmada; Türkiye'de tekstil endüstrisinde yaygın bir kullanım alanı olan Reaktif Red 195 boyasında farklı hidrolik alıkonma süresinin, başlangıç KOİ derişimi ve boyar madde konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimi üzerine etkilerini incelemiştirler. Yapılan deneysel çalışmalarda 18 saat bekleme süresinde, 3000 mg/L başlangıç KOİ konsantrasyonu ve 100 mg/L boyar madde konsantrasyonu ile anaerobik reaktörde %85 oranında renk giderimi elde etmişlerdir. Aerobik reaktörde renk giderimi %15 olarak gözlenmiş, KOİ giderim verimi ise %90'a kadar ulaşmıştır [113].

Kapdan ve Alparslan (2004), yukarıdaki çalışmayla benzer olarak anaerobik reaktörde hidrolik alıkonma süresinin ve başlangıç KOİ derişiminin tekstil endüstrisi atık sularında renk ve KOİ giderimi üzerine etkilerini incelemiştirler. Sonuç olarak düşük KOİ derişimlerinde nispeten daha yüksek renk giderim performansının olduğunu belirtmişlerdir [114].

Öztekin (2004), Remazol Rot RR boyar maddesi içeren sentetik atıksu ile çalıştırılan anaerobik-aerobik ardışık kesikli reaktörde (SBR) farklı alıkonma sürelerinin, başlangıç KOİ derişimlerinin, çamur yaşının ve boyar madde derişiminin KOİ ve renk giderimi üzerine etkilerini incelemiştir. Deneysel çalışmalar sonucu  $Do = 500$  mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda bile %90'nın üzerinde renk giderimi sağlanmıştır. Bu sonuç sistemin yüksek boyar madde derişimlerini tolere edebileceğini göstermiştir [115].

Bayramoğlu ve ark. (2004)'da yaptıkları çalışmada; tekstil atıksuyunun alüminyum ve demir elektrot kullanarak elektrokoagülasyon ile arıtılabilirliğini incelemiştirler. Bu amaç doğrultusunda söz konusu çalışmada atıksu karakteristiklerinin ve işletme değişkenlerinin işletme maliyeti ve ayrıca KOİ ve bulanıklık giderim verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada, demir elektrot kullanılması durumunda işletme maliyeti alüminyum elektrotta göre 3 kat daha düşük bulunmuştur. Asidik ortamda alüminyum elektrotlar ile daha yüksek giderim verimi elde edilirken, nötr ve hafif alkali ortamda ise demir elektrotların daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır [116].

Birgöl (2006), iki farklı tekstil endüstrisi atıksu arıtma tesisi çıkış sularına ileri oksidasyon teknikleri uygulayarak arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirmiştir. Bu amaçla, koagülasyon, Fenton, Fentonbenzeri ve ozonlama proseslerinden oluşan ileri oksidasyon teknikleri iki farklı tekstil endüstrisi atıksuyu üzerinde uygulanmış ve her bir sistem özellikle KOİ ve renk giderimi açısından ayrı ayrı incelenmiştir. Uygulanan arıtma alternatifleri birbirleriyle karşılaştırıldığında elde edilen giderim verimleri bakımından Fenton prosesinin diğer ileri oksidasyon tekniklerine nazaran tekstil atıksularından KOİ ve rengin giderilmesinde daha uygun bir yöntem olacağı kanaatine varılmıştır [117].

Vardar (2006), tekstil endüstrisi boyama işleminde kullanılan bir reaktif boya banyosunun elektrokimyasal arıtma ile renk ve KOİ giderimi konusunu incelemiştir. Sonuç olarak, fazla miktarda çamur oluşumuna rağmen gerek renk gerekse de organik madde açısından çelik elektrot ile elektrokoagülasyonun oldukça etkin olduğu, alüminyum elektrodun ise oldukça yüksek organik madde giderimi sağlamasına rağmen deneysel çalışma çerçevesinde belirlenen optimum sürede renk giderimi açısından başarılı olmadığı ortaya koyulmuştur [118].

Kapdan ve Öztekin (2006), Remazol Rot RR içeren sentetik bir atık suyun anaerobik-aerobik ardışık kesikli reaktöründe arıtılma verimini etkileyecek faktörleri incelemişlerdir. Sonuçta anaerobik bekleme süresi arttırıldığında aerobik fazın KOİ giderme kapasitesinin oldukça azaldığı gözlenmiştir. Bunun ana sebebinin, anaerobik proste oluşan indirgenme ürünlerinin aerobik bakteriler üzerinde toksik etki yapmasından kaynaklandığı bildirilmiştir [119].

Erol (2007), pamuklu tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular ve bu atıksulardaki kirletici parametrelerin konsantrasyonlarını incelemiştir. En uygun arıtım yöntemleri deşarj standartları ışığında ele alınmıştır. Sonuçta; kimyasal dozlama ünitesinin çalışmadığı dönemde pilot ölçekli kimyasal arıtım, kimyasal koagülasyon ve flokülasyon yapılmıştır. Burada elde edilen verim daha fazla olmakla birlikte ilk yatırım maliyeti ve ortaya çıkan çamur yükünün fazlalaşması gibi dezavantajlar doğurduğu tespit edilmiştir. Yalnız biyolojik arıtma ile renk giderimi sağlanamamakla birlikte kimyasal arıtma ile renk gideriminin etkin bir şekilde yapıldığı görülmüştür [92].

Gönülay (2007), tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan temel boya çözeltilerinin farklı kataliz tipi ve iki farklı UV dalga boyu veren (UV-C ve UV-A) lamba aydınlatması altında fotokatalitik oksidasyonda gösterecekleri renk giderim performansları üzerine çalışmıştır. Seçilen Reactive Orange 16 boya çözeltisi ile kataliz konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve ışık şiddeti parametrelerinin renk giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçta kataliz ile yapılan çalışmalarda, kataliz miktarının artmasıyla renk giderim veriminin de arttığı görülmüştür. Renk giderim veriminin boya konsantrasyonu ile ters orantılı olarak azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca ışık şiddetinin artması ile de renk giderim veriminin arttığı gözlenmiştir [120].

Eren (2007), tekstil boyar maddesi, Remazol Brilliant Violet 5R içeren sentetik atık suyun saf olmayan mikroorganizmalar kullanılarak ardışık anaerobik/aerobik kesikli reaktörde biyolojik olarak arıtılabilirliğinin araştırılması için yapılacak çalışmanın stabilite basamaklarını incelemiştir. Sonuçta, zenginleştirilmiş saf olmayan mikroorganizma kültürleriyle azo boya içeren sentetik atıksuyun ardışık anaerobik/aerobik reaktörde giderilmesi işleminde sistemin verimini kontrol etmek amacıyla günlük olarak yapılan renk ve bakteri konsantrasyonu ölçüm sonuçlarından renk gideriminin anaerobik ortamda gerçekleştiği gözlenmiştir. Aerobik ortamın renk giderimine önemli bir katkısının olmadığı anlaşılmıştır [121].

Kırlaroğlu (2008), su ve atıksu arıtımında elektrokimyasal arıtma yöntemlerinden birisi olan elektrokoagülasyon prosesi üzerine çalışmıştır. Bu çalışmada katot pasivizasyonunu ortadan kaldırarak arıtma verimini yükselten ancak daha maliyetli olan alternatif akım güç kaynağı (ACPS) ile doğru akım güç kaynağının (DCPS) karşılaştırılması yapılmıştır. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden EC ile boyar madde gideriminde alternatif akımın (AC) sistem verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak; optimum işletme parametrelerinde DC ve AC deneyleri birbirine çok yakın sonuçlar çıkarmakla birlikte, genel olarak işletme maliyeti, enerji tüketimleri, TOK ve boya giderimlerinde AC sisteminin kullanılmasının daha avantajlı olduğu görülmüştür [64].

Başbuğ (2008), adsorbent olarak bentonit ve ponza kullanılarak sulu çözeltilerden ve tekstil atıksuyundan boya adsorpsiyonunu incelemiştir. Çalışma sonucunda, ponza ve CDBA-ponza numuneleri kolonda yüksek boya giderimi vermiştir [122].

Demiral (2008), tekstil endüstrisi atıksularının çeşitli membranlar yardımıyla arıtılmasını incelemiştir. Sonuç olarak, Ters Osmoz ve Nanofiltrasyon membranlarının tekstil atıksularının arıtımında başarı ile kullanılabilceği gözlenmiştir. Çalışmada tekstil endüstrisi atıksularından TOK ve renk giderimi incelenmiş olup atıksulardaki boyar madde konsantrasyonu'nun, akı, renk giderme ve TOK değerleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular ile yapılan çalışmalarda Nanofiltrasyon ve Ters Osmoz membranlarının boyahane atıksularının geri kazanılması üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Nanofiltrasyon membranlarının renk giderme veriminin % 95 oranında olduğu görülmüştür. Ultrafiltrasyon ve ters ozmoz membranları sistemde beraber kullanıldığında tekstil atıksularının başarı ile arıtılabileceği gözlenmiştir [77].

Tünay ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada elektrokoagülasyon (EK) prosesinden kaynaklanan arıtma çamurlarının tekstil son işlemleri boya banyolarında yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmaddelerin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. EK prosesinde çelik ve alüminyum elektrodların kullanımı ile üretilen çamurların adsorban olarak kullanılabilirliğini deneysel olarak araştırmışlardır. Elektrokoagülasyon uygulamalarında çelik elektrodlar ile üretilen çamurların adsorban olarak kullanılması durumunda verimin %90 civarlarında olduğunu tesbit etmişlerdir. Alüminyum elektrodları ile yürütülen EK çamurları ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde ise verimin %63 olduğunu tesbit etmişlerdir. Alüminyum elektrodların kullanılması halinde çelik elektrotlara göre renk giderme verimlerinin çok daha düşük olduğunu belirlemişlerdir [123].

Topal ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada limon kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimini araştırmışlardır. Adsorbent olarak kullanılan limon kabuğu üzerine bakırın adsorpsiyonunda 150 devir/dakika karıştırma hızıyla pH=7'de giderim veriminin %83.3 olduğu, en uygun adsorbent dozajının 0.04 g/L olup adsorpsiyon veriminin bu dozajda %95.76 değerine ulaştığı belirlemişlerdir [124].

Bozkan (2012), sulu çözültiden adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde giderimini çalışmış ve adsorbent olarak pirina kullanmıştır. Deneylerde “Metilen Mavisini ve Kristal Violet” boyar maddeleri ile hazırlanan sulu çözültinin arıtılması için süre (dk), doz (mg), hız (rpm), sıcaklık (°C), pH parametrelerini denemiştir. Deneysel çalışmalardan sonra, optimum koşullarda laboratuvar şartlarında elde edilen sulu çözültinin arıtımı gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda Metilen Mavisini için %91, Kristal Violet için %93 verim elde edilmiştir [125].

Sevil (2012), cam endüstrisi atıksuyunun adsorpsiyon yöntemi ile arıtılabilirliğini incelemiştir. Karakterizasyonu belirlenen atıksuya 16 farklı adsorbent (16, 40, 50, 80, 100, 200, >200 mesh boyutlu zeolitler (Aqua-Multalite), zeolit 13X, zeolit 4A, aktif karbon, reçine Dowexs HCR S/S, reçine Dowexs Marathon-C, mikrokristalin selüloz, Çankırı bentoniti, pomza taşı, klinoptilolit) uygulanarak adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon yönteminin verimliliği KOİ parametresi üzerinden değerlendirilmiş ve çalışmaya adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan aktif karbonla devam etmiştir. Aktif karbon miktarı ve sürenin KOİ giderim verimine etkisi incelenerek, optimum koşulları belirlemiştir. Diğer adsorbentlere kıyasla aktif karbonla en yüksek verim sağlandığı görülmüştür. Cam kırığı üretim sanayinde kullanılan kimyasal arıtma öncesi, aktif karbonla adsorpsiyon işlemi uygulanarak KOİ giderimi iyileştirilebilir sonucuna ulaşılmıştır [126].

Dağdelen (2012), çalışmasında pirina üzerine sulu çözültiden Remazol brilliant blue R boyasının adsorpsiyonu araştırmıştır. Adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisini incelemiş, maksimum adsorpsiyon için optimum şartların pH 3 ve 50 °C olduğu belirlemiştir. İncelenen tüm şartlar altında, pirina üzerine Remazol brilliant blue R'nin maksimum adsorpsiyonunun % 89,15 ve % 100 arasında olduğunu belirlemiştir. Pirina üzerine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonu artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık ile artarken, adsorpsiyonun artan pH ile azaldığını belirtmiştir [127].

Polat ve ark. (2012), çalışmalarında, şarap fabrikası üzüm atığı kullanılarak sulu çözültilerden boyar madde giderimini incelemiştir. Boyar madde olarak metilen mavisini kullanılmış, çözülti pH'ının, adsorbent miktarının, başlangıç boyar madde

derişiminin ve çözelti sıcaklığının giderim üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Uygun koşullarda çalışıldığı zaman, şarap fabrikası üzüm atığının atık sulardan boyar madde gideriminde ucuz, alternatif ve etkin bir hammadde kaynağı olarak kullanılabilceğini belirlemişlerdir. Ülkemizde bol miktarda bulunan, ticari değeri bulunmayan ve biyokütle kaynağı olarak seçilen şarap üzüm atıkları kullanılarak sulu çözeltilerden Metilen Mavisi boyar maddesinin gideriminde biyosorpsiyon yönteminin etkili bir yöntem olarak kullanılabilceğini belirlemişlerdir [128].

Kılıç ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada mobilya endüstrisi atığı olan çam talaşını, metilen mavisi, rodamin-B ve metil oranj içeren sulu çözeltilerinden biyosorpsiyon yöntemi ile giderilmesinde değerlendirmişlerdir. Her üç boyar maddenin de sulu çözeltilerden biyosorpsiyonuna pH, biyosorbent miktarı, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve biyosorpsiyon süresinin etkilerini incelemiş, değişik izoterm modellerinin biyosorpsiyon verilerine uygunluğunu araştırmış, giderim işleminin ayrıca kinetik ve termodinamiksel analizini yapmışlardır. Çalışmalar sonucunda endüstriyel bir atık olan çam talaşının, sulu çözeltilerden boyarmaddelerin gideriminde etkili olduğu belirtmiş ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabilirliği ortaya koymuştur [129].

Özsin ve ark. (2012), sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminde çam ormanı atıklarının kullanımını incelemişlerdir. Kesikli olarak yürütölen deneylerde, değişik boyar maddelerin (metilen mevisi, rodamin-B ve metil oranj), değişen pH (2.0-8.0) ve biyosorbent miktarı aralığında optimum değerlerini belirleyip, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun, sıcaklığın ve temas süresinin giderilen boyar madde miktarına etkisini incelemişler ve deneysel verileri adsorpsiyon izotermi, kinetik modeller ve termodinamiksel analiz ile değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak, çam ağacı atıklarının, sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde etkili olduğu belirlenmiş, alternatif adsorban olarak kullanılabilceği sonucuna varmışlardır [130].

Selen ve Özer (2012), Bu çalışmada, C.I. Reactive Blue 19 (RB19) boyarmaddesinin düşük maliyetli bir adsorbent olan soya küspesi ile sulu çözeltilerden giderimi üzerine başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve adsorbent dozu gibi parametrelerin etkilerini temas süresine bağılı olarak incelemişlerdir. Soya küspesi ile RB19 boyarmaddesinin gideriminde optimum başlangıç pH değeri 2.0 olarak seçilmiş,



başlangıç konsantrasyonu 325 ile 500 mg L<sup>-1</sup> arasında değişen RB19 boyarmadde çözeltilerinin farklı sabit sıcaklıklarda (20, 40 ve 60 °C) soya küspesi ile temas ettirilmesi sonucunda elde edilen denge verilerini Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulamışlardır. Deneysel verilerin Freundlich izotermine kıyasla Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Hesaplanan izoterm sabitleri ile adsorpsiyonun karakteristiği ortaya konulmuş ve adsorpsiyon prosesinin gerçekleştirilebilir olduğu sonucuna varmışlardır. Çalışma sonucunda, sulu çözelti ortamında bulunan RB19 boyarmaddesinin düşük maliyetli olan soya küspesi ile etkin bir şekilde uzaklaştırılabileceğini ortaya koymuşlardır [131].

Köysüren ve Şükrü (2013), yaptıkları çalışmada, sucul ortamdan ağır metal iyonlarının modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğu ile giderimini değerlerin bir çalışma yapmışlardır. Ağır metallerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon kapasitesinin geliştirilmesi üzerinde kimyasal modifikasyon yöntemlerinin etkilerini araştırmışlardır. HCl, NaOH ve Fenton reaktiflerini modifikasyon işlemleri için kullanmışlardır. Giderim verimlerinin % 92' ye kadar ulaştığını tesbit etmişlerdir. Yaptıkları çalışma ve elde ettikleri sonuca göre kayısı çekirdeği kabuğunun geleneksel adsorbanlar ile uyumlu olduğunu ortaya çıkarmışlardır [132].

### 3. BÖLÜM

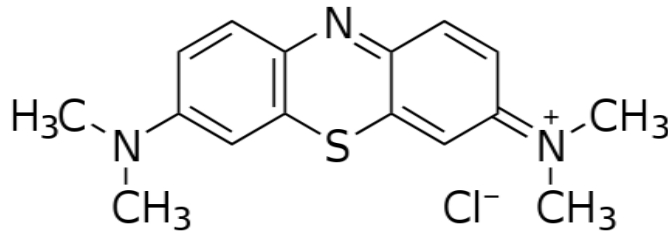
#### MATERYAL ve YÖNTEMLER

##### 3.1. Kullanılan Boyar Madde

Bu çalışmada; renk verici boyar madde olarak bazik boyar maddelerden Metilen Mavisi (MM) kullanılmıştır. Bazik yapıda olan MM boyası sulu bir çözelti hazırlamak için daha fazla saflaştırma olmaksızın olduğu gibi kullanılmıştır. Bu boyar madde Carlo Erba firmasından temin edilmiş olup maksimum 662 nm dalga boyu absorbansa sahiptir. Metilen Mavisi'ne ait özellikler Tablo 3.1'de verilmiştir. Metilen Mavisi'ne ait açık formül ise Şekil 3.1'de verilmiştir. Boya çözeltilerinin hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır. Ultra saf su, MP Minipure Destup ultrasaf su cihazı kullanılarak elde edilmiştir. pH ayarlamalarında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaOH, tuzluluk çalışması aşamasında ise NaCl kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

Tablo 3.1 Boyar maddenin özellikleri [133]

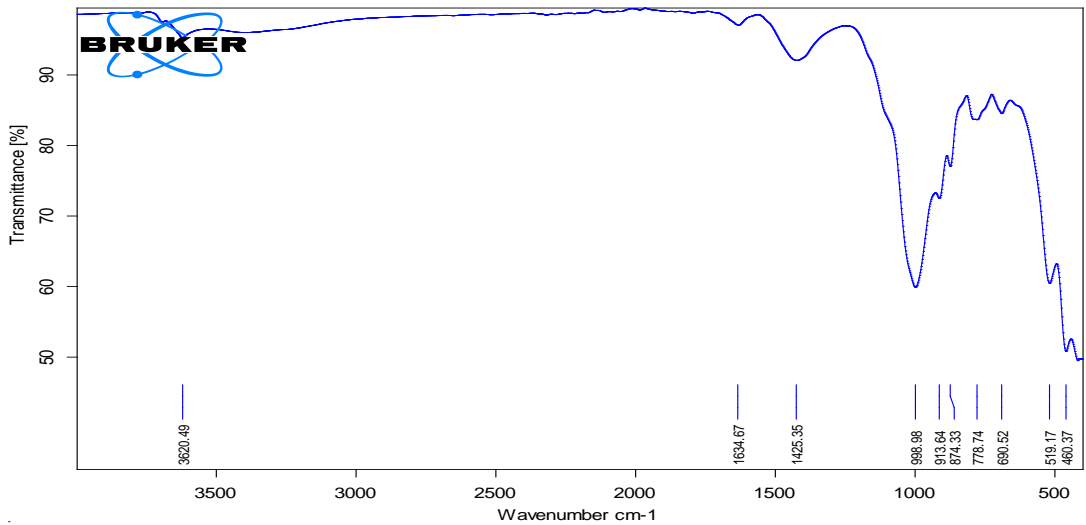
BOYAR MADDE	KAPALI FORMÜL	MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	CAS NUMARASI
Metilen Mavisi	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$	373.90	61-73-4



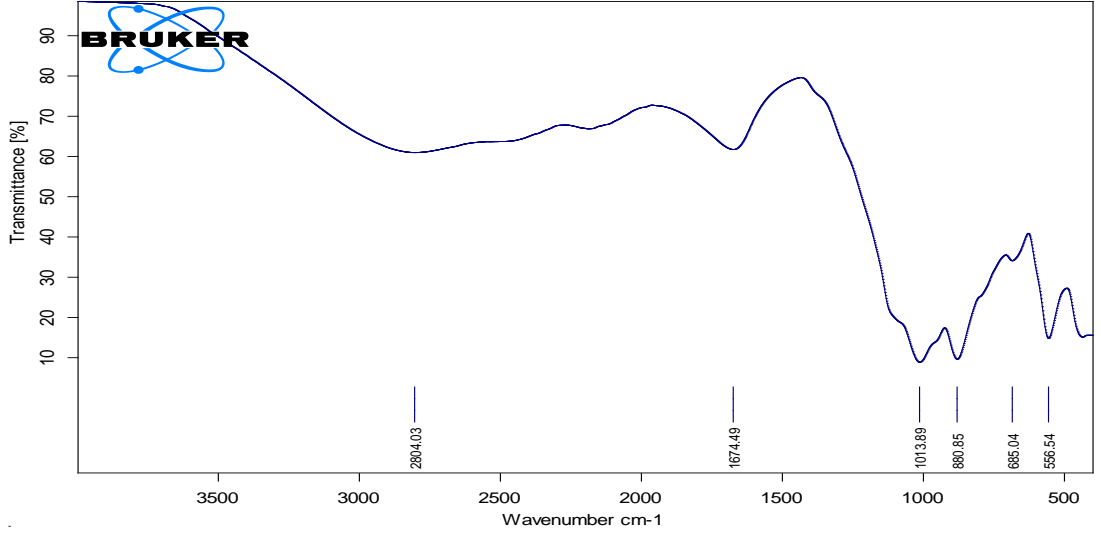
Şekil 3.1. Metilen Mavisi açık formülü [133]

### 3.2. Kullanılan Adsorbent ve Özellikleri

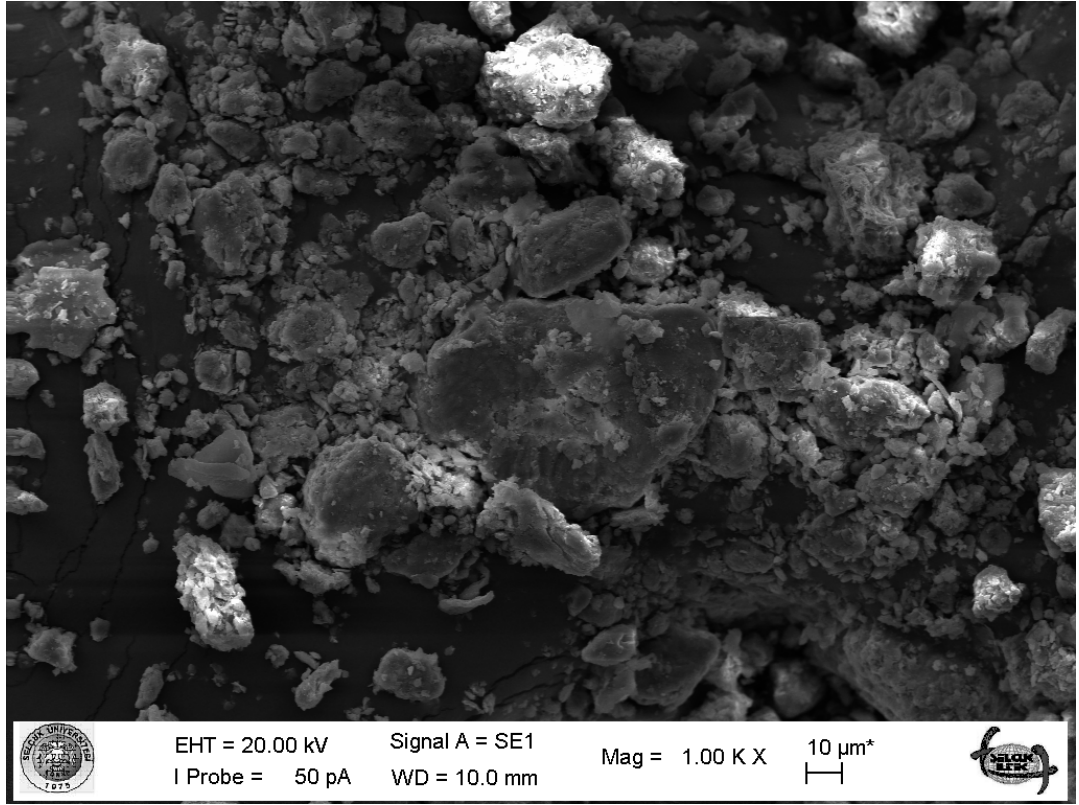
Bu çalışmada adsorbent olarak ham kil kullanılmıştır. Ham kil Ülkemizde Nevşehir ili Avanos İlçesine yaklaşık 4 km uzaklıkta bulunan Cin deresinden temin edilmiştir. Deneysel çalışmalar ham kil ve modifiye edilmiş kil kullanılarak yapılmıştır. Adsorbent'in morfolojisini karakterize etmek için Philips 501 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) kullanılmıştır. Ham kil'in kimyasal bileşimini tanımlamak için 500–3500  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığını kapsayan Bruker Vector 22 marka FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Ham kil ve modifiye edilmiş kil numunelerinin FTIR analizleri sırasıyla Şekil 3.2' ve Şekil 3.3'de verilmiştir. XRD analizi için ise D8 Advance XRD cihazı kullanılmıştır. Ham kil ve modifiye edilmiş kil numunelerinin Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri sırasıyla Resim 3.1 ve Resim 3.2'de verilmiştir. Ham kil parçacıklarının şekli düzensiz ve gözeneklidir. Adsorbent olarak kullanılan ham kil ve modifiye kil numunelerinin XRD analizi ise Tablo 3.2'de gösterilmiş olup ham kilin bileşeninde en fazla %32.27 oranı ile  $\text{SiO}_2$  ve ikinci sırada %26.48 oranında CaO bulunmaktadır. Ham kil ve modifiye kil numunelerinin BET yüzey alanı ve gözeneklilikleri sırasıyla Micrometrics FlowSorb II-2300 ve Autopore II 9220 Hg Porosimeter cihazları ile ölçülmüş olup Tablo 3.3'de verilmiştir.



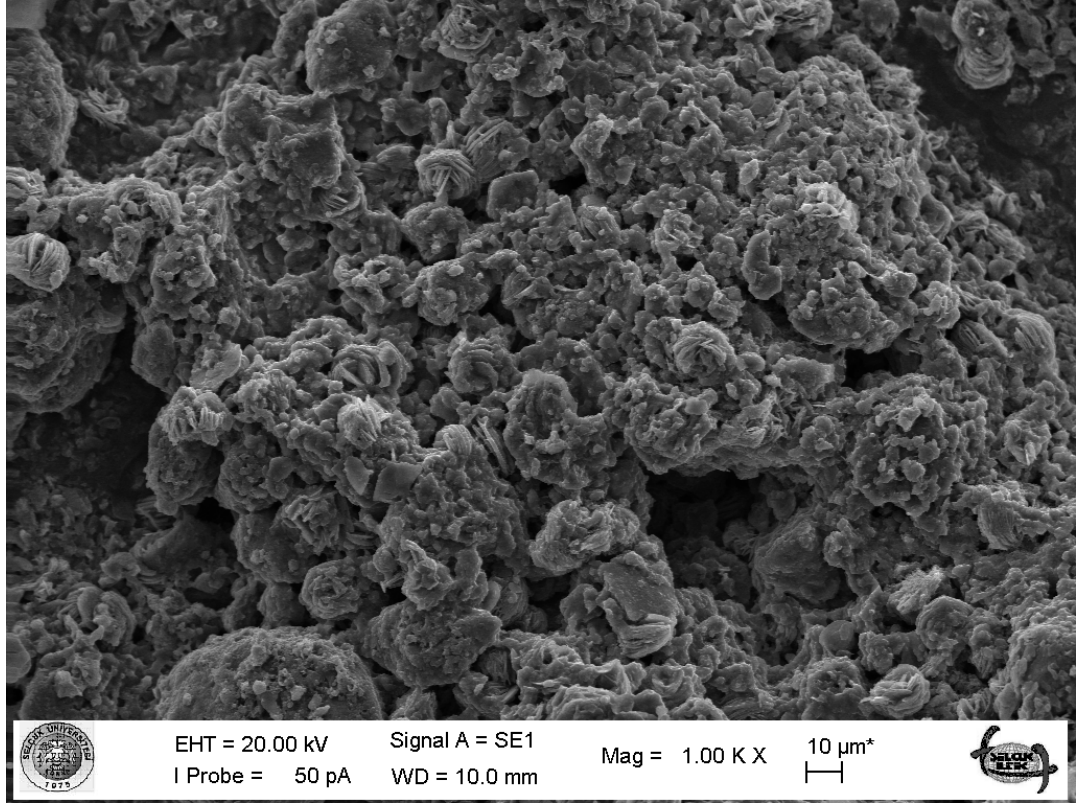
Şekil 3.2. Ham kil numunesinin FTIR analizi



Şekil 3.3. Modifiye edilmiş kil numunesinin FTIR analizi



Resim 3. 1. Ham kil numunesinin SEM görüntüsü



Resim 3. 2. Modifiye edilmiş kil numunesinin SEM görüntüsü

Tablo 3.2 Ham kil ve modifiye kil numunelerinin XRD analizi

KİL BİLEŞENİ, %	HAM KİL	MODİFİYE KİL
SiO <sub>2</sub>	32.27	63.9
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.90	4.1
ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.42	1.6
CaO	26.48	-
α-SiO <sub>2</sub>	12.80	25.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.08	2
γ-TiO <sub>2</sub>	2.11	3
K <sub>2</sub> O	16.60	-
MnO	0.34	-

Tablo 3.3 Ham ve modifiye kil numunelerinin BET yüzey alanı ve gözeneklilik analizi

BET YÜZEY ALANI VE GÖZENEKLİLİK	HAM KİL	MODİFİYE KİL
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	28.5	67.3
Ortalama gözenek çapı (µm)	0.032	0.051
Toplam gözenek yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	26.34	62.8

### 3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu çalışmada; tekstil endüstrisinde de yaygın olarak kullanılan metilen mavisi (MM) boyasının Nevşehir yöresine ait ham kil ve ultrasonik + asit ile modifiye edilmiş kil ile sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. Araştırma kapsamında adsorban malzeme olarak Cin deresinden temin edilerek laboratuvar ortamına getirilen ham kil çelik havanda dövülmüştür. Adsorbantın tanecik boyutu önemli olduğu için, aynı elek aralığındaki (150 ve 200 mikrometre) çelik eleklerden elenmiş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir (Resim 3.3). Çalışmada kullanılan kil 150 ve 200 mikrometre tanecik büyüklük aralığındadır. Stok boya çözeltisi 1 g/L konsantrasyonunda ultrasaf su (MP Minipure Destup) kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan kil ve boyanın tartımında Belengineering marka hassas terazi kullanılmıştır (Resim 3.4 ve Resim 3.5). Deneylerde kullanılan boya çözeltileri stok çözeltiyi seyrelterek hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri; 500 mg/L boya konsantrasyon hacminde, 200 ml hazırlanan sulu çözelti ile farklı adsorbent miktarında (15 mg, 20 mg, 25 mg, 30 mg ham kil ve modifiye kil kullanılarak), farklı temas sürelerinde (0-180 dakika), çözelti pH'ında (3.0-9.00), sıcaklığında (10 °C, 25 °C, 40 °C), karıştırma hızında (200-300 rpm) ve tuzluluk oranlarında (0.05 – 0.1 – 0.25 – 0.5 gr NaCl) gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin pH değeri 0.1 N HCl veya 0.1 N NaOH kullanılarak ayarlanmış ve Model 3C Digital pH-metre ile pH ölçümleri yapılmıştır. pH metre her ölçümden önce NBS standart tampon solüsyonları kullanılarak kalibre edilmiştir. Deneyler, 250 ml'lik cam erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri için ısıtmalı çalkalamalı inkübatör (JSSI-300C) kullanılmıştır (Resim 3.6 ve Resim 3.7). Cihazda 20 adet erlen haznesi bulunmakta olup karıştırma hızı, süresi ve sıcaklık parametreleri dijital olarak ayarlanabilmektedir. Karıştırma işlemlerinden sonra numuneyi adsorbentten ayırmak için 0,45 µm'lik membran filtreler (Millipore Corp., Bedford, Mass.) kullanılmıştır. Süzülen numunelerin adsorbans değerlerini okumak için Thermo Aquamate Plus UV-VIS Spektrofotometre kullanılmıştır (Resim 3.8).

Ham kilin ultrasonik + asit modifikasyonu; 50 g elenmiş kilin 2 saat süreyle 500 ml hacmindeki 6 N konsantrasyonundaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin içerisinde ultrasonik su banyosunda 35 kHz frekansta ultrasese maruz bırakılması ile gerçekleştirilmiştir. Kilin çözelti içinde çökmesini engellemek için bir mekanik karıştırıcı (Heidolph, Germany)

ile 2 saat boyunca düşük devirde karıştırılmıştır. 2 saatlik sürenin sonunda karışık sıvı filtreden süzölmüş, malzeme yıkanmış ve etövide kurutulmuştur. Malzemenin tanecik boyutu önemli olduğu için, aynı elek aralığındaki (150 ve 200 mikrometre) eleklerden elenmiş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. Bu modifikasyon için Kudos SK 1200 H ultrasonik su banyosu kullanılmıştır.



Resim 3. 3. Kil numunesinin eleklerden geçirilmesi



Resim 3. 4. BEL Engineering (Hassas terazi)



Resim 3. 5. Kil numuneleri



Resim 3. 6. JSSI-300C (Çalkalamalı inkübatör)





Resim 3. 7. Numunelerin karıştırılması



Resim 3. 8. Thermo Aquamate Plus UV-VIS (Spektrofotometre)

Deneysel çalışmalar şu sıralamada gerçekleştirilmiştir:

- 1) Öncelikle boyar madde kullanılarak hazırlanan stok çözeltiden 500 mg/L boya konsantrasyonunda 200 ml metilen mavisi sulu çözeltisi hazırlanmıştır.
- 2) Daha sonra adsorpsiyon işleminin optimum tepkime süresini belirlemek amacıyla belli konsantrasyonda ve belli zaman aralıklarında numuneler alınarak verimleri ölçülmüştür.
- 3) Optimum süreyi belirledikten sonra bu sürede sabit konsantrasyonda farklı adsorbent dozları uygulanarak elde edilen verim grafiğinden optimum doz belirlenmiştir.
- 4) Optimum doz ve optimum tepkime süresinden sonra farklı sıcaklıklarda çalışılarak optimum sıcaklık değeri belirlenmiştir.
- 5) Daha önce belirlediğimiz optimum şartlar altında çalışarak karıştırma hızı, pH ve tuzluluk parametreleri içinde optimum şartlar belirlenmiştir.
- 6) Kesikli adsorpsiyon deneylerinde ham kil için yapılan sıcaklık, konsantrasyon ve süre-doz, pH etkisi, karıştırma hızının etkisi, tuzluluğun etkisi parametreleri ayrıca asit + ultrasonik ön işlemden geçmiş kil numuneleriyle de aynı deneysel şartlarda yapılmıştır.

Numunelerin analizlerinde ise; belirli şartlar altında kesikli arıtıma tabi tutulan numuneler membran filtre kağıdından (0,45  $\mu\text{m}$ 'lik) süzölmüştür. Süzöntüde renk analizi yapılabilmesi için önce boyar maddenin etkin dalga boyları belirlenmiş ve Tablo 3.4'de belirtilmiştir. Cihaz kalibre edilmiş ve boyar maddeye ait kalibrasyon eğrisi belirlenmiş ve Tablo 3.5'de belirtilmiştir.

Tablo 3.4. Boyar maddenin etkin dalga boyu

BOYAR MADDE	ETKİN DALGABOYU
Metilen Mavisi	662 nm

Tablo 3.5. Metilen mavisi kalibrasyon eğrisi sonuçları

BOYA	R <sup>2</sup>	DENKLEM
Metilen mavisi (MM)	0,9977	y = 1,993·x *

\*y: absorbans değeri, x: konsantrasyon değeri.

### 3.4. Boya Miktarı Analizi

Deney ölçüm zamanları süresince adsorbent üzerinde tutulan boya miktarları (qt, mg/g) ve dengede tutulan boya miktarı (qe, mg/g) aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır.

$$qt = \frac{(Co - Ct)xV}{M} \quad (1)$$

$$qe = \frac{(Co - Ce)xV}{M} \quad (2)$$

Buradan;

Co: başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l);

Ct: t zamanda çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l);

Ce: dengede çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l);

V: çalışılan çözülti hacmi (litre);

M: adsorbent (g/l) kütesidir.

### 3.5. Denge Modelleme

Yapılan bu çalışmada, Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmıştır. Modellerin eşitlikleri Tablo 3.6'da verilmiştir. Dengedeki verilerin modelleme çalışmaları adsorbentin boya uzaklaştırma kapasitesi ile ilişkilidir. Adsorpsiyon ile ilgili bilgiler atık sulardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında adsorbentin tasarımı ve

değerlendirilmesi için gereklidir. Denge, çözültide kalan istenmeyen madde ( $C_e$ , mg/l) ile birim kütle adsorbent ile adsorplanan boya miktarı ( $q_e$ , mg/g) arasındaki durumu tanımlamada literatürde çok sayıda model kullanılmaktadır [134]. Bu çalışmada Weber ve Digiano [140] ile Freundlich'in [141] kullanmış oldukları formüller kullanılmıştır.

Tablo 3.6. Denge model eşitlikleri

Denge Modelleri	Eşitlik ve numarası	Kaynak
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad (3)$	[140]
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$	[141]

Eşitliklerde bulunan sembollerin açıklamaları kısaltmalar bölümünde verilmiştir.

## 4. BÖLÜM

### BULGULAR

Bu çalışmada, Nevşehir yöresine özgü ucuz ve bol miktarda bulunan doğal kil minerallerinin adsorbent olarak seçilmesiyle, sularda renkliliğe sebep olan boyar maddelerin giderimi ve adsorbentin adsorplama kapasitesi belirlenmiştir. Adsorpsiyon denemelerinde boyar maddelerin sulu ortamdan gideriminde;

- Konsantrasyon ve süre-doz çalışması,
- Sıcaklığın etkisi,
- pH etkisi,
- Karıştırma hızının etkisi,
- Tuzluluğun etkisi incelenmiştir.

#### 4.1. Metilen Mavisi Boyası İle Yapılan Deneylere Ait Bulgular

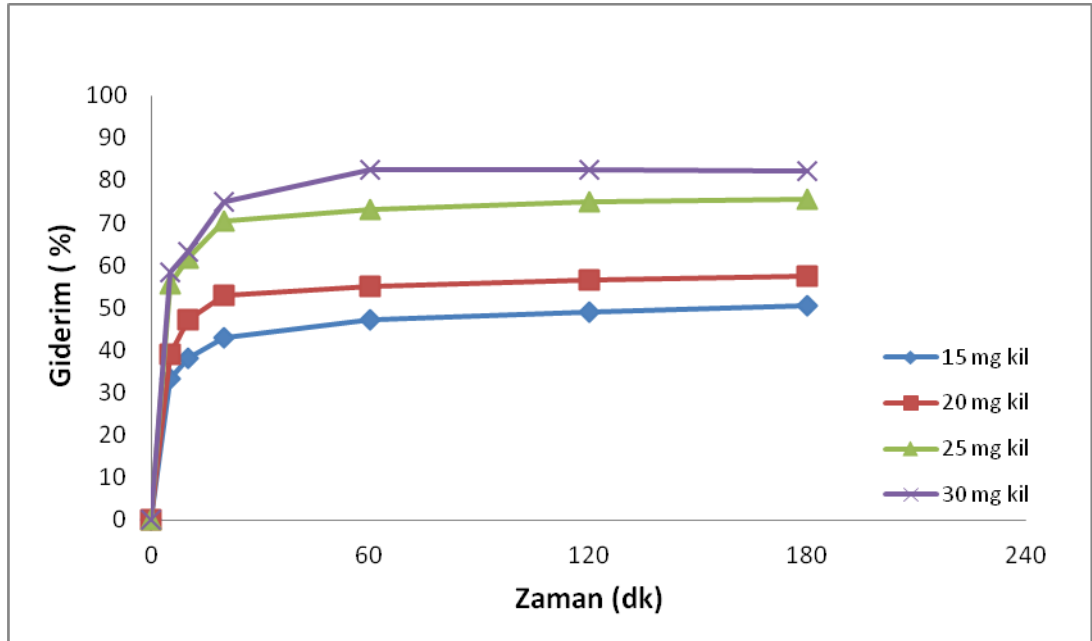
Metilen mavisi boyası için kesikli adsorpsiyon deneyleri ham ve ultrases + asit ön işlemden geçmiş modifiye edilmiş kil numuneleriyle (ultrasonik (US)+Asit Modifiye Kil) yapılmış olup deneylere ait bulgular aşağıda verilmiştir.

##### 4.1.1. Konsantrasyon ve süre-doz çalışması

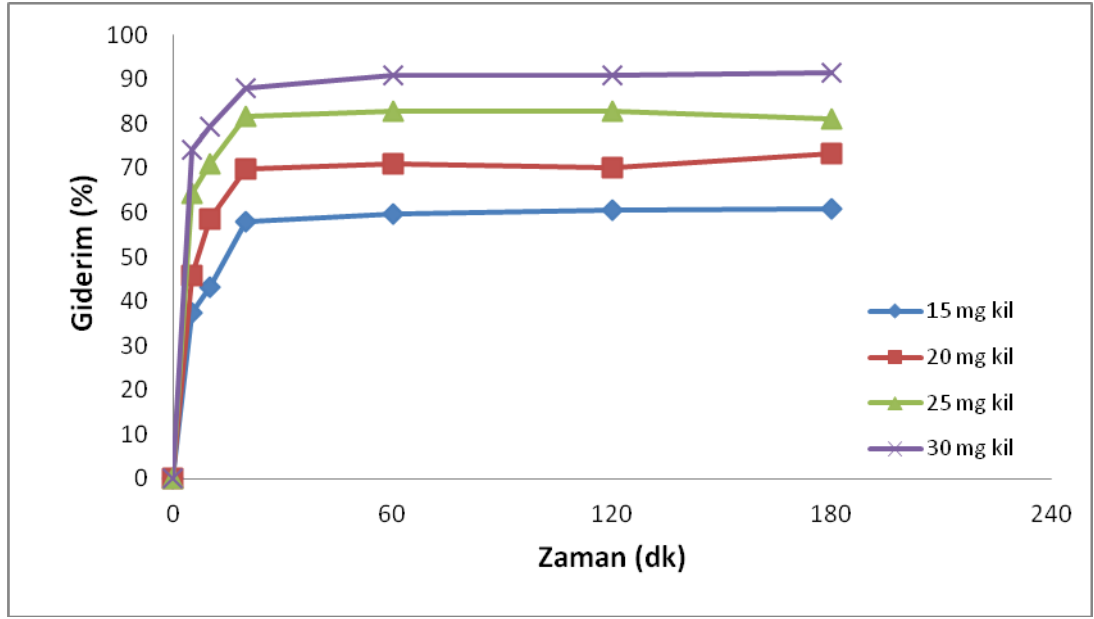
Metilen mavisi boyası giderimi deneyleri 500 mg/L konsantrasyonundaki boya çözeltisi için 15, 20, 25 ve 30 mg ham ve modifiye kil kullanılarak 0, 5, 10, 20, 60, 120 ve 180 dakika sürelerde çalışılmıştır. Boya çözeltisinin pH'ı 7'e ayarlandıktan sonra kil ilave edilerek deneysel süreç başlatılmıştır. Sulu çözeltilerden metilen mavisi boyasının giderimi için ham kil numuneleriyle yapılmış deneylere ait konsantrasyon süre-doz çalışmasını gösterir grafik Şekil 4.1'de, US+Asit Modifiye Kil numuneleriyle yapılmış konsantrasyon süre-doz çalışmasını gösterir grafik ise Şekil 4.2'de verilmiştir. Bu çalışma esnasındaki ortam şartları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Konsantrasyon Süre-doç çalışması esnasındaki ortam şartları

PARAMETRELER	METİLEN MAVİSİ
Doç	15, 20, 25, 30 mg kil
Sıcaklık (°C)	25 °C
Hız (RPM)	250
pH	7
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	500



Şekil 4.1. Ham kil kullanılarak MM gideriminde konsantrasyon süre-doç etkisi



Şekil 4.2. US+asit modifiye kil ile MM gideriminde konsantrasyon süre-doz etkisi

Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de görüldüğü üzere kil miktarındaki artış giderim verimini arttırmıştır. Ham kil ve modifiye kil ile yapılan deneylerde zaman arttıkça verimde artış gerçekleşmiş olup 60. dakikadan sonra ise belirgin bir artış gerçekleşmemiştir. Metilen Mavisi giderimi için 15 mg, 20 mg, 25 mg ve 30 mg ham kil kullanılarak 60. dakikadaki giderim verimlerinin sırasıyla %47.1, %55.0, %73.0, %82.4 oranlarında olduğu belirlenmiştir. 15 mg, 20 mg, 25 mg ve 30 mg US+Asit Modifiye Kil kullanılarak yapılan giderimde ise 60. dakikadaki giderim verimlerinin sırasıyla %59.6, %71.0, %82.9, %91.0 oranlarında olduğu tespit edilmiştir. US+asit modifiye kil kullanılarak yapılan giderimde, ham kil'e oranla giderim verimlerinde yaklaşık %12 - %25 oranlarında artış gözlenmiştir. Ham kil, MM boyasının gideriminde etkili olmuş ve kullanılan ham kil miktarındaki artış ile kil yüzeyindeki mevcut bağlanma bölgelerinin de artması nedeniyle iyonlar daha çok bölgeye bağlandığından adsorbsiyon verimini arttırmıştır. Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de görüldüğü üzere MM boyası için yapılan deneysel çalışmalar; US+asit modifiye kil'in ham kil'e oranla giderim verimlerinde artışa neden olduğunu göstermiştir.

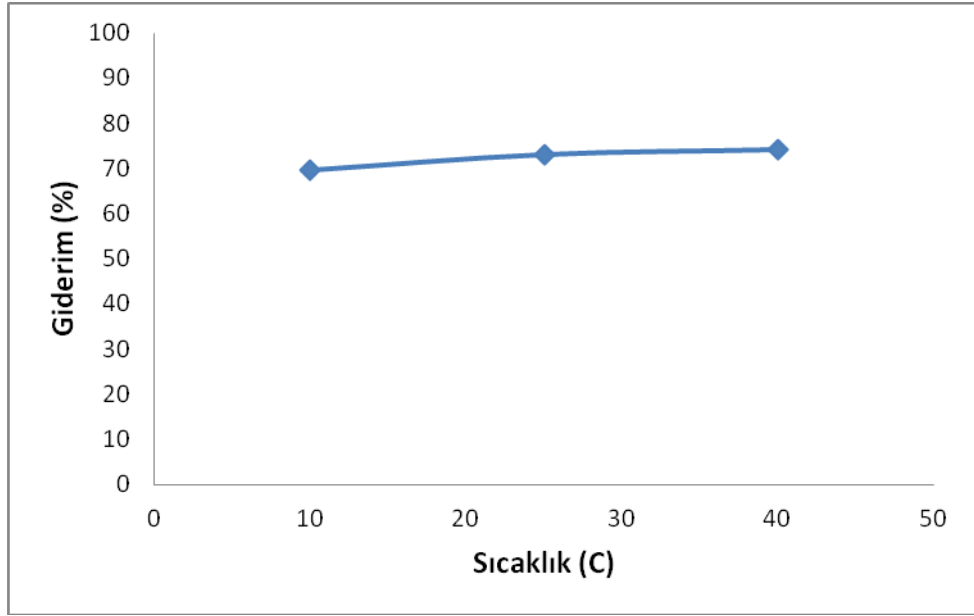
#### 4.1.2. Sıcaklığın etkisi:

Sıcaklık, adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon işlemini yöneten önemli parametrelerden biridir [134]. Bu nedenle; metilen mavisi boyasının giderimine, sıcaklığın etkisini incelemek için deneyler üç farklı sıcaklıkta (10, 25 ve 40 ° C) gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun gerçekleşeceği en etkin sıcaklık değerini bulmak için daha önce belirlenen optimum denge süresi ve dozda 10-25-40 °C sıcaklıklarda çalışma ortam koşulları Tablo 4.2.'de verilmiştir. Metilen mavisi boyasının giderimi için ham kil numuneleriyle yapılmış deneylerde, ortam sıcaklığının etkisini gösterir grafik aşağıda Şekil 4.3'de, US+Asit Modifiye Kil numuneleriyle yapılmış deneylerde ise ortam sıcaklığının etkisini gösterir grafik Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

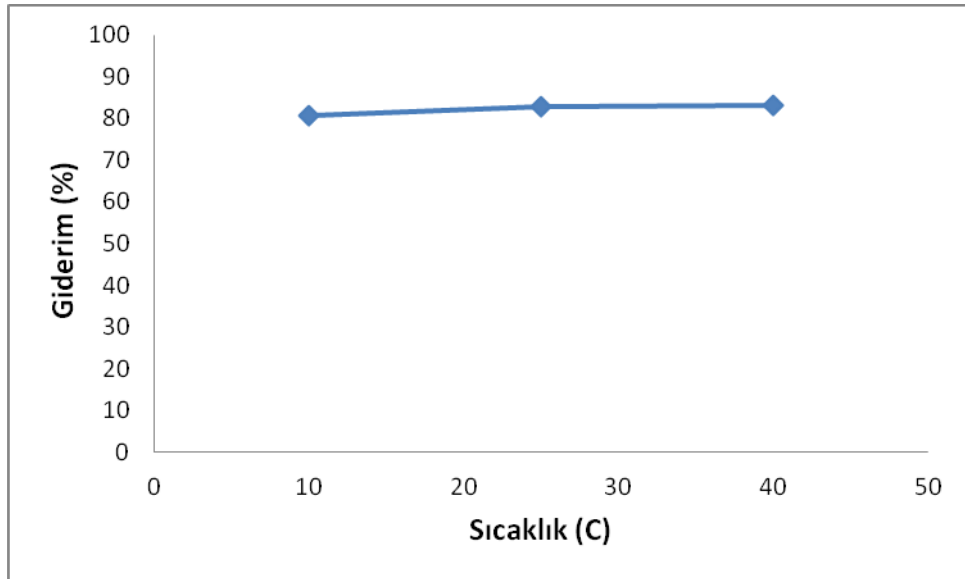
Tablo 4.2. Sıcaklık çalışması esnasındaki ortam şartları

PARAMETRELER	METİLEN MAVİSİ
Denge süresi	60 dk.
Sıcaklık (°C)	10-25-40 °C
Hız (RPM)	250
pH	7
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	500





Şekil 4.3. Ham kil kullanılarak MM gideriminde sıcaklığın verime etkisi



Şekil 4.4. US+Asit Modifiye Kil ile MM gideriminde sıcaklığın verime etkisi

Adsorplayıcı madde parametresinde olduğu gibi sıcaklıkta da, sıcaklık arttıkça verim artmaktadır. Fakat sıcaklık parametresinin kil ile boyar madde adsorpsiyonundaki etkisi süre ve doz kadar etkin değildir. Sıcaklığın artması ile artan adsorbsiyon kapasitesi, kil

yüzeyine nüfuz eden boya moleküllerinin kimyasal potansiyel artışına neden olabilir. Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'de sıcaklığa karşı verim grafiği incelendiğinde, sıcaklık arttırıldıkça adsorpsiyon veriminde beklendiği kadar yüksek bir verim artışı olmadığı görülmektedir. Bu yüzden optimum sıcaklık değerinin belirlenmesinde normal şartlara yakın olduğundan 25 °C uygun görülmüştür. Nitekim Topal ve ark. (2011)'da limon kabuğu ile yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında 25 °C ve 35 °C'de giderim verimini araştırmış, farklı sıcaklıklarda giderim veriminin birbirine yakın olduğunu ifade ederek, 25 °C'de verimin %99-99.8 olduğunu belirtmişlerdir [124]. 25 °C'de US+Asit Modifiye Kil kullanılarak yapılan MM giderim veriminin %82, ham kil ile giderim veriminin %73 oranında olduğu tespit edilmiştir. 25°C'de modifiye kil kullanımının, ham kil kullanımına göre giderim verimini yaklaşık %13 oranında arttırdığı belirlenmiştir.

#### **4.1.3. pH etkisi:**

Yapılan çalışmalar, pH'ın adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir faktör olduğunu göstermektedir [135]. Özsın ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada; pH'nın sudaki boya moleküllerinin iyonlaşma derecesini önemli derecede etkilediğini, çözelti pH'ının biyosorban malzemenin özelliklerinin yanında boya moleküllerinin özelliklerini de değiştirmesi nedeniyle adsorpsiyon işlemini etkileyen önemli parametrelerden biri olduğunu belirtmiş, çalışma sonuçlarına göre Metilen Mavisi için optimum pH değerinin 7 olduğunu ifade etmişlerdir [130].

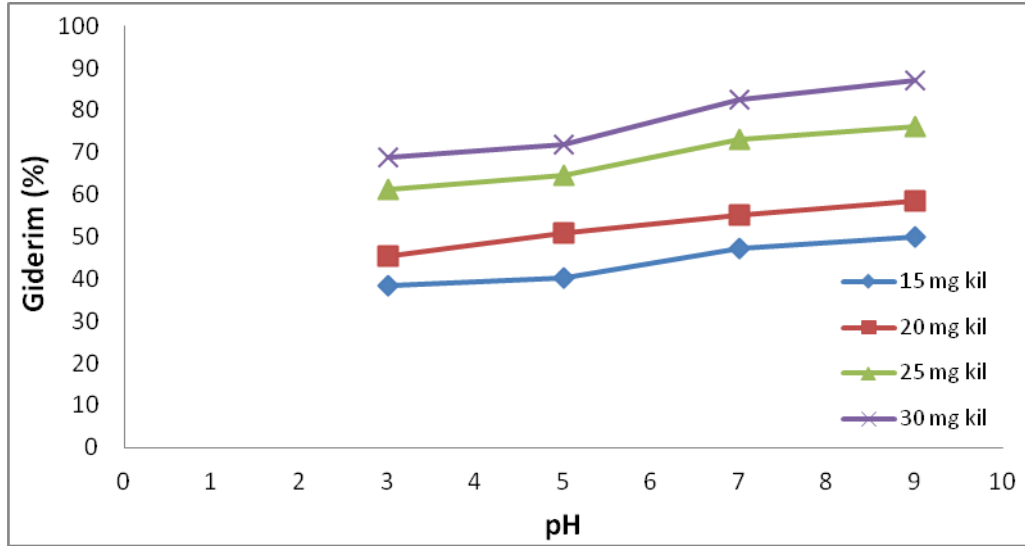
pH'ın adsorpsiyon verimi üzerinde etkisi önemli bir parametre olduğundan, yapılan bu çalışmada optimum şartlar altında pH 3-5-7-9'daki adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. 0,1 ve 1 N'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH çözeltileri ile çözelti pH'ı istenen değere ayarlanmıştır ve pH ölçümü pH metre ile yapılmıştır. Çalışma esnasındaki ortam şartları Tablo 4.3.'de verilmiştir. Sulu çözeltilerden metilen mavisi boyası giderimi için ham kil kullanılarak yapılan deneylerde pH'ın etkisini gösterir grafik aşağıda Şekil 4.5'de, US+Asit Modifiye Kil kullanılarak yapılan deneylerde pH'ın giderim verimine etkisini gösterir grafik ise Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 incelendiğinde pH arttıkça giderim veriminde bir artış gözlenmiştir. Yapılan benzer bir çalışmada da pH değerinin artması ile negatif yük

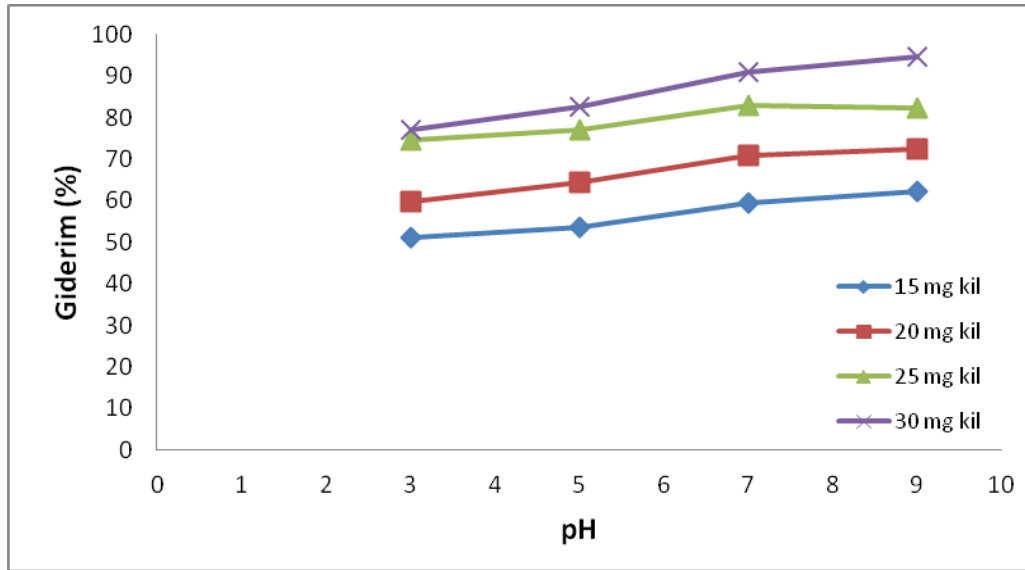
yoğunluğu ve negatif yüklü yüzeyin arttığı bunun etkisi ile de adsorpsiyon kapasitesinde artış olduğu belirtilmiştir [135]. Yine benzer bir etki, sulu bir çözeltiden bentonit üzerine bazik boya adsorpsiyonu [136] ve metil violet boyasının perlit ile adsorpsiyonu [137] için rapor edilmiştir.

Tablo 4.3. pH çalışması esnasındaki ortam şartları

PARAMETRELER	METİLEN MAVİSİ
Denge süresi	60 dk.
Sıcaklık (°C)	25 °C
Hız (RPM)	250
pH	3-5-7-9
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	500



Şekil 4.5. Ham kil kullanılarak MM gideriminde pH'ın etkisi



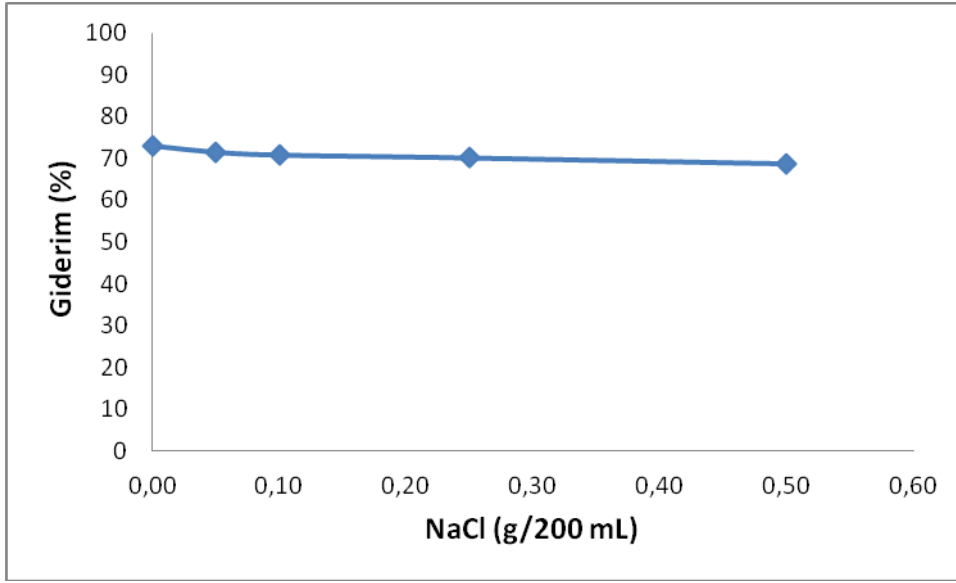
Şekil 4.6. US+Asit Modifiye Kil ile MM gideriminde pH'ın etkisi

#### 4.1.4. Tuzluluğun etkisi:

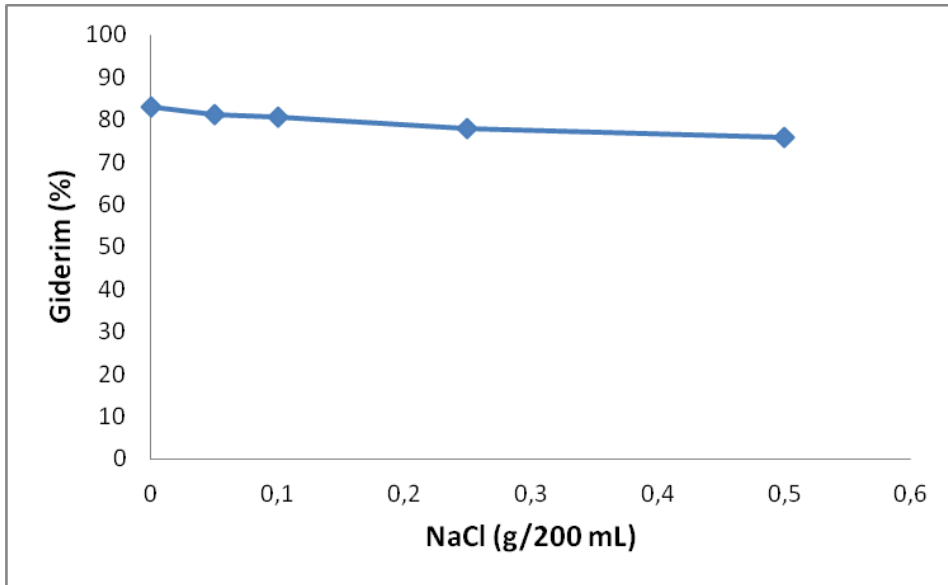
Çalışma 200 mL'lik çözeltilere 25 mg kil, 25°C'de, 250 rpm, 60 dk sürede 50 mg, 100 mg, 250 mg ve 500 mg NaCl ilavesi ile yapılmıştır. Metilen mavisi boyasının ham kil ile gideriminde tuzluluğun etkisini gösterir grafik aşağıda Şekil 4.7'de, US+Asit Modifiye kil ile MM gideriminde ise tuzluluğun etkisini gösterir grafik ise Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekil 4.7' ve Şekil 4.8' incelendiğinde tuzluluğun artması ile giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Çalışma esnasındaki ortam şartları Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Tuzluluk çalışması esnasındaki ortam şartları

PARAMETRELER	METİLEN MAVİSİ
Denge süresi	60
Sıcaklık (°C)	25 °C
Hız (RPM)	250
pH	7
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	500
NaCl ilavesi	0.05 – 0.1 – 0.25 – 0.5 gr



Şekil 4.7. Ham kil kullanılarak MM gideriminde tuzluluğun etkisi



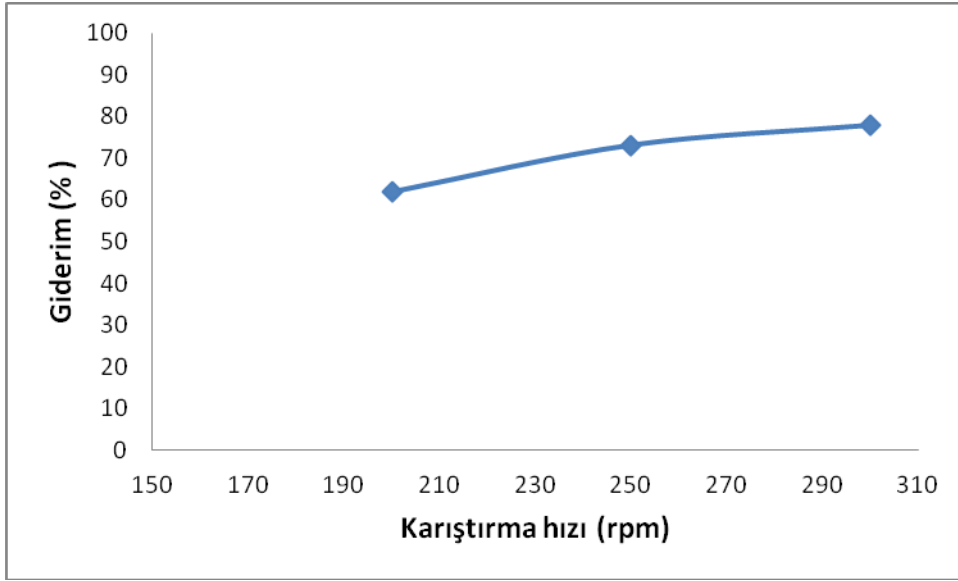
Şekil 4.8. US+Asit Modifiye Kil ile MM gideriminde tuzluluğun etkisi

#### 4.1.5. Karıştırma hızının etkisi:

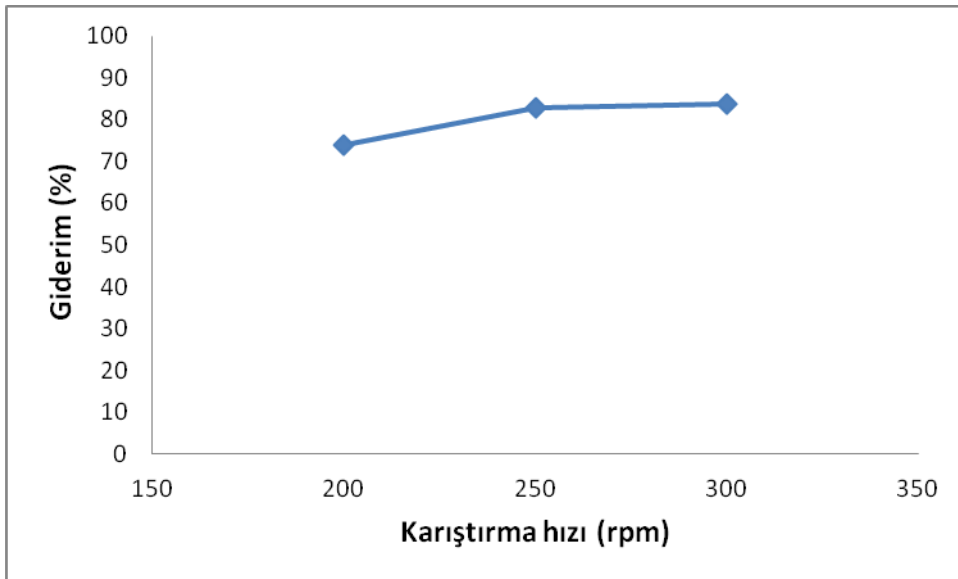
Düşük hızda; adsorbent maddenin adsorban madde ile temasında, adsorbent tabana çökerek giderim veriminin düşmesine sebep olabileceğinden bu çalışmada karıştırma hızının giderim verimine olan etkisi de araştırılmıştır. Çalışma 25 °C’de, 60 dk, 25 mg ham kil ve US+Asit Modifiye Kil ile 500 mg/L’ lik 200 ml metilen mavisi çözeltisi kullanılarak 200 rpm, 250 rpm ve 300 rpm karıştırma hızlarında yapılmıştır. Ham kil kullanılarak metilen mavisi boyasının gideriminde karıştırma hızının etkisini gösterir grafik Şekil 4.9’da, US+Asit Modifiye Kil kullanılarak metilen mavisi boyasının gideriminde ise karıştırma hızının etkisini gösterir grafik Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Çalışma sırasındaki ortam şartları Tablo 4.5.’de verilmiştir.

Tablo 4.5. Karıştırma hızının etkisi çalışması esnasındaki ortam şartları

PARAMETRELER	METİLEN MAVİSİ
Denge süresi	60
Sıcaklık (°C)	25 °C
Hız (RPM)	200-250-300
pH	7
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	500



Şekil 4.9. Ham kil kullanılarak MM giderim verimine karıştırma hızının etkisi



Şekil 4.10. US+Asit Modifiye Kil ile MM giderim verimine karıştırma hızının etkisi

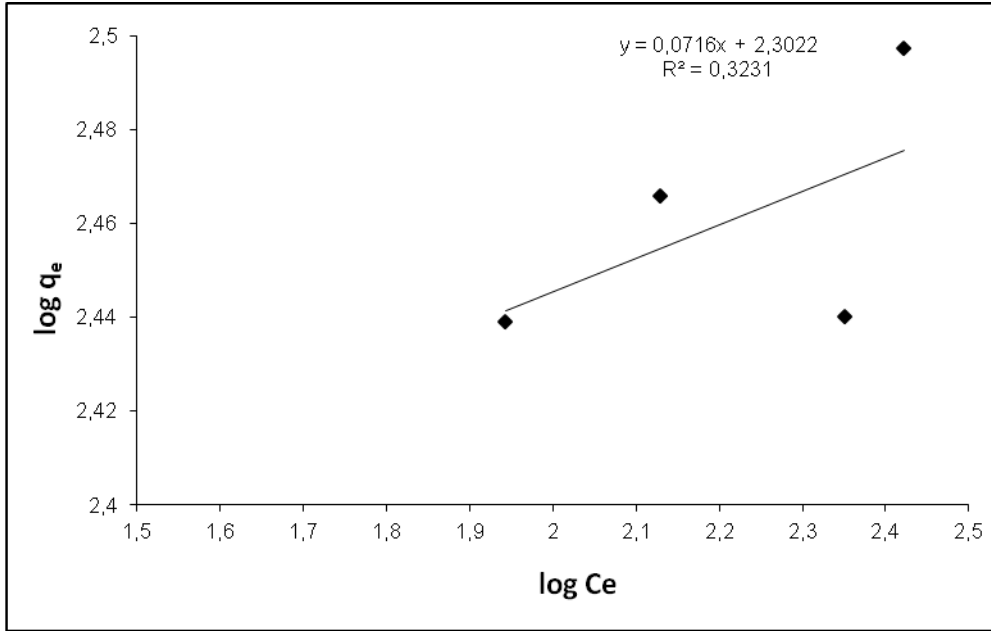
Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 incelendiğinde; gerek ham kil gerekse de US+Asit Modifiye Kil kullanılarak yapılan deneylerde, karıştırma hızının artması ile giderim veriminin arttığı, optimum hıza ulaşıldıktan sonra verimde önemli bir artış olmadığı ve uygun karıştırma hızının 250 rpm olduğu görülmektedir. Metilen Mavisi giderimi için 25 mg ham kil kullanılarak, 200 rpm, 250 rpm, 300 rpm karıştırma hızlarındaki giderim verimlerinin



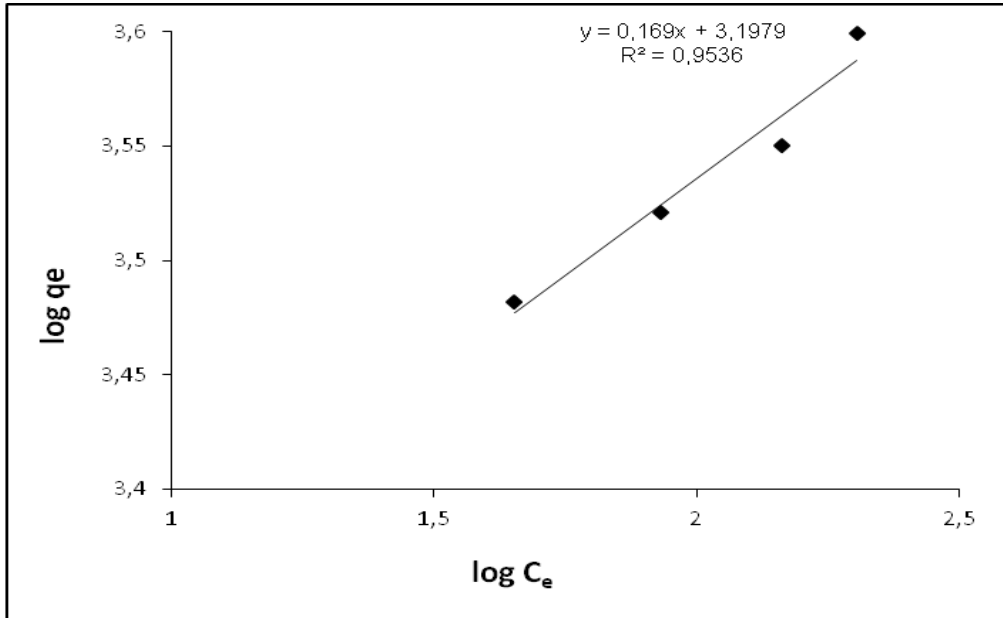
sırasıyla %61, %73, %77 oranlarında olduğu belirlenmiştir. 25 mg US+Asit Modifiye Kil kullanılarak, 200 rpm, 250 rpm, 300 rpm karıştırma hızlarındaki giderim verimlerinin ise sırasıyla %74, %82, %83 oranlarında olduğu tespit edilmiştir. Buna göre US+Asit Modifiye Kil kullanılarak yapılan giderimde, ham kil'e oranla giderim verimlerinde artış gözlenmiştir. Karıştırma hızının artması teması artırıp adsorbant yüzeyi etrafında difüzyon tabakası yoğunluğunu azaltarak giderim verimini artırmaktadır [138]. Garg ve ark.'nın, Hint Gülağacı talaşı kullanarak MB boyasının giderimi için yaptığı çalışmada da benzer sonuçlar katyonik boyalar için rapor edilmiştir [139].

#### **4.2. Adsorpsiyon izotermeleri**

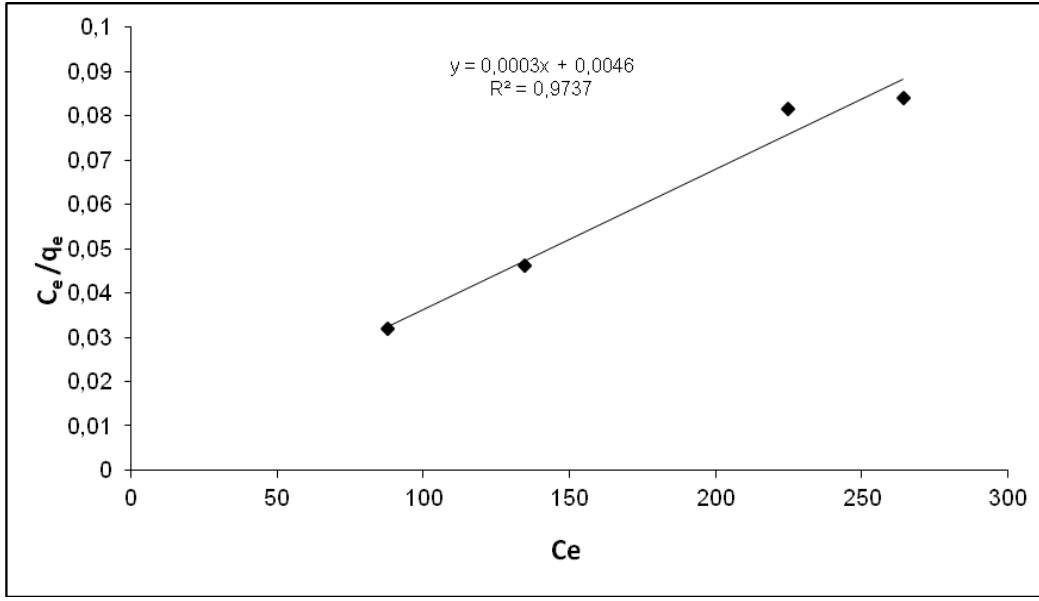
Bu çalışmada ham kil ve US+Asit Modifiye Kil uygulanan metilen mavisi boyasında deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Modellerin eşitlikleri Tablo 3.5'de verilmiştir. Deneylerden elde edilen verilere göre ham kil ve US+Asit Modifiye Kil kullanılarak metilen mavisi boyasının giderimi için Freundlich ve Langmuir İzoterm grafikleri Şekil 4.11-Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Sulu çözeltiden metilen mavisi boyası gideriminde kullanılan ham kil ( $R^2=0.9737$ ,  $Q_0=3333 \text{ mg g}^{-1}$ ) ve US+Asit Modifiye kil ( $R^2=0.9914$ ,  $Q_0=5000 \text{ mg g}^{-1}$ ) için deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uyum gösterdiği bulunmuştur. Metilen mavisi boyası için US+Asit Modifiye Kil kullanılarak yapılan deneylerde adsorpsiyon kapasitesi ham kil kullanılarak yapılan deneylere kıyasla ciddi derecede artmıştır. Farklı adsorbantların metilen mavisi için adsorpsiyon kapasitesini gösteren karşılaştırmalar Tablo 4.6'da verilmiştir. Bu çalışmada bulunan adsorpsiyon kapasitesi, literatürde bildirilen diğer adsorbantların çoğundan daha büyüktür. Böylece ultrasonik +asit modifikasyonunun adsorbent modifikasyonu için alternatif önemli bir metot olduğu belirlenmiştir.



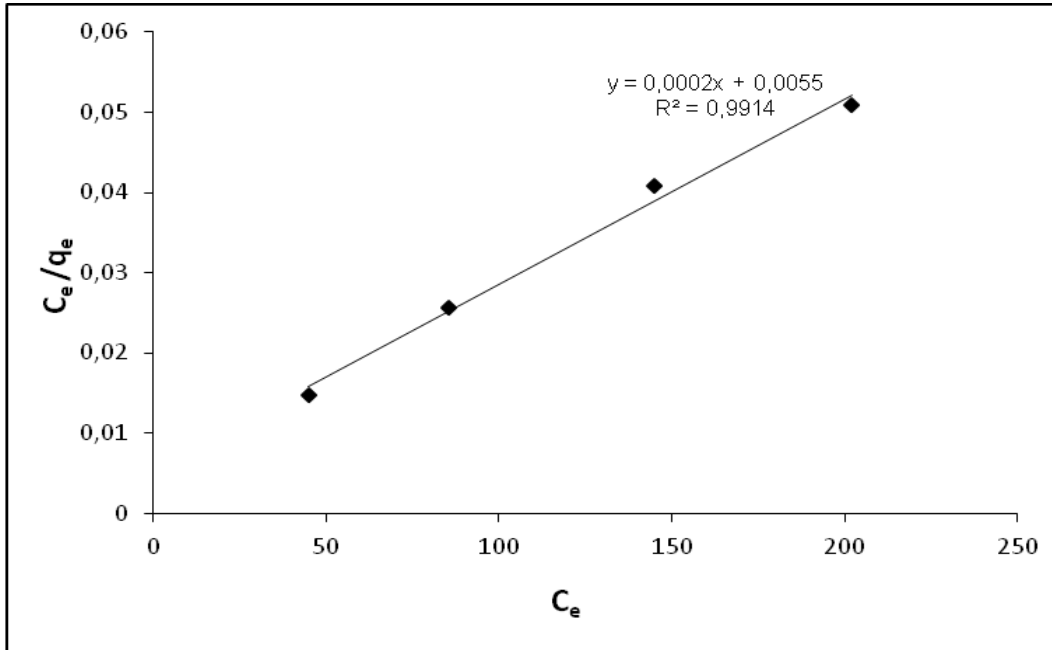
Şekil 4.11. Ham kil için MM boyasının Freundlich adsorpsiyon izotermi (25 °C, 250 rpm, pH 7)



Şekil 4.12. US+Asit Modifiye kil için MM boyasının Freundlich adsorpsiyon izotermi (25 °C, 250 rpm, pH 7)



Şekil 4.13. Ham kil için MM boyasının Langmuir adsorpsiyon izotermi (25 °C, 250 rpm, pH 7)



Şekil 4.14. US+Asit Modifiye kil için MM boyasının Langmuir adsorpsiyon izotermi (25 °C, 250 rpm, pH 7)

Tablo 4.6. Doğal materyaller için adsorpsiyon kapasiteleri

ADSORBENTLER	ADSORPSİYON KAPASİTESİ (MG/G)	KAYNAKLAR
Ham Kil	3333	Bu çalışma
Modifiye Kil	5000	Bu çalışma
Modifiye talaş	32.3	[142]
Saman karbon	472.10	[143]
Pirinç kabuğu karbon	343.50	[143]
Hindistan cevizi kabuğu	277.90	[143]
Çay yaprağı	300.05	[144]
Bambu bazlı aktif karbon	454.20	[145]
Teak ağacı kabuğu	914.59	[146]

## 5. BÖLÜM

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de endüstri kaynaklı kirlenmelerde gün geçtikçe artış gözlenmektedir. Tekstil endüstrisinden kaynaklı renkli (boyalı) atıksuların doğrudan ekosisteme deşarj edilmesi durumunda, toksik ve kanser yapıcı aromatik aminlerin oluşması nedeniyle çevre toksikolojisine sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra görüntü ve koku kirliliğine de neden olmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmesi kronik olarak ekolojik dengenin bozulmasına, akut olarak ise toprağın ve yüzey sularının kirlenmesine sebep olacağından önem arz etmektedir. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması ve bu atıksularda bulunan boyaların renk giderimi oldukça zordur. İleri arıtma tekniklerinin kullanılması da yüksek maliyetler oluşturmaktadır. Günümüzde tekstil endüstrisi kaynaklı atıksularda bulunan renkli boyar maddelerin doğaya deşarj edilmesi konusunun öneminin gittikçe artması nedeniyle, 2872 sayılı Çevre Kanunu ve yönetmeliklerde daha önceleri yer almayan renk parametresi için, 24.04.2011 tarihinde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde yapılan değişiklik ile sınır değerler getirilmiş olup ilgili sektörlere deşarj standartlarını sağlamaları için on iki aylık süre tanınmıştır. Yapılan bu çalışmada; tekstil endüstrisinde kullanılan boyalardan Metilen mavisi boyasının sulu çözeltiden, Nevşehir yöresinde bulunan kil ile adsorbsiyon süreci ile giderimi amaçlanmıştır. Ayrıca; literatürde yer almayan Ultrasonik + Asit ön işlemler ile kil'in adsorbsiyon kapasitesinin artırılabilirliği de incelenmiştir.

Sulu çözeltiden metilen mavisi boyasının giderimi için doğada bol miktarda bulunan kil; gerek ham gerekse de modifiye edilmiş (US+Asit Modifiye Kil) haliyle farklı adsorbant miktarında, temas süresinde, çözelti pH'ında, sıcaklığında, karıştırma hızında ve adsorbsiyon izotermelerinde araştırılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- Bu killer, endüstriyel ve diğer atık sulardan renk giderimi için iyi bir adsorbant olarak kullanılabilir. Deneysel çalışmalar ham kilin, metilen mavisi boyasının ( $Q_0=3333 \text{ mg g}^{-1}$ ) gideriminde alternatif adsorbant olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Yaptığımız modifikasyon ile kullanıldığında özellikle katyonik metilen mavisi boyasının giderimi için  $Q_0=3333 \text{ mg}$

$g^{-1}$ 'dan,  $5000 \text{ mg } g^{-1}$  düzeyine çıkarak diğer adsorbantlarla kıyaslandığında oldukça etkin bir adsorbant olduğunu göstermiştir. US+Asit modifikasyonu kilin adsorpsiyon kapasitesini ciddi oranda arttırmıştır.

- Metilen mavisi boyasının adsorbe miktarının; pH, karıştırma hızı, temas süresi, ve adsorban miktarı ile değiştiği bulunmuştur.
- Bu çalışmada metilen mavisi boyası gideriminde kullanılan ham kil ( $R^2=0.9737$ ,  $Q_0=3333 \text{ mg } g^{-1}$ ) ve ultrasonik + asit ile modifiye edilmiş kil ( $R^2=0.9914$ ,  $Q_0=5000 \text{ mg } g^{-1}$ ) için deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uyum gösterdiği bulunmuştur. Sonuçların Langmuir izotermine uyması homojen ve tek bir tabaka ile sınırlı adsorpsiyonu göstermektedir.
- Kullanılan adsorbantın kolay bulunabilir olması, bölgesel olarak uygulanabilir olması ve düşük maliyetli olması gibi önemli avantajları vardır.
- Adsorbant, boya arıtımını çok hızlı bir şekilde gerçekleştirmiştir. Adsorpsiyonun 60 dakika gibi kısa bir sürede dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunun sahaya uygulanabilmesi durumunda, düşük maliyette adsorbant ile renkli atık suların arıtılması ülke ekonomisine katkı sağlayacağı gibi doğal bir maddenin arıtımda kullanılması ile de ekolojik dengenin korunmasında da önemli bir rol oynayacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

1. Karişlı, H., "Atıksu Arıtma Sistemleri, Uygulamaları ve İşletilmeleri Bildiriler Kitabı" , *TMMOB Makine Mühendisleri Odası* yayın no:173, Adana, 1-13, 1994.
2. Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H., Gu, J.D., "Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process", *Chemosphere*, 57, 595-600, 2004.
3. Weng, C.H. and Pan Y.F., "Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. " *J. Hazard. Mater.*, 144, 355-362, 2007
4. Wang, S. and Lee H., "Dye adsorption on unburned carbon: kinetics and equilibrium. ", *J. Hazard. Mater. B* 126, 71-77, 2005.
5. Ozdemir, C, Oden M.K., Sahinkaya S. and Kalıpcı E., "Color removal from synthetic textile wastewater by sono-fenton process", *Clean Soil Air Water* 39, 60-67,2011.
6. Bhattacharyya, K.G. and Sharma A., " Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem", *Azadirachta indica* leaf powder. *Dyes Pigm.* 65, 51-59, 2005.
7. Hamdaoui, O., "Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick", *J. Hazard. Mater. B* 135, 264-27, 2006.
8. Weng, C.H. and Pan Y.F., "Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 274, 154-162, 2006.
9. Gupta, V.K., Mohan D. and Saini V.K., " Studies on interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral", *J. Colloid Interf. Sci.* 298, 79-86, 2006.
10. Akar, T., Demir T.A., Kıran I., Ozcan A., Ozcan A.S. and Tunalı S.J., "Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR57) dye", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 1100-1106, 2006.
11. Mohanty, K., Naidu J.T., Meikap B.C. and Biswas M.N., "Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 5165-5171, 2006.
12. Aramı, M., Limaee N.Y., Mahmoodı N.M. and Tabrızhı N.S., "Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution soy meal hull", *J. Hazard. Mater. B* 135, 171-179, 2006.

13. Papic, S., Koprivanac, N. and Bozic, A.L., "Removal of reactive dyes from wastewater using Fe (III) coagulant", *Color. Technol.* 116, 352-358, 2000.
14. Beltran-Heredia, J. and Martin, J.S., "Azo dye removal by Moringa oleifera seed extract coagulation", *Color. Technol.* 124, 310-317, 2008.
15. Ozdemir, C., Oden, M.K., Sahinkaya, S. and Güçlü, D., "The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange 127", *Color. Technol.* 127 (4) 268-273, 2011b.
16. Şahinkaya, S., "COD and color removal from synthetic textile wastewater by ultrasound assisted electro-Fenton oxidation process", *J. Ind. and Eng. Chem.* 19 (2) 601-605, 2013.
17. Alaton, I.A., Kabdasi, I., Hanbaba, D. and Kuybu, E., "Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes *J. Hazard. Mater.* 150 166-173, 2008.
18. Isık, M. and Sponza, D.T., *Separation and Purification Tech.*, 60, 64, 2008.
19. Muthukumar M. and Selvakumar N., "Decoloration of acid dye effluent with ozone: effect of pH, salt concentration and treatment time", *Color Technol.* 121, 7-12, 2006.
20. Demarchi, C.A., Debrassi A. and Rodrigues C.A., " The use of Jatobá bark for removal of cationic dye", *Color. Technol.*, 128-208, 2012. Gürses A., Yalçın M. and Dogar C., "Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables", *Waste Manage.* 22 491-499, 2002.
22. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam P., "Remediation of dyes in textile effluent. A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresour. Technol.* 77, 247-255, 2001.
23. Forgacs, E., Serhati, T. and Oros, G., "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review", *Environ. Int.* 30, 953-971, 2004.
24. Kanan, N. and Sundaram, M.M., "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons a comparative study", *Dyes and Pigm.* 51, 25-40, 2001.
25. Aksu, Z., "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review", *Process Biochem.* 40, 997-1026, 2005.



26. Gupta, V.K., Mittal, A., Jain, R., Mathur, M and Sikarwar S., "Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials- activated carbon and activated rice husks", *J. Colloid Interface Sci.* 303 80-86, 2006.
27. Gupta, V.K., Suhas, Ali I. and Saini, V.K., "Removal of rhodamine B, fast green and methylene blue from wastewater using red mud, An aluminum industry waste", *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1740-1747, 2004.
28. Gupta V.K., Jain, R. and Varshney, S., "Removal of reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk, An agricultural waste", *J. Hazard. Mater.* 142 443-448, 2007.
29. Gupta, V.K, Jain, R., Varshney, S. and Saini, V.K., "Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques ", *J. Colloid Interface Sci.* 307, 326-332, 2007.
30. Gupta, V.K., Mittal, A., Gajbe, V. and Mittal J., "Adsorption of basic fuchsin using waste materials-bottom ash and deoiled soya-as adsorbents ", *J. Colloid Interface Sci.* 319, 30-39, 2008.
31. Guru M., Venedik, D. and Murathan Selek A., "Removal of trivalent chromium from water using low cost natural diatomite ", *J. Hazard. Mater.* 160, 318-323, 2008.
32. Namasivayam, C., Radhika, R. and Suba, S., "Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pit ", *Waste Managem.* 21, 381-387, 2001.
33. Eren, Z., "Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review ", *J. of Environ. Manage.* 104, 127-141, 2012.
34. Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., Tifouti L and Petrier C., "Effects of ultrasound on adsorption-desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon ", *Ultrason. Sonochem.* 10, 109-114, 2003.
35. Breitbach, M. and Bathen, D., "Influence of ultrasound on adsorption processes ", *Ultrason. Sonochem.* 8, 277-283, 2001.
36. Li, Z., Li, X., Xi, H. and Hua, B., "Effects of ultrasound on adsorption equilibrium of phenol on polymeric adsorption resin ", *Chem. Eng. J.* 86, 375-379, 2002.
37. Nouri, L. and Hamdaoui, O., "Ultrasonication-assisted sorption of cadmium from aqueous phase by wheat bran ", *J. Phys. Chem. A* 111, 8456-8463, 2007.

38. Ji, J. B., Lu, X.H. and Xu, Z.C., "Effect of ultrasound on adsorption of Geniposide on polymeric resin ", *Ultrason. Sonochem.* 13, 463-470, 2006.
39. Schueller, B.S. and Yang, R.T., "Ultrasound enhanced adsorption and desorption of phenol on activated carbon and polymeric resin ", *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 4912-4918, 2001.
40. Juang, R.S., Lin, S.H. and Cheng, C.H., "Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound ", *Ultrason. Sonochem.* 13, 251-260, 2006.
41. Enterazi, M.H., Ghows, N. and Chamsaz, M., "Combination of ultrasound and discarded tire rubber: removal of Cr (III) from aqueous solution ", *J. Phys. Chem. A* 109, 4638-4642, 2005.
42. Qin, W., Wang, D. and Dai, Y., "Effect of ultrasound on resin adsorption dynamics of acetic acids ", *Qinghua Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* 41, 28-31, 2001.
43. Fernandes, J.P.S., Carvalho, B.S., Luchez, C.V., Politi, M.J., Brandt, C.A., "Optimization of the ultrasound-assisted synthesis of allyl 1-naphthyl ether using response surface methodology ", *Ultrason. Sonochem.* 18, 489-493, 2011.
44. Hamdaoui, O. and Naffrechoux, E., "Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound ", *Ultrason. Sonochem.* 16, 15-22, 2009.
45. Hamdaoui, O., Chiha, M. and Naffrechoux, E., " Ultrasound-assisted removal of malachite green from aqueous solution by deadpine needles ", *Ultrason. Sonochem.* 15, 799-807, 2008.
46. Sayan, E. and Esra Edacan M., "An optimization study using response surface methods on the decolorization of Reactive Blue 19 from aqueous solution by ultrasound ", *Ultrason. Sonochem.* 15, 530-538, 2008.
47. Akbal, F., "Adsorption of Basic Dyes From Aqueous Solution onto Pumice Powder ", *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 455-458, 2005.
48. Ingram, D.S., Vince-Prue, D., Gregory, P.J., "Science and The Garden The Scientific Basis of Horticultural Practice ", *Blackwell Science Ltd.*, Oxford, 2003.

49. Li, H., Sheng, G., Tepen, B.J., Johnston, C.T., Boyd, S.A., "Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes " *Soil Science Society of America Journal* 67, 122-131, 2003.
50. Kaykioğlu, G., Debik, E., "Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes (Anaerobik Arıtım Prosesleri ile Tekstil Atıksularından Renk Giderimi) ", *Sigma Mühendislik Ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2006/4, 59-68, 2006.
51. Arıcı, Y., "Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi ", *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2000.
52. Gultekin, B.C., Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü Temel Terbiye Ders Notu , 2006.
53. Özgürses, M.T., "Elektrokoagülasyon ile Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Arıtımı ", *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Kocaeli, 2003.
54. Ölmez, T., "Tekstil Endüstrisinde Reaktif Banyolarda Ozon ile Renk Giderimi ", *Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens.* İstanbul, 1999.
55. Kurtoğlu, N., Şenol, D., "Tekstil ve Ekolojiye Genel Bakış, Karsinojen ve Alerjik Etki Yapabilen Tekstil Kimyasalları ", *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 7(1), 26-31, 2004.
56. Taner, T., "Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Sürfaktantlar İle C.I. Reactive Orange 16 Etkileşimi", *Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne, 4-11, 2006.
57. Bozdoğan, A., "Atık Sulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Renginin Devrettirilen Koagülant İle Giderilmesi", *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 15-20, 1984.
58. Zollinger, H., "Color Chemistry", *VCH*, Weinheim, Germany, 496, 1991.
59. Sumathi, S., Manju, B.S., "Uptake of Reactive Textile Dyes *Aspergillus foetidus*", *Enzyme and Microbial Technology*, 27, 347-355, 2000.
60. Watanabe, M. and Ushiyama, T., " Characteristics and Effective Applications of Polymer Coagulants, Technology Exchange Dept ", Japan External Trade Organization, 2000.
61. Başer, İ., İnanıcı, Y., "Boyarmadde Kimyası", Yayın No:2, *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları*, İstanbul, 35-187, 1990.

62. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., "Remedation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, 77, 247-255, 2001.
63. Uygun, R., "Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı ", *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli, 2003.
64. Kırilaroğlu, M., "Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojisi ile Geri Kazanımı ", *Koceli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli, 2008.
65. Socha, K., "Treatment of Textile Effluents ", *Textile Month*, 12, 52-5, 1991.
66. Lin, S.H., Peng, C.F., "Treatment of textile wastewater by electrochemical method " *Water Res*; 28, 277-82, 1994.
67. Buckley, C.A., "Membrane Technology For The Treatment Of Dyehouse Effluents ", *Water Sci. And Tech.*,V.25,n.10, 1992.
68. Correia, V.M., Stephonson, T. and Judd, S.J., "Characterisation of Textile Wastewaters-A Rewiev ", *Environmental Technology*, 15, 917-929, 1994.
69. Mısırlı, T., "Kömür Madeni Atıklarından Elde Edilen Adsorbentlerle Boyar Madde ve Pestisit Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1-8, 2004.
70. Santos, A.B., Cervantes, F.J., van Lier J.B., "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology", *Bioresource Technology*, 98, 2369-2385, 2007.
71. Tunay, O., I. Kabdasli, G. Eremektar, D. Orhon., "Colour removal from textile wastewaters ", *Water Sci. Technol.*, 34 (11), 9–16. Tunay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul, 1996.
72. Göknül, H., Toröz, İ., ve Çimsit, Y., "Tekstil endüstrisi atıksularında kontrol ve kısıtlama esasları projesi ", T.C. Basbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, Aralık, 1984.
73. Şengül, F., "Endüstriyel Atıksuların Özellikleri Ve Arıtılması ", *D.E.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi*, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir, 1991.
74. Vardar, C., A. Şar., "Tekstil Atıksularının Arıtılabilirliğinin İncelenmesi ", *Lisans Tezi*, U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, 1998.

75. Asfour, H.M., Nassar, M.M., Fadal, O.A. and El-Guend, M.S., "Color Removal from Textile Effluents Using Hardwood Saw Dust as an Adsorbent, *J. Chem Technol. Biotechnol.*, 35 (A), 28-35, 1985.
76. Abo-Elela, S.I., El-Gohary, F.A., Ali, H.L. and Abdel Wahaab, "RSh. Treatability Studies Of Textile Wastewater, *Environ. Technol* ", *Letts*, 9: 101-8, 1998.
77. Demiral, N., "Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojisi ile Geri Kazanımı ", *Koceli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli, 2008.
78. Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S., "Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19 ", *Journal Of Hazardous Materials* 140 , 173–179, 2007.
79. Yavuz, Y., "Tekstil Atıksularından Boyarmaddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi ", *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir, 1998.
80. Copper, P., "Colour in Dyehouse Effluent, Technical Executive ", Courtaulds Textiles, Nottingham, 1995.
81. Legrini, O., E. Oliveros, A. M. Braun., "Photochemical processes for water treatment ", *Chem Rev.*, 93, 671-698, 1993.
82. Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W. and C.A. Tolman, "Figures of Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation technologies for Both Electric and Solar Driven Systems ", *Pure Appl. Chem.* 73, (4), 627-637, 2001.
83. Bolton, J.R., "Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc., Edmonton ", Canada. p.40, 2001.
84. Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler, *Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çev. Müh. Böl. Ders Notları Sayı No:35*, Erzurum, 1994.
85. Başbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., "Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler ", *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, S. 82-86, Kayseri, 1998.
86. Gaehr, F., Hermanuts, F. and Oppermann, W., "Ozonation-An Important Technique to Comply With New German Laws For Textile Wastewater Treatment ", *Water Science and Technology*, 30(3), 255-263, 1994.

87. Tunay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G., Orhon, D., "Colour removal from textile wastewaters ", *Water Sci. Technol.*, 34 (11), 9–16. Tunay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul, 1996.
88. Epri, "The Efficacy of Color Removal Techniques in Textile Wastewater Treatment ", *Hydroscience, Epri Projec 3329-01t*, 1996.
89. Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J. And Cocke, D. L., "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation ", *Journal of Hazardous Materials*, B114, 199-210, 2004.
90. Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R. and Cocke, D. L., "Electrocoagulation (EC)-science and applications ", *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29-41, 2001.
91. Tincher, W., Amer. Assoc. Textile Chemist and Dyers, 12, 33, 1989.
92. Erol, E., "Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı ", *Koceli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli, 2007.
93. Marmagne, O. and C. Coste., "Color Removal From Textile Plant Effluents ", *American Dyestuff Reporter*, April 1996.
94. Lin, S.H. and Chen, M.L, "Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse ", *Water Res.*,31, 868-76, 1997.
95. Abu-Ghunmi L.N., Jamrah, A.I, "Biological Treatment Of Textile Wastewater Using Sequencing Batch Reactor Technology ", *Environmental Modeling and Assessment* 11, 333-343, 2006.
96. Sen, S., Demirer, G.N., "Anaerobic Treatment Of Real Textile Wastewater With A Fluidized Bedreactor ", *Water Research*, 37, 1868-1878, 2003.
97. Robinson, McMullan, T., Marchant, G. and Nigam, P., "Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative ", *Bioresource Technology* 77, 247-255, 2001.
98. Oneill, C., Lopez, A.,Esteves, S., Hawkes, F. R., Hawkes, D.L. and Wilcox, S., "Azo Dye Degredation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent ", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 249-254, 2000.
99. Sewekow, U., "Treatment of Reactive Dye Effluents with Hydrogen Peroxide/Iron(II) Sulphate ", *Melliand Textilberichte*, 74, 153-156, 1993.

100. Arslan, I. and Balcıoğlu, I.A., "Degradation of Commercial Reactive Dyestuffs by Heterogeneous and Homogenous Advanced Oxidation Processes: a Comparative Study ", *Dyes Pigments*, 43, 95-108, 1999.
101. Yalçın, F., "Membran Proseslerle Endüstriyel Atıksularda Renk Giderimi ", *Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens.* İstanbul, 1998.
102. Machenbach, I., "Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment ", *Membrane Technology*, 96, 7- 11, 1998.
103. Brick, M., Schoeberl, B., Chamam, R., Braun, Fuchs W., "Advanced Treatment of Textile Wastewater Towards Reuse Using a Membrane Bioreactor ", *Process Biochemistry* 41, 1751-1757, 2008.
104. Rautenbach R., Linn T., Eilers L., "Treatment of Severely Contaminated Wastewater by a Combination of RO, High-Pressure RO and NF-Potential and Limits of Process ", *Journal of Membrane Science* 174, 231-241, 2000.
105. Murathan, A., "Aşağı Doğru Paralel Üç Fazlı Reaktörde izleyici Metodu Yardımıyla Radyal ve Eksenel Sıvı Dağılımı için Bir Model Geliştirme ", *Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi F.B.E*, Ankara, 1994.
106. Dönmez, R., "Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun ( II ) İyonunun Adsorbsiyonu ", *Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Manisa, 2006.
107. Şengül, F., Müezzinoğlu, A., "Çevre Kimyası", *Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Yayınları* No:228, İzmir, 125-130, 1995.
108. Canbazoğlu, M., "Dünya'da altın ve gümüş madenciliğinde kullanılan sıvı atık arıtma teknikleri", *Türkiye'de Altın Madenciliği, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı*, Ankara, 75-108, 1996.
109. Tanyolaç, A., Çelebi, S., "Endüstriyel Atıksu Arıtımı", *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası*, Ankara, 244, 245, 1992.
110. Ayar, E., "Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorbsiyon İle Giderimi", *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Isparta, 2009.
111. Sen, S., Demirer, G.N., "Anaerobic Treatment Of Real Textile Wastewater With A Fluidized Bedreactor ", *Water Research*, 37, 1868-1878, 2003.

112. Alparslan, S., "Color Removal from Textile Wastewater by Sequential Anaerobic-Aerobic Treatment System ", *Dokuz Eylül Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, İzmir, 111s, 2003.
113. Kapdan, K.I., Tekol, M., Şengün, F., "Decolorization of Simulated Textile Wastewater in an Anaerobic-Aerobic Sequential Treatment System ", *Process Biochemistry*, İzmir, 38, 1031-1037, 2003.
114. Kapdan, İ.K., Alparslan, S., "Tekstil Endüstrisi Atıksularında Anaerobik- Aerobik Ardışık Reaktör Sisteminde KOİ ve Renk Giderimi ", *I. Ulusal Çevre Kongresi*, Sivas, 2004.
115. Öztekin, R., "Color Removal from Textile Wastewater in SBR ", *Dokuz Eylül Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, İzmir, 136s, 2004.
116. Bayramoğlu, M., Kobyay, M., Can, O. T. and Sözbir, M., "Operating Cost Analysis of Electrocoagulation of Textile Dye Wastewater ", *Separation and Purification Technology*, 37, 117-125, 2004.
117. Birgül, A., "Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı ", *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Bursa, 2006.
118. Vardar, B., "Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarının Elektrokimyasal Yöntemler ile Arıtımı", *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2006.
119. Kapdan, İ.K., Öztekin, R., "The Effect of Hydraulic Residence Time and Initial COD Concentration on Color and COD Removal Performance of the Anaerobic-Aerobic SBR System ", *Journal of Hazardous Materials*, 896–901, 2006.
120. Gönülay, S. G., "Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Fotokatalitik Arıtımında Reaktör Performansının Araştırılması ", *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Gebze, 2007.
121. Eren, E., "Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtımında Rol Oynayan Zenginleştirilmiş Karışık Mikroorganizmaların Aerobik ve Anaerobik Stabilitelerinin Belirlenmesi ", *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Kahramanmaraş, 2007.



122. Başbuğ, M., "Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözeltilerden ve Tekstil Atıksuyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi", *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Isparta, 2008.
123. Tünay, O., Metin, E., Kabdaşlı, I., Ölmez, T., "Elektrokoagülasyon prosesi ile üretilen arıtma çamurlarının reaktif boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği ", *İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İTÜ dergisi* cilt 20, sayı 1, 49-56, 2010.
124. Topal, M., Işıl, E., Topal, A., Aslan, S., "Limon kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden Cu (II) giderimi ", *Erciyes Universty Journal Of The Enstitute Of Science and technology*, cilt 27, sayı 3, 2011.
125. Bozkan, H., "Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi ", *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Konya, 2012.
126. Veli, S., Arslan, A., Ongun, Z., "Adsorbsiyon yöntemi ile cam kırığı üretim atıksuyundan KOİ gideriminin incelenmesi", *Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Karaelmas fen ve mühendislik dergisi*, 2(1), 41-46, 2012.
127. Dağdelen, S., "Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent olarak Kullanımının Araştırılması ", *Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Kilis, 2012.
128. Polat, S., Kılıç, M., Pütün, A., Pütün, E., Onuncu ulusal kimya mühendisliği kongresi, Koç Üniversitesi, Eylül 2012.
129. Kılıç, M., Özsin, G., Pütün, E., Pütün, A., "Mobilya endüstrisi atığının alternatif adsorban olarak değerlendirilmesi ", Onuncu Ulusal Kimya Mühendisleri Kongresi 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul, 2012.
130. Özsin, G., Kılıç, M., Pütün, A., Pütün E., 2012. Orman atıklarının sulu çözeltilerden boyarmadde gideriminde kullanılması, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisleri Kongresi 3-6 Eylül, Koç Üniversitesi, İstanbul, 2012.
131. Selen V., Özer, D., *Fırat üniversitesi fen bilimleri dergisi*, 24 (2), 63-75, 2012.

132. Köysüren, N., Dursun, Ş., "Sucul ortamdan ağır metal iyonlarının modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğu ile giderimi", *Journal of the faculty of engineering and architecture of Gazi University*, Vol.28, Issue 2. P 427-435, 2013.
133. Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs A.J., Cottet, L. and Mello, C.A.D., "Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay", *J. of Colloid and Interface Sci.*, 332, 46-53, 2012.
134. Çelekli, F., "Reactive red 120'nin balkabağı (cucurbita moschata) kabuğu ile giderimi ", *Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Nevşehir, 2013.
135. Mingfei, Z. and Peng L., "Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by modified expanded graphite powder", *Desalination*, 249 (1), 331-336, 2009.
136. Gok, O., Ozcan, A.S., Ozcan, A., "Adsorption behavior of a textile dye of reactive blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite", *Appl. Surf. Sci.* 256, 5439–5443, 2010.
137. Dogan, M., Alkan, M., "Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite", *Chemosphere*, 50, 517–528, 2010.
138. El-sayet, G.,O., "Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber", *Desalination* 272, 225-232, 2011.
139. Garg, V.K., Amita, M., Kumar, R. and Gupta, R., "Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste", *Dyes Pigm.* 63, 243-250, 2004.
140. Weber, W. and Digiano, F., "Process Dynamics in Environmental Systems", *1st ed., John Wiley and Sons, Inc.*, New York, 1996.
141. Freundlich, H.M.F., "Over the adsorption in solution", *J. Phys. Chem.*, 57, 385–470, 1906.
142. De D.S. and Basu J.K., "Adsorption of methylene blue on to a low cost adsorbent developed from saw dust", *Ind. J. Environ. Protec.*, 19, 416-421, 1998.
143. Kannan, N., Sundaram, M., "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study", *Dyes Pigments* 51, 25–40, 2001.
144. Hameed, B.H., "Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions", *J. Hazard. Mater* 161, 753–759, 2009.

145. Hameed, B.H., Din. A.T.M., Ahmad, A.L., “Adsorption of methylene blue onto bamboo- based activated carbon: kinetics and equilibrium studies”, *J. Hazard. Mater.* 141, 819–825, 2007.
146. McKay, G., Porter J.F., Prasad, G.R, “The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials”, *Water Air Soil Pollut.*, 114, 423–438, 1999.

## ÖZGEÇMİŞ

Merve DÖRTKOL 1989 yılında Nevşehir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Nevşehir’de tamamladı. 2008 yılında kazandığı Ahi Evran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümünden 2012 yılında mezun oldu. Aynı yıl Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 2013 yılında özel bir okulda Biyoloji Öğretmeni olarak göreve başladı. 2014 yılında yüksek lisansını tamamladı.

Adres: Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
38039 – Nevşehir

e-posta : mdortkol12@nevsehir.edu.tr